

# "Physique Quantique et Statistique"

## PH1100

Le 1<sup>er</sup> juin 2015.

**Durée : 3h00** Contrôle **Sans** documents.

On pourra trouver utile la présence d'un **formulaire** en fin d'énoncé.

**Toutes les réponses devront être justifiées et rédigées avec soin.**

Les applications numériques ne sont **pas** facultatives.

Les calculatrices étant inutiles, elles ne sont pas autorisées.

Répondre sur les feuilles en dessous de chaque question.

Utiliser le verso si nécessaire (le signaler clairement).

Nom et prénom : **CORRECTION :** \_\_\_\_\_

Pas de demi-points. Mettre une trace de passage partout. Rayer les espaces blancs.

## 1 Questions de cours et d'ordres de grandeurs

1. Soit un système fermé de  $N = 10^{14}$  particules identiques ponctuelles, en échange avec un thermostat. Quel est l'ensemble représentatif adapté à son traitement par la physique statistique ?

Solution (1 pt)

Température fixée, nombre de particules fixé : ensemble canonique

2. Montrer que le choix de l'origine des énergies ne change rien à la probabilité d'occurrence d'un micro-état.

Solution (2 pt)

En décalant toutes les énergies d'une même valeur  $E_s \rightarrow E_s + \varepsilon$ , on trouve :

$$p_s = \frac{e^{-\beta(E_s + \varepsilon)}}{Z} \quad (1 \text{ pt})$$

avec

$$Z = \sum_{\text{états } s} e^{-\beta(E_s + \varepsilon)}$$

La fonction de partition change donc d'un facteur  $e^{-\beta\varepsilon}$  mais ce terme s'élimine pour les probabilités (1 pt)

3. Si le volume du récipient est  $V = 10^{-7}$  litre et que les particules sont supposées ne pas interagir, à quelle condition sur la température peut-on se passer d'un traitement quantique ? On considérera deux cas : un gaz de protons et un gaz d'électrons

Solution (4 pt)

La densité est  $n = 10^{14}/10^{-10} = 10^{24} \text{ m}^{-3}$  La distance moyenne entre particules est alors  $d \approx 10^{-8} \text{ m}$ . (1 pt) La longueur d'onde de de Broglie est de l'ordre de

$$\lambda_{dB} \approx h/\sqrt{2mk_B T}$$

$$d \gg \lambda_{dB} \text{ (1 pt)}$$

$$mT \gg 10^{-28} \text{ kg.K}$$

Pour les électrons  $m \approx 10^{-30} \text{ kg}$ , il faut  $T \gg 100 \text{ K}$ . (1 pt) Pour les protons qui sont 1000 fois plus lourds, la température est mille fois plus faible  $T \gg 0.1 \text{ K}$ . (1 pt)

## 2 Opto-mécanique quantique en cavité

Le but de ce problème est d'étudier le couplage optomécanique, c'est-à-dire l'interaction entre lumière et mouvement *via* la pression de radiation. En effet, la nature corpusculaire de la lumière fait qu'elle peut exercer une pression sur les objets.

Nous nous intéressons séparément aux propriétés optiques et mécaniques de notre système avant de coupler les deux dans une troisième partie.

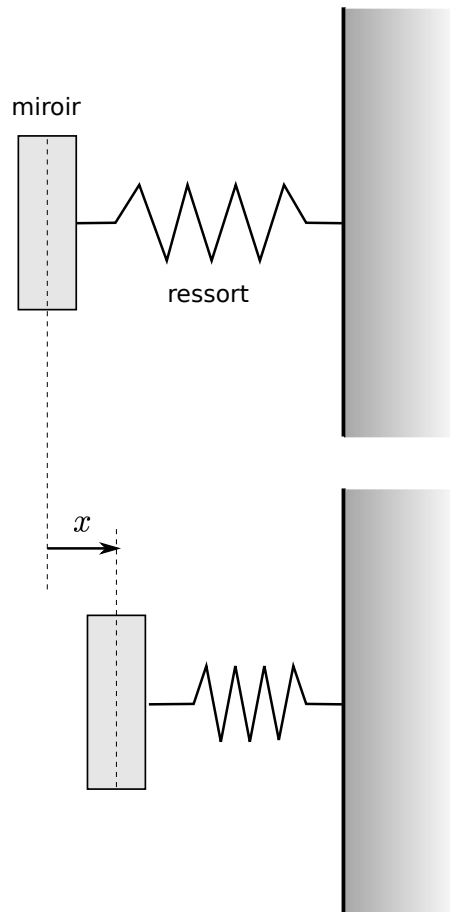
Tous les paramètres donnés dans ce problème sont accessibles avec les techniques expérimentales actuelles. En 2010, l'expérience décrite ici a permis l'observation d'un objet macroscopique dans son état quantique fondamental.

### Nota bene

- les opérateurs  $\hat{b}$  et  $\hat{b}^\dagger$  et la pulsation  $\Omega$  sont relatifs aux **phoNons**,
- les opérateurs  $\hat{a}$  et  $\hat{a}^\dagger$  et les pulsations  $\omega_0$  et  $\omega$  sont relatifs aux **phoTons**.

### 2.1 Aspect mécanique : les phonons.

1. On considère un miroir de masse  $m = 10^{-13}$  kg (100 picogrammes) relié à un point fixe par un ressort de masse négligeable et de raideur  $k = 10$  N.m<sup>-1</sup>. Le miroir est astreint à se déplacer selon l'axe  $x$ , de telle sorte que le poids est négligeable dans les équations du mouvement. On note  $x$  le déplacement du miroir par rapport à sa position d'équilibre.



Écrire l'énergie totale  $E_{\text{tot.}}$  du miroir dans l'approche classique de l'oscillateur harmonique, en fonction des paramètres énoncés ci-dessus.

### Solution (1 pt)

$$E_{\text{tot.}} = \frac{1}{2}m(\dot{x})^2 + \frac{1}{2}kx^2.$$

2. À l'équilibre avec un thermostat de température  $T$ , en appliquant le principe d'équipartition, quelle est l'énergie classique moyenne  $\langle E_{\text{tot.}} \rangle$  du miroir ?

Solution (2 pt)

L'énergie totale comprenant deux termes quadratiques (1 pt) :

$$\langle E_{\text{tot.}} \rangle = k_B T. \text{ (1 pt)}$$

3. L'agitation thermique met en mouvement le miroir de telle sorte qu'il oscille autour de sa position d'équilibre selon la loi harmonique suivante :  $x = X \cos(\Omega t)$ . L'amplitude de déplacement ne dépend que de la température et des caractéristiques mécaniques du miroir et du ressort. On la prendra égale à  $10^{-14}$  m, pour l'instant.  
Calculer la longueur d'onde de de Broglie du système et justifier qu'un traitement quantique du système est nécessaire.

Solution (3 pt)

Pour cela, on calcule la longueur d'onde de de Broglie :  $\lambda_{d.B.} = \frac{h}{p} = \frac{h}{m\dot{x}}$ . (1 pt)

D'après les équations du mouvement, on trouve que l'amplitude de  $\dot{x} = X \times \Omega = 10^{-7} \text{ m.s}^{-1}$ , soit  $\lambda_{d.B.} \sim 6 \times 10^{-14} \text{ m}$  (1 pt). La longueur d'onde de de Broglie étant largement comparable à l'échelle des déplacements que l'on considère ( $\sim 10^{-15} \text{ m}$ ), un traitement quantique s'impose (1 pt).

4. On note  $\hat{b}$  et  $\hat{b}^\dagger$  les opérateurs d'annihilation et de création de phonons (*quanta* de l'énergie de vibration mécanique à la fréquence  $\Omega$  et  $n_{\text{phonons}}$  les valeurs propres de l'opérateur  $\hat{b}^\dagger \hat{b}$ . Écrire le Hamiltonien  $\hat{H}_{\text{O.H.}}$  et les énergies propres  $E_{\text{O.H.}}$  de l'oscillateur harmonique en fonction de ces grandeurs.

Solution (3 pt)

$$\hat{H}_{\text{O.H.}} = \left( \hat{b}^\dagger \hat{b} + 1/2 \right) \hbar \Omega \text{ (1 pt)} \text{ et } E_{\text{O.H.}} = (n_{\text{phonons}} + 1/2) \hbar \Omega \text{ (1 pt)}$$

avec  $n_{\text{phonons}} \in \mathbb{N}$  (1 pt)

5. Les phonons étant des bosons, déterminer le nombre  $n_{\text{phonons}}$  de phonons ayant une énergie  $\hbar \Omega$  lorsque le système est à l'équilibre avec un thermostat de température  $T$ . Préciser les valeurs que prend  $n_{\text{phonons}}$  dans les deux cas asymptotiques  $k_B T \gg \hbar \Omega$  et  $k_B T \ll \hbar \Omega$ . On veillera à ce que les expressions obtenues fassent bien apparaître une dépendance en température.

Solution (3 pt)

$$n_{\text{phonons}} = \frac{1}{e^{\hbar \Omega / k_B T} - 1} \text{ (1 pt)}.$$

Si  $k_B T \gg \hbar \Omega$  alors  $n_{\text{phonons}} = k_B T / \hbar \Omega$  (1 pt).

Si  $k_B T \ll \hbar \Omega$  alors  $n_{\text{phonons}} \rightarrow e^{-\hbar \Omega / k_B T}$  (1 pt).

6. En déduire l'énergie du système dans ces deux cas extrêmes et commenter. Définir une température  $T_Q$  critique, en dessous de laquelle le comportement du système quitte le régime classique et la calculer pour le miroir considéré.

Solution (4 pt)

On a alors :

Si  $k_B T \gg \hbar\Omega$  alors  $E = k_B T$ , on retrouve l'énergie classique (1 pt) .

Si  $k_B T \ll \hbar\Omega$  alors  $E = \hbar\Omega/2$ , même en l'absence de phonons, l'énergie est non nulle (1 pt) .

On peut définir  $T_Q$  telle que :  $k_B T_Q = \hbar\Omega$ , c'est-à-dire la température à partir de laquelle l'agitation thermique devient négligeable par rapport au quantum de vibration (1 pt) .

Pour notre miroir, on trouve  $T_Q \sim 100 \mu\text{K}$  (1 pt)

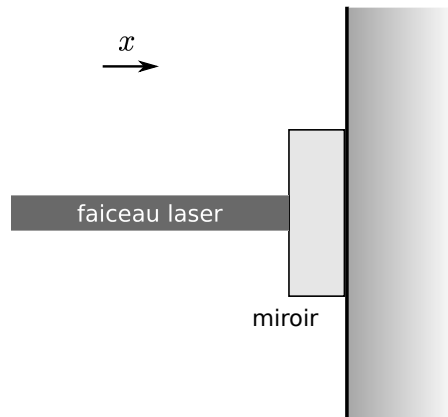
7. En utilisant  $\hat{b}^\dagger$  et  $\hat{b}$ , calculer l'écart type du déplacement, que l'on notera  $x_{ZPM}$  (pour *zero point motion*), lorsque  $n_{\text{phonons}} = 0$ . L'estimer et justifier les approximations précédentes.

Solution (4 pt)

On a  $\hat{x} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\Omega}} (b^\dagger + b)$  (1 pt) , d'où l'on trouve :

$\langle 0 | \hat{x}_{\text{miroir}} | 0 \rangle = 0$  (1 pt) et  $\langle 0 | \hat{x}_{\text{miroir}}^2 | 0 \rangle = \frac{\hbar}{2m\Omega}$ , on en déduit finalement :  $x_{ZPM} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\Omega}}$  (1 pt)  $\sim 7 \times 10^{-15} \text{ m}$  (1 pt)

## 2.2 Aspect optique : les photons.



8. On s'intéresse maintenant uniquement à l'action du faisceau lumineux sur le miroir, en supposant (temporairement) ce dernier fixe. On considère un faisceau laser de puissance  $P_{\text{laser}} = 1 \mu\text{W}$  émettant des photons de pulsation  $\omega_0$ . On suppose que sur un intervalle de temps  $\Delta t$  suffisamment grand pour négliger la statistique d'émission des photons, il émet un nombre constant de photons  $\Delta n_{\text{photons}}$ .

Le faisceau laser ayant une ouverture angulaire très faible, on considère que tous les photons émis ont leurs vecteurs d'onde orientés dans la même direction  $+x$ . Donner la quantité de mouvement  $p_{\text{incident}}$  et l'énergie  $E_{\text{laser}}$  portées par  $n_{\text{photons}}$  en fonction de  $\omega_0$  et de  $c$ , la vitesse de la lumière. Dédurre de cette dernière une expression littérale de la puissance  $P_{\text{laser}}$  du laser.

Solution (3 pt)

On a  $p_{\text{incident}} = n_{\text{photons}} \hbar k = n_{\text{photons}} \hbar \omega_0 / c$ . (1 pt)

On a également  $E_{\text{laser}} = n_{\text{photons}} \hbar \omega_0$  (1 pt) , d'où l'on déduit  $P_{\text{laser}} = \frac{\Delta n_{\text{photons}}}{\Delta t} \hbar \omega_0$  (1 pt) .

9. Calculer la variation de quantité de mouvement des photons lorsqu'ils sont réfléchis par le miroir. En appliquant la deuxième loi de Newton, calculer le module de la force  $F_{\text{rad.}}$  exercée par le faisceau laser sur le miroir en fonction de la puissance  $P_{\text{laser}}$ , de pulsation  $\omega_0$  et de  $c$  et l'estimer numériquement.

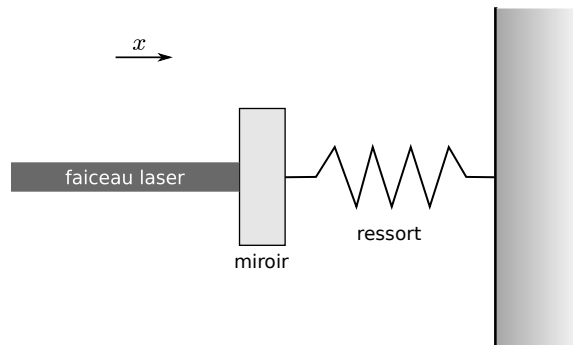
Solution (3 pt)

On a  $F_{\text{rad.}} = |\frac{\Delta \vec{p}_{\text{tot.}}}{\Delta t}|$ , où,  $p_{\text{tot.}}$  est la quantité de mouvement totale du faisceau lumineux. Pour le faisceau incident, on a  $\vec{p}_{\text{incident}} = n_{\text{photons}} h \vec{k}$ , soit, et, le miroir étant fixe, par conservation de la quantité de mouvement :  $\vec{p}_{\text{réfléchi}} = -n_{\text{photons}} h \vec{k}$ . Soit  $\Delta \vec{p}_{\text{tot.}} = 2h \vec{k} \Delta n_{\text{photons}}$  (1 pt, on acceptera  $2h \vec{k}$  par photon.) .

Au final,  $F_{\text{rad.}} = \langle \frac{\Delta p_{\text{tot.}}}{\Delta t} \rangle = \frac{2h k \Delta n_{\text{photons}}}{\Delta t} = \frac{2h \omega / c \Delta N_{\text{photons}}}{\Delta t} = \frac{2}{c} P_{\text{laser}}$  (1 pt) .

On trouve  $F_{\text{rad.}} \sim 7 \times 10^{-15} \text{ N}$  (1 pt) .

10. Considérons maintenant le cas d'un miroir, maintenu en position d'équilibre par un ressort comme dans la partie précédente, et éclairé par le laser tel qu'étudié dans cette partie. Montrer que la pression de radiation est négligeable.

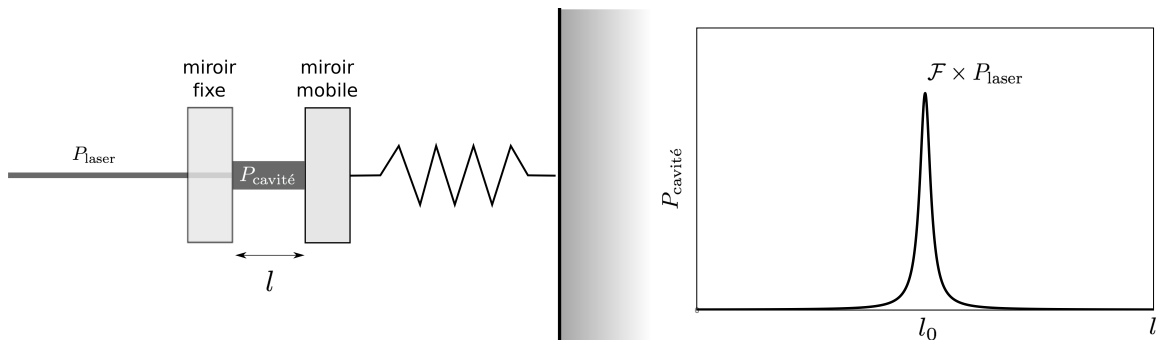


Solution (1 pt)

La force de rappel a pour amplitude  $F = k \times \bar{x} = 10^{-13} \text{ N}$ . Dans le bilan des forces, la pression de radiation est donc négligeable.

### 2.3 Couplage optomécanique en cavité.

Afin d'obtenir un effet appréciable de la pression de radiation, on forme une cavité Fabry-Pérot, en positionnant un second miroir, fixe, à une distance  $l$  **de la position d'équilibre du miroir mobile**. On considère que ce miroir transmet très légèrement la lumière, de façon à remplir la cavité avec le faisceau laser. Le système est représenté sur la figure ci-dessous à gauche :



11. Calculer la longueur minimale  $l_0$  de la cavité pour qu'elle accepte les modes du laser précédent, de pulsation  $\omega_0$ .

Solution (3 pt)

La nullité du champ électrique au niveau des miroirs impose la quantification de la longueur d'onde, telle que  $\lambda = 2l_0/n$  (1 pt) avec  $n \in \mathbf{N}^*$  (1 pt). De telle sorte que  $l_0 = \pi c/\omega_0$  (1 pt).

Lorsque  $l = l_0$ , la cavité est dite à résonance (ou accordée), elle amplifie le signal incident par un facteur  $\mathcal{F}$ , appelé *finesse*, tel que  $P_{\text{cavité}} = \mathcal{F} \times P_{\text{laser}}$ .

Autour de cette résonance, si la longueur de la cavité varie, la puissance intra-cavité va diminuer en suivant une loi lorentzienne, représentée à droite sur la figure précédente.

Pour une valeur de finesse assez grande (on peut prendre  $\mathcal{F} = 1000$ ), l'effet de la pression de radiation dans la cavité devient alors plus grand que la force de rappel et le miroir est poussé vers la droite. Cependant, ce déplacement désaccorde la cavité, puisqu'alors  $l > l_0$ . La puissance à l'intérieur de la cavité va alors diminuer, ce qui diminuera la pression de radiation, jusqu'au moment où cette dernière redeviendra négligeable devant la force de rappel qui ramènera alors le miroir dans la position d'équilibre où  $l = l_0$ . Alors la pression de radiation redeviendra prépondérante et ainsi de suite. On a donc un couplage entre la lumière et le mouvement. C'est ce que nous allons modéliser par la suite.

12. Lorsque la pression de radiation pousse le miroir mobile, il s'écarte de sa position d'équilibre  $x = 0$  et la longueur  $l$  de la cavité augmente. La cavité n'est alors plus résonante pour la pulsation  $\omega_0$ . À l'aide d'un développement de Taylor, donner l'expression de la pulsation de résonance  $\omega$ , lorsque le miroir s'est écarté d'une distance  $x$  de sa position d'équilibre.

Solution (1 pt)

$$\omega = \omega_0 + (l - l_0) \frac{d\omega}{dl} \Big|_{l=l_0} = \omega_0 + x \frac{d\omega}{dl} \Big|_{l=l_0}.$$

13. Dans la suite, on notera  $G_0 = -\frac{d\omega}{dl} \Big|_{l=l_0} = \frac{\omega_0}{l_0}$ .

La fréquence de résonance exprimée ci-dessus étant une fonction du déplacement du miroir, donc de l'opérateur  $\hat{x}$ , il s'agit alors d'une observable dont les valeurs moyennes dépendent de l'état quantique. On note cette observable  $\hat{\omega}$ . Exprimer  $\hat{\omega}$  en fonction de  $g_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\Omega}} \times G_0$ ,  $\hat{b}^\dagger$  et  $\hat{b}$ .

Solution (2 pt)

En remarquant que  $\hat{x} = x_{ZPM} (\hat{b}^\dagger + \hat{b})$  (1 pt), on trouve :

$$\hat{\omega} = \omega_0 \hat{1} - g_0 (\hat{b}^\dagger + \hat{b}) \quad (1 \text{ pt}).$$

14. Expliquer brièvement, et sans calcul, pourquoi les opérateurs  $\hat{a}$  et  $\hat{b}$  (ainsi que leurs conjugués hermitiques) commutent.

Solution (1 pt)

Les opérateurs  $\hat{a}$  et  $\hat{a}^\dagger$  agissent uniquement sur les états de photons. Ils n'agissent pas sur les états de phonons. Pour  $\hat{b}$  et  $\hat{b}^\dagger$ , c'est l'inverse. Ces opérateurs n'agissent donc pas dans le même espace des états et sont donc indépendants (et compatibles). Leur commutateur est alors nul.

L'électrodynamique quantique nous apprend que, pour chaque mode, la cavité se comporte comme un oscillateur harmonique quantique 1D, dont on notera les opérateurs création et annihilation (de photons)  $\hat{a}^\dagger$  et  $\hat{a}$ .

15. Écrire le hamiltonien de l'ensemble du système à la résonance  $\omega$  à l'aide de  $\omega_0$ ,  $\Omega$ ,  $\hat{a}^\dagger$ ,  $\hat{a}$ ,  $\hat{b}^\dagger$ ,  $\hat{b}$  et  $g_0$ . Pour cela, montrer qu'il se compose de trois termes. Un terme uniquement dû au champ électromagnétique, l'autre uniquement à la vibration du ressort+miroir et un troisième terme de couplage  $\hat{H}_{\text{couplage}} = -g_0\hbar\hat{a}^\dagger\hat{a}(\hat{b}^\dagger + \hat{b})$ . (On supposera que le nombre de photons est très très grand devant  $1/2$ .)

Solution (3 pt)

$\hat{H} = (\hat{a}^\dagger\hat{a} + \frac{1}{2})\hbar\omega + (\hat{b}^\dagger\hat{b} + \frac{1}{2})\hbar\Omega$  (1 pt). Mais  $\omega$  dépend du déplacement. On substitue donc pour obtenir :

$$\hat{H} = (\hat{a}^\dagger\hat{a} + \frac{1}{2})\hbar\omega_0 + (\hat{b}^\dagger\hat{b} + \frac{1}{2})\hbar\Omega - g_0\hbar\hat{a}^\dagger\hat{a}(\hat{b}^\dagger + \hat{b}) - \frac{g_0\hbar}{2}(\hat{b}^\dagger + \hat{b}).$$
 (1 pt)

Si le nombre de photons est grand devant 1, on peut simplifier en :

$$\hat{H} = \hat{a}^\dagger\hat{a}\hbar\omega_0 + (\hat{b}^\dagger\hat{b} + \frac{1}{2})\hbar\Omega - g_0\hbar\hat{a}^\dagger\hat{a}(\hat{b}^\dagger + \hat{b})$$
 (1 pt)

16. Rappeler l'expression de l'opérateur quantité de mouvement  $\hat{p}_{\text{miroir}}$  du miroir en fonction de  $\hat{b}$  et  $\hat{b}^\dagger$  et calculer le commutateur  $[\hat{H}_{\text{couplage}}, \hat{p}_{\text{miroir}}]$  en fonction de  $\hat{a}^\dagger$  et  $\hat{a}$ . On se rappellera de la question 7 que  $x_{ZPM}(\hat{b}^\dagger + \hat{b}) = \hat{x}_{\text{miroir}}$ .

Solution (4 pt)

On a  $\hat{p}_{\text{miroir}} = i\sqrt{\frac{m\hbar\Omega}{2}}(\hat{b}^\dagger - \hat{b})$  (1 pt).

$[\hat{H}_{\text{couplage}}, \hat{p}_{\text{miroir}}] = -g_0\hbar[\hat{a}^\dagger\hat{a}(\hat{b}^\dagger + \hat{b}), \hat{p}_{\text{miroir}}] = -G_0\hbar[\hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{x}_{\text{miroir}}, \hat{p}_{\text{miroir}}]$  (1 pt), car vu qu'ils n'agissent pas dans le même espace vectoriel, les opérateurs  $\hat{a}$  et  $\hat{b}$  commutent.

$[\hat{H}_{\text{couplage}}, \hat{p}_{\text{miroir}}] = -G_0\hbar\hat{a}^\dagger\hat{a}[\hat{x}_{\text{miroir}}, \hat{p}_{\text{miroir}}]$  (1 pt). Ce qui donne  $[\hat{H}_{\text{couplage}}, \hat{p}_{\text{miroir}}] = -G_0i\hat{a}^\dagger\hat{a}\hbar^2$ . (ou  $= i\omega_0\hat{a}^\dagger\hat{a}\hbar^2/L$ ) (1 pt)

Il est possible d'écrire que la puissance moyenne dans la cavité est  $P_{\text{cavité}} = \frac{\bar{n}\hbar\omega_0}{\tau}$  où  $\tau$  est le temps caractéristique pour faire un aller-retour dans la cavité :  $\tau = 2L/c$  et  $\bar{n}$ , le nombre moyen de photons dans la cavité. On a alors  $P_{\text{cavité}} = \frac{c\hbar\omega_0}{2L}\bar{n}$ .

17. En appliquant le théorème d'Ehrenfest à l'opérateur  $\hat{p}_{\text{miroir}}$ . Montrer qu'en moyenne, dans un état  $|\phi\rangle$  quelconque, la résultante totale des forces sur le miroir est la somme de la pression de radiation et de l'expression classique de la force de rappel.



Solution (3 pt)

Le théorème d'Ehrenfest appliqué au hamiltonien en son entier, donne :  $\langle F_{\text{tot.}} \rangle = \frac{d\langle \hat{p}_{\text{miroir}} \rangle}{dt} = \frac{i}{\hbar} \left\langle \left[ \hat{H}, \hat{p}_{\text{miroir}} \right] \right\rangle$  (1 pt)  $= \frac{i}{\hbar} \left\langle \left[ a^\dagger a \hbar \omega_0 + \left( b^\dagger b + \frac{1}{2} \right) \hbar \Omega + \hat{H}_{\text{couplage}}, \hat{p}_{\text{miroir}} \right] \right\rangle$

soit  $\langle F_{\text{tot.}} \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle \hbar \Omega [b^\dagger b, \hat{p}_{\text{miroir}}] \rangle + \frac{i}{\hbar} \left\langle \left[ \hat{H}_{\text{couplage}}, \hat{p}_{\text{miroir}} \right] \right\rangle$ .

Or,  $\frac{i}{\hbar} \left\langle \left[ \hat{H}_{\text{couplage}}, \hat{p}_{\text{miroir}} \right] \right\rangle = G_0 \hbar \langle \hat{a}^\dagger \hat{a} \rangle = \omega_0 \hbar / L \langle \hat{a}^\dagger \hat{a} \rangle$

Bien évidemment  $\bar{n} = \langle \hat{a}^\dagger \hat{a} \rangle$  par définition. Ce qui permet d'obtenir :  $\langle F_{\text{rad.}} \rangle = \frac{2P_{\text{cavité}}}{c}$ .

Mais encore  $\langle F_{\text{tot.}} \rangle = \frac{i}{\hbar} \times i \hbar \Omega \sqrt{\frac{m \hbar \Omega}{2}} \langle [b^\dagger b, b^\dagger - b] \rangle + \langle F_{\text{rad.}} \rangle$ .

Donc,  $\langle F_{\text{tot.}} \rangle = -\sqrt{\frac{m \hbar \Omega}{2}} \Omega \langle [b^\dagger b, b^\dagger] - [b^\dagger b, b] \rangle + \langle F_{\text{rad.}} \rangle$ .

Ou bien même,  $\langle F_{\text{tot.}} \rangle = -\sqrt{\frac{m \hbar \Omega}{2}} \langle b^\dagger + b \rangle + \langle F_{\text{rad.}} \rangle$ .

Et étant donné que  $(b^\dagger + b) = \hat{x}_{\text{miroir}} / x_{\text{ZPM}} = \hat{x}_{\text{miroir}} \sqrt{\frac{2m\Omega}{\hbar}}$ , on trouve :  $\langle F_{\text{tot.}} \rangle = -\sqrt{\frac{m \hbar \Omega}{2}} \times \sqrt{\frac{2m\Omega}{\hbar}} \Omega \langle \hat{x}_{\text{miroir}} \rangle + \langle F_{\text{rad.}} \rangle$ .

Bref,  $\langle F_{\text{tot.}} \rangle = -m\Omega^2 \langle \hat{x}_{\text{miroir}} \rangle + \langle F_{\text{rad.}} \rangle = -k \langle \hat{x}_{\text{miroir}} \rangle + \langle F_{\text{rad.}} \rangle$ , où l'on reconnaît l'expression bien connue de la force de rappel d'un ressort. (2 pt à répartir en fonction de la démarche.)

### 3 Variation en température de l'équilibre d'une réaction chimique

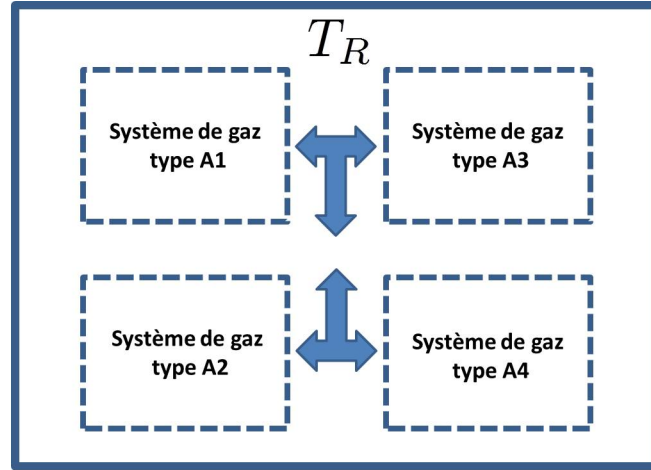


FIGURE 1 – La réaction chimique  $n_1A_1 + n_2A_2 \rightleftharpoons n_3A_3 + n_4A_4$  peut être représentée comme un échange de particules entre systèmes ouverts, ici à température fixée, et avec les contraintes de l'équilibre de l'équation de réaction.

Une réaction chimique peut être considérée sous la forme d'un transfert de particules entre plusieurs sous-systèmes, chacun correspondant à une des espèces chimiques en présence. Ici nous étudierons une réaction générique du type :  $n_1A_1 + n_2A_2 \rightleftharpoons n_3A_3 + n_4A_4$  où  $A_1$  et  $A_2$  sont les "réactants" alors que  $A_3$  et  $A_4$  sont les "produits de la réaction". On supposera qu'il ne peut y avoir d'autre espèce chimique présente ou créée. Il existe donc ici quatre sous-systèmes, de "type  $A_1$ ", de "type  $A_2$ ", de "type  $A_3$ " et de "type  $A_4$ ". Chacun des sous-systèmes est donc ouvert et peut recevoir ou relâcher des particules de son espèce. Chaque espèce est ici considérée sous sa forme gazeuse et, pour simplifier les calculs (et en particulier limiter les degrés de liberté), nous ne considérerons que des molécules diatomiques (hétéro ou homo-nucléaires). Chaque molécule possède une masse  $m_i$  et un moment d'inertie  $I_i$ . Les coefficients  $n_i$  indiquent les proportions pour chaque espèce mise en jeu dans la réaction (stoechiométrie). Ces coefficients sont évidemment tels qu'aucun atome ne disparaît d'un côté sans ré-apparaître de l'autre (équilibre de l'équation de réaction). Par commodité, les interactions sont suffisamment faibles pour pouvoir être négligées dans les calculs. Nous ferons donc comme si les gaz présents étaient tous "parfaits" <sup>1</sup>. L'ensemble, contenu dans un volume fixe  $V$ , est en contact avec un réservoir de chaleur qui lui impose sa température  $T_R$ .

L'état d'équilibre d'une réaction chimique est caractérisée par une grandeur nommée "constante d'équilibre". Le but de ce problème est de modéliser la dépendance en température de cette grandeur.

1. On néglige pour l'instant (question 1 à 9) les énergies de point 0 du spectre vibrationnel de chaque molécule. On note  $\zeta_i$  les fonctions de partition associées à chaque type de molécule unique de l'espèce  $A_i$ ,  $i = 1, 2, 3, 4$ . Expliquer pourquoi,  $\zeta_i$  peut être écrite comme le produit de 3 fonctions de partition dont on donne ci-dessous la forme approximative à température ambiante :

$$\begin{aligned}\zeta_{i-t} &\approx \frac{V}{\lambda_i^3} \\ \zeta_{i-v} &= \frac{1}{1 - e^{\beta\hbar\omega_i}} \\ \zeta_{i-r} &\approx \frac{1}{\beta B_i}\end{aligned}$$

<sup>1</sup>. On ne peut toutefois écrire sans frémir qu'il s'agit de gaz parfaits idéaux car il n'y aurait alors, en toute rigueur, pas de réaction donc pas de problème.

Expliquer les origines physiques de chacune de ces composantes<sup>2</sup> en précisant, à chaque fois, l'expression mathématique de l'énergie associée et le domaine d'appartenance des nombres quantiques qui sont employés. On exposera brièvement la manière d'obtenir les fonctions de partition ci-dessus (sans mener la démonstration) et la signification des paramètres qui y figurent ( $\lambda_i$ ,  $\omega_i$  et  $B_i$ ). On ne manquera pas de préciser où intervient la température dans chaque expression proposée.

Solution (5 pt)

D'après le cours, si le Hamiltonien est séparable en une partie de translation du centre de masse  $\hat{h}_{tr}$ , de vibration de la particule réduite  $\hat{h}_{vib}$ , et de rotation du moment d'inertie  $\hat{h}_{rot}$  alors le spectre des énergies est donné par

$$E_{tr} + E_{vib} + E_{rot} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_i} + \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_i + \ell(\ell + 1) \frac{\hbar^2}{2I_i}$$

(2 pt si tout OK. 1 pt si une composante fausse. 0 pt sinon.)

La fonction de partition à une particule est donc :

$$\zeta_i = \sum_{\text{états}} e^{-\beta(E_{tr}+E_{vib}+E_{rot})} = \sum_{\text{états trans}} e^{-\beta E_{tr}} \sum_{\text{états vib}} e^{-\beta E_{vib}} \sum_{\text{états rot}} e^{-\beta E_{rot}} = \zeta_{i-t} \times \zeta_{i-v} \times \zeta_{i-r}$$

(2 pt si explications OK. Pas de calcul exigé.) Dans l'approximation classique, pour un volume de confinement assez grand,  $k$  peut être traité comme une variable continue. La fonction de partition vaut alors  $\frac{V}{\lambda_i^3}$  où la longueur d'onde thermique de de Broglie est  $\lambda_i \propto 1/\sqrt{m_i T}$ . A moins de se placer à de très hautes températures, ce n'est pas possible pour la composante vibrationnelle car la pulsation  $\omega_i$  n'est pas très inférieure à  $1/(\hbar\beta)$ . En revanche, on remarquera que nous avons ici omis le terme de point zero dans la fonction de partition. (+1pt de bonus si cette remarque est faite) Pour ce qui est de l'énergie de rotation, en posant  $B_i = \frac{\hbar^2}{2I_i}$ , on admet qu'il est possible de faire comme si  $\ell$  était continu car les écarts entre niveaux deviennent significatifs seulement pour des valeurs de  $\ell$  qui ne sont que faiblement probables.

(1pt si les dépendances en température sont toutes OK)

2. Lorsque la réaction est à l'équilibre macroscopique, les nombres moyens de molécules pour chaque espèce chimique sont respectivement  $N_1$ ,  $N_2$ ,  $N_3$  et  $N_4$ . Écrire la fonction de partition totale du mélange de gaz ainsi obtenu en fonction des  $\zeta_i$  et  $N_i$ .

Solution (3 pt)

La fonction de partition d'un gaz donné se construit à partir de celle d'une seule molécule de l'espèce. Toutes les molécules étant *identiques* (pour une espèce donnée, bien sûr) et *indiscernables*, on utilise le "bricolage" de Gibbs qui est acceptable à la limite classique :

$$Z_i = \frac{\zeta_i^{N_i}}{N_i!}$$

(1pt pour numérateur + 1pt pour dénominateur) (1pt de bonus si spontanément mention de "limit") Ensuite, nous construisons la fonction de partition du mélange. Puisque les 4 gaz sont différents et discernables (mais on les suppose indépendants) alors il s'agit d'un simple produit :

$$Z = \frac{\zeta_1^{N_1}}{N_1!} \times \frac{\zeta_2^{N_2}}{N_2!} \times \frac{\zeta_3^{N_3}}{N_3!} \times \frac{\zeta_4^{N_4}}{N_4!} \quad (1pt si expression OK)$$

2. Nous rappelons que les molécules de types respectifs 1,2,3,4 sont toutes diatomiques.

3. L'entropie statistique du mélange des gaz est

$$S_G = -k_B \sum_j p_j \ln p_j$$

où  $p_j$  est la probabilité associée au  $j^{\text{ème}}$  micro-état. La variation de l'entropie est reliée à celle de l'énergie interne moyenne  $U_G$  et au nombre de molécules de chaque espèce selon :

$$dS_G = \frac{1}{T_R} dU_G - \frac{1}{T_R} \sum_i \mu_i dN_i$$

montrer que

$$\mu_i = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial N_i} \ln Z_G$$

où  $Z_G$  est la fonction de partition du mélange de gaz.

Solution (3 pt)

La différentielle totale de l'entropie nous permet d'écrire que :

$$\mu_i = -T_R \frac{\partial}{\partial N_i} S_G$$

où l'énergie et les nombres des autres particules sont constants. (1pt) L'entropie est :

$$S_G = -k_B \sum_j p_j (-\beta E_j - \ln Z_G) = k_B (\beta U_G + \ln Z_G) \quad (1pt)$$

La dérivée ci-dessus se ramène alors à :

$$\mu_i = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial N_i} \ln Z_G \quad (1pt)$$

4. Pour chaque espèce, calculer le potentiel chimique  $\mu_i$  en fonction de  $\zeta_i$  et  $N_i$ .

Solution (2 pt)

Le potentiel chimique moyen du sous système  $i$  est donné par

$$\mu_i = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial N_i} \approx -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial N_i} (N_i \ln \zeta_i - N_i \ln N_i + N_i) \quad (1pt \text{ pour Stirling})$$

$$\mu_i = -\frac{1}{\beta} (\ln \zeta_i - \ln N_i) = -k_B T_R \ln \frac{\zeta_i}{N_i} \quad (1pt)$$

5. En raisonnant sur l'accroissement de l'entropie totale (système constitué du mélange de gaz et du thermostat), montrer que l'évolution vers l'équilibre se fait toujours de telle sorte que  $F_G = U_G - T_R S_G$  diminue jusqu'à atteindre une valeur minimale. On rappelle que  $U_G$  est l'énergie moyenne du mélange de gaz et  $S_G$  est son entropie.

Solution (3 pt)

L'évolution du système constitué du mélange des gaz et du réservoir-thermostat se fait selon l'accroissement de l'entropie totale :

$$dS = dS_G + dS_R \geq 0 \quad (1\text{pt})$$

Pour le processus élémentaire  $dS_R = dU_R/T_R = -dU_G/T_R$  puisque l'ensemble est isolé. (1pt) Aussi :

$$T_R dS = T_R dS_G - dU_G \geq 0 \quad (1\text{pt})$$

Il s'agit donc bien de minimiser  $F$  de telle sorte que  $dF_G = dU_G - T_R dS_G \leq 0$ .

6. Montrer que, si l'enceinte est indéformable et imperméable, à l'équilibre

$$dF_G = \sum_{i=1}^4 \mu_i dN_i = 0$$

Solution (2 pt)

Si l'enceinte est indéformable la variation d'énergie ne peut être due à un travail :  $-pdV = 0$ . Il reste alors :

$$dU_G = T_R dS_G + \sum_i \mu_i dN_i \quad (1\text{pt})$$

L'évolution du système se fait donc dans le sens qui minimise  $\sum_i \mu_i dN_i$ . Une fois l'équilibre atteint, la variation est nulle et on a la relation :

$$\sum_{i=1}^4 \mu_i dN_i = 0 \quad (1\text{pt})$$

7. En partant de la relation précédente démontrer une relation entre l'ensemble des coefficients de stoechiométrie (les  $n_i$ ) et les potentiels chimiques  $\mu_i$ .

Solution (3 pt)

Si l'on considère le rôle des coefficients stoechiométriques dans l'avancement de la réaction, dès que  $N_1$  varie de  $dN_1$ ,  $dN_2 = (n_2/n_1)dN_1$  (1pt) et la création des produits de réaction se fait selon  $dN_3 = -(n_3/n_1)dN_1$  et  $dN_4 = -(n_4/n_1)dN_1$ . (1pt) Ainsi :

$$\frac{dF_G}{dN_1} = n_1\mu_1 + n_2\mu_2 - n_3\mu_3 - n_4\mu_4 = 0 \quad (1\text{pt})$$

8. On quantifie l'état d'équilibre d'une réaction chimique à température  $T$  telle que  $A_1 + A_2 \rightleftharpoons A_3 + A_4$  par la constante d'équilibre  $K$  :

$$K = \frac{[A_3]^{n_3}[A_4]^{n_4}}{[A_1]^{n_1}[A_2]^{n_2}}$$

$[A_i]$  représente ici la concentration<sup>3</sup> en espèce chimique  $A_i$  dans le résultat final à l'équilibre. Exprimer  $K$  uniquement à l'aide des  $\zeta_i$  et  $n_i$ .

---

3. La concentration s'exprime en nombre de particules par unité de volume.

Solution (2 pt)

On peut partir de la condition d'équilibre qui entraîne, d'après la réponse à la question précédente :

$$n_1\mu_1 + n_2\mu_2 - n_3\mu_3 - n_4\mu_4 = 0$$

Chacune des termes dépend de la température via la fonction de partition et l'on a :

$$n_1 \ln\left(\frac{\zeta_1}{N_1}\right) + n_2 \ln\left(\frac{\zeta_2}{N_2}\right) = n_3 \ln\left(\frac{\zeta_3}{N_3}\right) + n_4 \ln\left(\frac{\zeta_4}{N_4}\right) \quad (1\text{pt})$$

Soit :

$$\ln\left(\frac{\zeta_3^{n_3} \zeta_4^{n_4}}{\zeta_1^{n_1} \zeta_2^{n_2}}\right) = \ln\left(\frac{N_3^{n_3} N_4^{n_4}}{N_1^{n_1} N_2^{n_2}}\right) = \ln(K \quad V^{(n_3+n_4-n_1-n_2)})$$

et

$$K = \frac{\zeta_3^{n_3} \zeta_4^{n_4}}{\zeta_1^{n_1} \zeta_2^{n_2}} V^{(n_1+n_2-n_3-n_4)} \quad (1\text{pt})$$

9. On suppose que la température du thermostat est de 300 K. Les molécules concernées ont des pulsations propres de vibration de l'ordre de  $5 \times 10^{14} \text{ rad.s}^{-1}$  et un facteur  $B$  de l'ordre de  $6 \times 10^4 \text{ eV}$ . Indiquer à quelle loi de variation en température de la constante d'équilibre on devrait s'attendre.

Solution (1 pt)

A cette température, la fonction de partition d'origine vibrationnelle est inactive (le seul terme d'énergie à prendre en compte serait l'énergie de point zero qui fut omise). La dépendance en température des 2 autres composantes est assez simple :

$$\zeta_{\text{tr}} \propto (m_i T_R)^{3/2}$$

$$\zeta_{\text{rot}} \propto \frac{T_R}{B_i}$$

On peut donc s'attendre à une loi qui suivrait :

$$K(T) \propto T_R^{-5(n_1+n_2-n_3-n_4)/2}$$

10. On considère maintenant la réaction d'échange isotopique  $^{16}\text{O}_2 + ^{18}\text{O}_2 \longrightarrow 2(^{16}\text{O}^{18}\text{O})$ . La dépendance en température de la constante d'équilibre est en fait de la forme

$$K(T) \propto e^{\alpha/T}$$

Expliquer pourquoi cette dépendance en température de la constante de réaction ne peut être que d'origine quantique avec cette fois :

$$\zeta_{\text{i-v}} = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_i/2} - 1}$$

On expliquera en quoi l'origine physique de cette dépendance est la même que celle des relations d'indétermination de Heisenberg.

On pourra utiliser les mêmes valeurs numériques qu'à la question précédente.

Solution (2 pt)

Pour une telle réaction, on a  $n_1 + n_2 - n_3 = 0$  (et  $n_4 = 0$ ). Aussi la dépendance en température, en provenance des fonctions de partition de translation et rotation, disparaît. Pour retrouver une dépendance en température, il faut retourner à la contribution vibrationnelle et ajouter le terme de point zero. (1pt) La fonction de partition à température ambiante peut se simplifier en :

$$\zeta_{i-v} = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_i/2} - 1} \approx e^{-\beta\hbar\omega_i/2}$$

de telle sorte que l'on trouvera :

$$K(T) \propto e^{\beta\hbar(\omega_1 + \omega_2 - 2\omega_3)/2}$$

(1pt pour toute forme qui permet d'expliquer la loi exponentielle) Ce terme correspond au premier terme du spectre, pour un nombre quantique  $n = 0$ . C'est le terme de "point zero" qui trouve son origine dans la non commutation des opérateurs position et impulsion, donc qui possède la même origine physique que les relations d'indétermination de Heisenberg. (1pt)

11. Expliquer pourquoi, pour la réaction d'échange isotopique ci-dessus, on peut considérer que la dépendance en température n'est due qu'aux différences entre les masses réduites des composés moléculaires en présence.

Solution (2 pt)

Les différences entre pulsations propres dans l'exponentielle ne proviennent que des masses réduites car il s'agit toujours d'atomes d'oxygène et la raideur de la liaison pour chaque molécule n'est conditionnée que par les électrons et de leur fonction d'onde. Celle-ci est la même quel que soit l'isotope puisqu'elle ne dépend que du Hamiltonien (qui ne fait pas apparaître le nombre de neutrons dans les noyaux respectifs <sup>a</sup>) (2pt)

---

a. Du moins au niveau d'approximation auquel se situe ce cours !

## 4 Formulaire

On donne les informations suivantes (toutes ne sont pas nécessairement utiles!!) :

- Masse de l'électron :  $m_e \approx 10^{-30}$  kg
- Masse du proton :  $m_p \approx 10^{-27}$  kg
- Masse du Soleil :  $M_\odot \approx 1,9891 \cdot 10^{30}$  kg
- Masse de la Lune :  $m_L \approx 7,35 \times 10^{22}$  kg
- Masse de la Terre :  $M_T \approx 6 \times 10^{24}$  kg
- Masse molaire de l'oxygène :  $A \approx 16$  g/mol
- Masse molaire du carbone :  $A \approx 12$  g/mol
- Masse molaire de l'or :  $A = 197$  g/mol
- Nombre d'Avogadro (nombre d'atomes par mole) :  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$
- Constante de Boltzmann :  $k_B \approx 1,38 \cdot 10^{-23}$  J.K<sup>-1</sup>
- Hauteur de la Tour Eiffel :  $h_{TE} = 324$  m (antenne comprise)
- Distance Terre Lune :  $R_{T-L} \approx 3,84 \times 10^8$  km
- Constante gravitationnelle :  $G \approx 6,67 \times 10^{-11}$  m<sup>3</sup>kg<sup>-1</sup>s<sup>-2</sup>
- Champ magnétique terrestre  $B \approx 47 \times 10^{-6}$  T
- Quelques rapports gyromagnétiques.
  - \* Electron :  $\gamma_e \approx -1,76 \times 10^{11}$  rad s<sup>-1</sup> T<sup>-1</sup>,
  - \* proton :  $\gamma_p \approx 267,5 \times 10^6$  rad s<sup>-1</sup> T<sup>-1</sup>,
  - \* neutron :  $\gamma_n \approx 183 \times 10^6$  rad s<sup>-1</sup> T<sup>-1</sup>,
  - \* deuton :  $\gamma_d \approx 41 \times 10^6$  rad s<sup>-1</sup> T<sup>-1</sup>
- Equation de Schrödinger :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}, t) + V(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t)$$

- Opérateur énergie cinétique :  $-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$
- Opérateur création  $\hat{a}^\dagger = \frac{\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \hat{x} - i\sqrt{\frac{1}{m\hbar\omega}} \hat{p}}{\sqrt{2}}$  tel que  $\hat{a}^\dagger |n\rangle = \sqrt{n+1} |n+1\rangle$
- Opérateur annihilation  $\hat{a} = \frac{\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \hat{x} + i\sqrt{\frac{1}{m\hbar\omega}} \hat{p}}{\sqrt{2}}$  tel que  $\hat{a} |n\rangle = \sqrt{n} |n-1\rangle$
- Charge de l'électron :  $q_e = -e = -1,6 \cdot 10^{-19}$  C
- Constante de Planck :  $\hbar = h/(2\pi) \approx 10^{-34}$  J.s.
- Énergie cinétique de rotation d'un corps rigide de moment d'inertie  $I$  et de moment cinétique  $\vec{L}$  :  $E_{\text{rot}} = \frac{L^2}{2I}$
- Relation entre moment magnétique et moment cinétique :  $\vec{\mu} = \gamma \vec{L} + 2\gamma \vec{S}$  avec  $\gamma$ , le rapport gyromagnétique de la particule.
- Dipole d'une distribution de charges ponctuelles :  $\vec{D} = \sum_i q_i \vec{r}_i$
- Force,  $\vec{f}(\vec{r}, t)$ , dérivant d'un potentiel,  $V(\vec{r}, t)$  :  $\vec{f}(\vec{r}, t) = -\vec{\nabla}_{\vec{r}} \cdot V(\vec{r}, t)$
- La "fonction delta" aussi connue sous le nom de "Distribution de Dirac" est notée  $\delta(x)$  et définie sur  $\mathbb{R}$  de telle sorte que pour toute fonction d'essai continue en  $x = x_0$ ,  $\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x - x_0) f(x) dx = f(x_0)$ .
- $\ln(2) = 0,69$ , de même que  $\ln(3) = 1,1$  ou encore  $\ln(5) = 1,6$  et en plus  $\ln(7) = 1,9$  puis enfin  $\ln(10) = 2,3$
- Approximation de Stirling  $\ln(N!) \approx N \ln(N) - N$  si  $N \gg 1$ .
- En grand canonique, l'énergie moyenne s'écrit  $\bar{E} = \mu \bar{N} - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi$