

Réponses aux questions des étudiants

Pascal WANG, pascal.wang.tao@ecust.edu.cn

Cours du 21 octobre 2024 (Capacité thermique des solides)

Q : Est-ce que la capacité thermique molaire $C_{V,m}$ des gaz diatomiques est la même pour un gaz composé d'un seul type d'atomes (exemple : H_2 , Cl_2 , Br_2 etc.) que pour un gaz composé de deux types d'atomes différents (exemple : HCl , HBr , $NO \dots$)?

| Molécule | T_v (K) | T_r (K) |
|-------------|-----------|-----------|
| H_2 | 6215 | 85,3 |
| D_2 | 4394 | 42,7 |
| HD | 5382 | 64 |
| Cl_2 | 808 | 0,35 |
| Br_2 | 463 | 0,12 |
| $O_2^{(*)}$ | 2256 | 2,1 |
| N_2 | 3374 | 2,9 |
| CO | 3103 | 2,8 |
| $NO^{(*)}$ | 2719 | 2,5 |
| HCl | 4227 | 15,0 |
| HBr | 3787 | 12,0 |

(Source : Diu, Physique Statistique)

R : C'est le même raisonnement dans les deux cas. Si la température est grande par rapport à la température de rotation $T \gg T_{rot}$ (noté T_r dans le tableau ci-dessus), alors il faut ajouter R à $C_{V,m}$. Si la température est grande par rapport à la température de vibration $T \gg T_{vib}$ (noté T_v dans le tableau ci-dessus), alors il faut ajouter R à $C_{V,m}$. Ensuite pour différentes espèces, les valeurs de T_{rot} et T_{vib} sont différentes. Typiquement, à température ambiante (300 K), la rotation est activée et la vibration est gelée et donc $C_{V,m} = 5R/2$ (exemples : N_2 , D_2 , H_2 , CO , HCl , HBr). Il y a quelques exceptions comme Br_2 où $T_{vib} = 463K$ et I_2 où $T_{vib} = 310K$ où la vibration commence à être activée et donc la capacité thermique se situe entre $5R/2$ et $7R/2$.

Cours du 14 octobre 2024 (Théorème d'équipartition, capacité thermique)

Q : We spent almost the whole lecture on (quadratic) degrees of freedom. Why do we care about or need to calculate (quadratic) degrees of freedom? Why calculate $\langle aq^2 \rangle$? How could a coefficient multiplied with the square of a degree of freedom come out an actual, meaningful physical quantity?

R : Degrees of freedom that are quadratic in energy are very common in physics. For example, the

expression for the kinetic energy for a particle in a gas $E_c = \frac{1}{2}m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$ contains three quadratic degrees of freedom v_x , v_y and v_z . So computing $\langle aq^2 \rangle = k_B T/2$ in an abstract way implies, by setting

$a = m/2$ and $q = v_x$ then $q = v_y$, then $q = v_z$ in succession, that $\langle E_c \rangle = \frac{3}{2}k_B T$. So multiplying

$a = m/2$ with v_x^2 , v_y^2 and v_z^2 help us compute the kinetic energy, which in turn informs us on other relevant physical quantities like the heat capacity $c_V = \partial \langle E \rangle / \partial T|_V$ etc. Another seminal example in physics is

the harmonic oscillator, whose energy is $E = \frac{1}{2}m\dot{x}^2 + \frac{1}{2}m\omega^2x^2$ and contains two quadratic degrees of freedom x and \dot{x} . By setting $a = m\omega^2/2$ and $q = x$, $\langle aq^2 \rangle$ then becomes the mean potential energy of the oscillator and the equipartition theorem tells us that in the canonical ensemble, it is equal to $k_B T/2$, which is the same as the mean of the kinetic energy (in 1 dimension), hence the term “equipartition”.

—

Q : Comment passer de l'expression $p_i = e^{-E_i/k_B T} / Z$ à la distribution des vitesses (vectorielles)

$d^3P(\vec{v}) = d^3P(v_x, v_y, v_z) = C \cdot e^{-mv^2/2k_B T} dv_x dv_y dv_z$ d'un gaz parfait classique ? (From $p_i = e^{-E_i/k_B T} / Z$,

how do you deduce the following probability $d^3P(\vec{v}) = d^3P(v_x, v_y, v_z) = C \cdot e^{-mv^2/2k_B T} dv_x dv_y dv_z$ for a classical ideal gas?)

R : L'expression $p_i = e^{-E_i/k_B T} / Z$ est utilisée pour des niveaux d'énergie discrets. Pour des niveaux d'énergie continus comme l'énergie cinétique d'une particule d'un gaz parfait $E = E_c = \frac{1}{2}m\vec{v}^2$, il faut adapter cette expression en considérant l'espace des phases (phase space), c'est-à-dire l'espace des degrés de liberté (space spanned by the degrees of freedom), qui est aussi l'espace des micro-états (space constituted by the microstates). Ici, les degrés de liberté sont (v_x, v_y, v_z) donc l'espace des phases est à 3 dimensions

(équivalent à \mathbb{R}^3). Les propriétés de l'ensemble canonique se traduisent par : la probabilité $p(\vec{v} \in [v_x, v_x + dv_x] \times [v_y, v_y + dv_y] \times [v_z, v_z + dv_z])$ qui est la probabilité de l'événement “le vecteur vitesse \vec{v} appartient au cube de micro-états centré en (v_x, v_y, v_z) et de taille $dv_x \cdot dv_y \cdot dv_z$ ” est proportionnelle au facteur de Boltzmann. Cette probabilité s'écrit

$$p(\vec{v} \in [v_x, v_x + dv_x] \times [v_y, v_y + dv_y] \times [v_z, v_z + dv_z]) = \frac{e^{-mv^2/2k_B T}}{Z} dv_x dv_y dv_z$$

avec Z la fonction de partition (en fait la constante C est l'inverse de la fonction de partition $C = 1/Z$).

Autrement dit, les résultats dans l'ensemble canonique impliquent que $\frac{e^{-mv^2/2k_B T}}{Z}$ est la densité de probabilité dans l'espace des micro-états (v_x, v_y, v_z) .

Ensuite, dans un second temps, pour trouver la densité de probabilité en énergie $f(E)$ telle que la probabilité que l'énergie du système se trouve dans $[E, E + dE]$ soit égale à

$p(\text{Energie} \in [E, E + dE]) = f(E)dE$, il faut trouver la densité d'état $\rho(E)$ et alors

$f(E) = \rho(E) \cdot e^{-E/k_B T} / Z$. Pour un exemple de calcul de $\rho(E)$, voir le TD1 et son corrigé (année 2022) où l'espace des micro-états est constitué du vecteur d'onde (k_x, k_y, k_z) et le lien entre dE et dk permet de calculer $\rho(E)$.

TD2 - Modern physics - 12 octobre 2024

Q: Pourquoi $e^{-\beta\mu_B B_z} + e^{+\beta\mu_B B_z} = 2\cosh(\beta\mu_B B_z)$?

R: Le cosinus hyperbolique (hyperbolic cosine) est défini par $ch(x) = \cosh(x) = (e^x + e^{-x})/2$.

—
Q : Nombre quantique azimutal ℓ ?

R : Pour une orbitale s, $\ell=0$. Pour une orbitale p, $\ell=1$. Pour une orbitale d, $\ell=2$. A une couche de nombre quantique principal n est associée des nombres quantiques azimutaux qui vont de $\ell=0$ à $\ell=n-1$.

—
Q : Pourquoi le champ magnétique \vec{B} dépend de la température?

R : Dans le TD, le champ magnétique est indépendant de la température, il est fixé séparément. On examine les limites haute/basse température et champ fort/champ faible. Comme la fonction de partition ne dépend que du seul paramètre sans dimension $x = \mu_B B / k_B T$, diminuer la température T a un effet équivalent sur le système à faire augmenter B et vice-versa.

—
Q : Pourquoi une entropie nulle $S = 0$ implique des spins alignés avec \vec{B} ?

R : De manière générale, une entropie nulle signifie une information complète sur le système : le système est dans un certain état avec probabilité 1. Ici, cet état correspond à celui qui minimise l'énergie du système, c'est-à-dire lorsque les spins sont alignés avec le champ magnétique \vec{B} (ce qui minimise $E = - \vec{\mu} \cdot \vec{B}$ avec $\vec{\mu}$ le moment magnétique). Lorsqu'au contraire, la température est plus élevée, l'agitation thermique fait que le système peut prendre d'autres états que celui qui minimise l'énergie.

—
Q : Comment distinguer les ensembles (statistiques)?

R : Il faut regarder quels paramètres sont fixés : par exemple si E, V, N sont fixés, cela correspond à l'ensemble microcanonique. Si T, V, N , sont fixés, cela correspond à l'ensemble canonique.

—
Q : Dans l'exercice 1, pourquoi $Z_N = Z_1^N$?

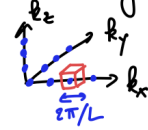
R : Les atomes d'argents sont indépendants donc on peut factoriser la fonction de partition comme $Z_N = \prod_{i=1}^N Z_i$. Comme ils sont aussi identiques, $\forall i, Z_i = Z_1$ donc $Z_N = Z_1^N$.

—
Q : Comment obtenir la densité d'état ρ à partir du TD1?

R : Voici les grandes étapes pour arriver à la densité d'états

Vous pouvez aussi voir le fichier - TD1 Corrigé.pdf dans le dossier "2021-1学期课件" pour un raisonnement plus détaillé.

Pour le gaz parfait dans une boîte de taille $L \times L \times L$, l'énergie cinétique quantifiée d'une particule s'écrit



$$E = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m}, \quad \text{avec } \vec{k} = \left(m_x \frac{2\pi}{L}, m_y \frac{2\pi}{L}, m_z \frac{2\pi}{L} \right) \text{ et } m_x, m_y, m_z \in \mathbb{Z} \text{ des entiers}$$

donc dans l'espace des vecteurs d'onde \vec{k} , un mode occupe un volume $\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$

et donc la densité d'états $g(\vec{k})$ dans l'espace \vec{k} est $dN = g(\vec{k}) d^3\vec{k} = \frac{1}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} d^3\vec{k} = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 d^3\vec{k}$

on déduit $\rho(E)$ en changeant de variable de \vec{k} vers $k = |\vec{k}|$ puis vers l'énergie E

$$dN = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 d^3\vec{k} = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 4\pi k^2 dk = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 4\pi \frac{2mE}{\hbar^2} \frac{1}{\hbar} \sqrt{\frac{m}{2E}} dE = \underbrace{\frac{L^3}{\pi^2 \sqrt{2} \hbar^3} m^{3/2} \sqrt{E}}_{\rho(E) \text{ densité d'états}} dE$$

\uparrow $\text{coordonnées sphériques, } k = |\vec{k}|$ $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, dE = \frac{\hbar^2 k}{m} dk = \frac{\hbar^2}{m} \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} dk = \hbar \sqrt{\frac{2E}{m}} dk$