

1. Gas perfecto complejo

1. Traslación

Se supone que las partículas están en una caja cuadrada de lado L . Entonces

$$z_t = \sum_{\text{estados}} e^{-\beta \epsilon_{n_x n_y n_z}}$$

con

$$\epsilon_{n_x n_y n_z} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2}{L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

donde n son enteros positivos. Entonces tenemos

$$z_t = \left(\sum_n e^{-\beta \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2}{L^2} n^2} \right)^3.$$

ya que las sumas en n_x, n_y y n_z son independientes. Es fácil ver que en cuanto T no es cero (más precisamente, en cuanto $k_B T$ es mayor que la separación entre niveles $\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2}{L^2}$), podemos sustituir la suma por la integral. Escribiendo que

$$\sum_n e^{-\alpha n^2} \simeq \int_0^\infty e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

encontramos el resultado clásico.

Conclusión: excepto en la vecindad extrema del cero absoluto, podemos hacer un cálculo clásico de la energía traslacional de un gas de moléculas.

2. Vibración

Necesitamos sumar una serie geométrica de razón $e^{-\beta \hbar \omega}$

$$z_v = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega (n + \frac{1}{2})} = \frac{e^{-\beta \hbar \omega / 2}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} = \frac{1}{2 \sinh \beta \frac{\hbar \omega}{2}} = \frac{1}{2 \sinh \frac{T_v}{2T}}$$

Esto da el límite clásico cuando $T \gg T_v$.

3. Rotación

El hamiltoniano se expresa en función del cuadrado del momento angular, cuyos valores propios son de la forma $j(j+1)\hbar^2$ y están degenerados $2j+1$ veces :

$$h_r = \frac{\hbar^2}{2I} j(j+1),$$

Por lo tanto, tenemos

$$z_r = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) e^{-\beta \frac{\hbar^2}{2I} j(j+1)}$$

Para T pequeño, basta con considerar los dos primeros términos de la suma y

$$z_r \simeq 1 + 3e^{-\beta \frac{\hbar^2}{2I}}$$

A altas temperaturas, hay que tener en cuenta todos los términos:

$$z_r \simeq \int_0^{\infty} (2j+1) e^{-\beta \frac{\hbar^2}{2I} j(j+1)} dj = \int_0^{\infty} e^{-\beta \frac{\hbar^2}{2I} x} dx = \frac{2I}{\beta \hbar^2} = \frac{T}{T_r},$$

Lo que corresponde al límite clásico.

En todos los casos, hemos recubierto el resultado clásico a altas temperaturas.

A continuación, se muestra una tabla con las temperaturas características de vibración y rotación para moléculas diatómicas simples. Por debajo de estas temperaturas el cálculo cuántico es necesario.

Moléculas	$T_v [K]$	$T_r [K]$
H ₂	6215	85,3
Cl ₂	808	0,35
N ₂	3374	2,9
O ₂	2256	2,1
CO	3103	2,8
HCl	4227	15,0

2. Un cristal cubico

1. Se trata de un problema en el que los sitios son independientes (y distinguibles). Por lo tanto, es suficiente calcular z la función de partición de un sitio y tendremos $Z = z^N$.

Tenemos

$$z = \sum_E g(E) e^{-\beta E}$$

donde $g(E)$ es la degeneración del nivel de energía E . La energía puede tomar 3 valores

E	$-\mathcal{E}p$	0	$\mathcal{E}p$
$g(E)$	1	4	1

Por lo tanto,

$$z = \sum_E g(E) e^{-\beta E} = 4 + 2 \cosh(\beta \mathcal{E}p)$$

lo que implica

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -N \frac{\partial \ln z}{\partial \beta} = -N \mathcal{E}p \frac{\sinh(\beta \mathcal{E}p)}{2 + \cosh(\beta \mathcal{E}p)}$$

Tenemos a alta temperatura

$$\frac{\langle E \rangle}{N} \simeq -\frac{1}{3} \beta (\mathcal{E}p)^2 + \frac{1}{540} \beta^5 (\mathcal{E}p)^6$$

2. En el caso semi-clásico, tenemos

$$z = \frac{1}{h^3} \int d^3x d^3p e^{\beta \mathcal{E} p_z} = \frac{V}{h^3} (2p)^2 \int_{-p}^p e^{\beta \mathcal{E} p_z} dp_z = \frac{8Vp^2}{h^3 \mathcal{E} \beta} \sinh(\beta \mathcal{E} p)$$

lo que implica

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -N \frac{\partial \ln z}{\partial \beta} = N \left(\frac{1}{\beta} - \frac{\mathcal{E} p}{\tanh(\beta \mathcal{E} p)} \right)$$

A alta temperatura, tenemos

$$\frac{\langle E \rangle}{N} \simeq -\frac{1}{3} \beta (\mathcal{E} p)^2 + \frac{1}{45} \beta^3 (\mathcal{E} p)^4$$

Veamos que los resultados coinciden solamente a muy altas temperaturas.