

- On veillera à une présentation et une rédaction claires et soignées des copies. Il convient en particulier de rappeler avec précision les références des questions abordées.
- Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant clairement les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.
- Toutes les réponses devront être très soigneusement justifiées.
- Si un résultat donné par l'énoncé est non démontré, il peut néanmoins être admis pour les questions suivantes. Ainsi, les diverses parties de l'épreuve sont relativement indépendantes entre elles.

L'épreuve est composée de deux parties indépendantes, à l'intérieur desquelles de nombreuses questions peuvent être traitées indépendamment les unes des autres.

La partie 1 est notée sur **4 points**, la partie 2 sur **16 points**.

## Partie 1

### Thermodynamique

On désigne par  $C_V$  et  $C_p$  les capacités thermiques respectivement à volume et à pression constants et par  $\gamma$  le rapport  $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$ . On suppose que ces trois grandeurs sont indépendantes de la température et de la pression. On rappelle que  $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$  et  $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$ , où  $U$  est l'énergie interne et  $H$  est l'enthalpie.

1. Donner l'équation d'état vérifiée par  $n$  moles d'un gaz parfait en indiquant le nom et l'unité de chaque grandeur.
2. Préciser les unités de  $C_V$  et  $C_p$ .
3. Simplifier les expressions de  $C_V$  et  $C_p$  pour un gaz parfait.
4. Quelle est la relation qui lie la fonction d'état  $H$  à la fonction d'état  $U$  ?
5. Établir la relation dite de Mayer,  $C_p - C_V = nR$  ( $R$  est la constante des gaz parfaits).
6. Exprimer  $C_V$  et  $C_p$  en fonction de  $n$ ,  $R$  et  $\gamma$ .

## Partie 2

### Oscillateur harmonique

L'oscillateur harmonique est d'une grande importance en théorie quantique car il intervient dans tous les problèmes mettant en jeu des oscillations quantifiées telles que les vibrations moléculaires et cristallines. De plus, c'est aussi un système simple dont on sait résoudre parfaitement l'équation de Schrödinger.

**Données :**

- Constante de Planck réduite :  $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,05 \cdot 10^{-34} \text{ S.I.}$
- Constante de Boltzmann :  $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ S.I.}$
- Constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .
- Équation de Schrödinger :  $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x,t)}{\partial x^2} + V(x)\psi(x,t) = i\hbar \frac{\partial \psi(x,t)}{\partial t}$ .
- Incertitude sur  $a$  :  $\Delta a = \sqrt{\langle a^2 \rangle - \langle a \rangle^2}$ , où  $\langle \dots \rangle$  symbolise la valeur moyenne au sens quantique pour un état du système.
- $\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{(u-u_0)^2}{a^2}\right) du = a\sqrt{\pi}$ .
- $\int_{-\infty}^{+\infty} (u-u_0) \exp\left(-\frac{(u-u_0)^2}{a^2}\right) du = 0$ .
- $\int_{-\infty}^{+\infty} (u-u_0)^2 \exp\left(-\frac{(u-u_0)^2}{a^2}\right) du = \frac{\sqrt{\pi}}{2} a^3$ .

## 1. Oscillateur harmonique quantique

On considère un oscillateur harmonique à une dimension de masse  $m$  et de pulsation  $\omega$ , se déplaçant le long de l'axe  $Ox$ . Il est soumis au potentiel harmonique  $V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$ , où  $x$  représente l'écart par rapport à l'origine  $O$ . On s'intéresse aux états stationnaires de cet oscillateur définis par la fonction d'onde  $\psi(x,t) = \varphi(x) \exp\left(-i\frac{Et}{\hbar}\right)$  d'énergie  $E$ . L'énergie de cet oscillateur en fonction de sa position  $x$  et de sa quantité de mouvement  $p_x$  s'écrit :  $E = \frac{p_x^2}{2m} + V(x)$ .

- 1.1.** Donner l'équation aux dimensions de la constante de Planck réduite  $\hbar$ .
- 1.2.** Écrire l'équation de Schrödinger spatiale dont  $\varphi(x)$  est la solution.
- 1.3.** Montrer que, par un changement de variable, l'équation de Schrödinger spatiale peut se réduire à une équation adimensionnée :

$$\frac{d^2 \varphi}{dX^2} + (2\varepsilon - X^2)\varphi = 0$$

Donner l'expression de  $\varepsilon$  en fonction de  $\hbar$ ,  $\omega$  et  $E$ , et la relation entre  $X$  et  $x$ .

On donne la fonction d'onde spatiale du fondamental de l'oscillateur harmonique :  $\varphi_0(x) = A_0 \exp\left(-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}\right)$ ,  $A_0$  étant une constante.

- 1.4.** Déterminer l'énergie  $E_0$  associée à la fonction d'onde  $\varphi_0(x)$  en fonction de  $\hbar$  et  $\omega$ .
- 1.5.** À quoi sert la constante  $A_0$  ? Déterminer son expression.

- 1.6.** Représenter sur le même graphe l'allure de  $\varphi_0(x)$  et celle de  $V(x)$ .
- 1.7.** Quelle est la densité de probabilité de présence de l'oscillateur en un point  $x$  lorsque le système est dans son état fondamental ?
- 1.8.** Représenter l'allure de la densité de probabilité de présence de l'oscillateur dans l'état d'énergie  $E_0$ . Commenter son allure par rapport à un oscillateur harmonique en mécanique classique, oscillant entre  $-x_m$  et  $+x_m$ .
- 1.9.** Donner un argument classique de plausibilité pour l'hypothèse suivante :  $\langle x \rangle = 0$  et  $\langle p_x \rangle = 0$ .
- 1.10.** Calculer les écarts quadratiques moyens de la coordonnée,  $(\Delta x)^2$ , et de la quantité de mouvement,  $(\Delta p_x)^2$ , dans l'état fondamental. Comment se compare le produit  $\Delta x \Delta p_x$  par rapport à sa plus petite valeur compatible avec l'inégalité de Heisenberg  $\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}$  ?

On cherche les autres solutions de l'équation obtenue dans la question **1.3.** sous la forme  $\varphi(X) = \alpha H(X) \varphi_0(X)$  avec  $H(X)$  une fonction polynomiale, appelée polynôme de Hermite, de la variable  $X$ , et  $\alpha$  une constante.

- 1.11.** Établir l'équation différentielle vérifiée par la fonction  $H(X)$ .
- 1.12.** On cherche à déterminer les polynômes  $H_1(X)$  et  $H_2(X)$  de degrés respectifs 1 et 2. On prend le coefficient devant le monôme de la fonction  $H(X)$  de plus haut degré égal à 1 :  $H_1(X) = X + a_0$  et  $H_2(X) = X^2 + a_1 X + a_0'$ . Acheter la détermination des polynômes  $H_1(X)$  et  $H_2(X)$ . Exprimer les énergies  $E_1$  et  $E_2$  des états décrits par les polynômes de degrés respectifs 1 et 2.
- 1.13.** Représenter sur le même graphe que celui de la question **1.6.** l'allure de  $\varphi_1(x)$  et celle de  $\varphi_2(x)$ .
- 1.14.** Représenter l'allure des densités de probabilité de présence des deux états d'énergies respectives  $E_1$  et  $E_2$ .

On s'intéresse maintenant à la recherche des relations entre les coefficients du polynôme  $H(X)$ . On définit alors  $H_n$  le polynôme de degré  $n$  que l'on écrit

$H_n(X) = \sum_{i=0}^n a_i X^i$ . On prend le coefficient devant le monôme de la fonction  $H(X)$  de plus haut degré égal à 1,  $a_n = 1$ .

- 1.15.** Justifier que, au vu de la symétrie du potentiel, les polynômes sont soit pairs, soit impairs. En déduire que la moitié des coefficients  $a_i$  sont nuls.
- 1.16.** Écrire l'équation différentielle vérifiée par le polynôme  $H_n(X)$ .
- 1.17.** Établir la relation de récurrence à laquelle satisfont les coefficients  $a_{i+2}$  et  $a_i$ .
- 1.18.** Montrer que les niveaux d'énergies  $E_n$  accessibles d'un oscillateur confiné par le puits de potentiel harmonique  $V(x)$  sont donnés par  $E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega$ . À quoi correspondent  $n=0$  et  $n=1$  ?

## 2. Application : vibration thermique des atomes d'un solide

Un solide comportant  $N$  atomes est considéré, du point de vue thermique,

comme un ensemble de  $N$  oscillateurs vibrant indépendamment les uns des autres autour de leur position d'équilibre avec la même pulsation  $\omega$  (Modèle d'Einstein). L'énergie potentielle d'un oscillateur harmonique à trois dimension est  $V(\vec{r}) = \frac{1}{2}m\omega^2 r^2$ ,  $m$  étant la masse de l'atome,  $\omega$  la pulsation propre de l'oscillateur et  $\vec{r}$  le vecteur position de l'atome défini à partir de sa position d'équilibre. L'état d'un atome du solide est décrit par sa position  $\vec{r} = (x, y, z)$  et sa vitesse  $\vec{v} = (v_x, v_y, v_z)$ . Le solide est en équilibre thermique avec un thermostat à la température  $T$ .

- 2.1.** Exprimer l'énergie mécanique  $\varepsilon_a$  d'un atome.
- 2.2.** Énoncer le théorème d'équipartition de l'énergie.
- 2.3.** Montrer que l'énergie moyenne d'un atome du solide est donnée par  $\langle \varepsilon_a \rangle = 3k_B T$  où  $k_B$  est la constante de Boltzmann.
- 2.4.** Soit  $n_0$  le nombre de moles d'atomes dans le solide. Exprimer l'énergie moyenne  $\langle E \rangle$  du solide en fonction de  $n_0$ ,  $R$ , et  $T$ .
- 2.5.** En déduire que la capacité calorifique molaire du solide est donnée par  $C_m = 3R$ .

Le modèle classique précédent n'explique pas le comportement de la capacité thermique molaire  $C_m(T)$  d'un solide à basse température. Ce comportement est d'origine quantique. On considère que la vibration de chaque atome sur son site est quantifiée. Suivant le modèle de l'oscillateur harmonique à une dimension et de pulsation  $\omega$ , les niveaux quantiques d'énergie ont pour expression :

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega ; n \geq 0 \text{ (n entier)}$$

On rappelle l'expression de la fonction de partition d'une particule :

$$Z = \sum_{n=0}^{+\infty} e^{-\beta E_n}, \text{ où } \beta = \frac{1}{k_B T}.$$

- 2.6.** L'oscillateur est dans un environnement à la température  $T$ . Pour un atome oscillant à une dimension, montrer que la probabilité  $p_n$  d'occupation du niveau  $n$  d'énergie à la température  $T$  (donnée par la loi de Boltzmann) est donnée par :

$$p_n = 2 \sinh\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) e^{-\beta E_n}$$

$\sinh(x)$  étant le sinus hyperbolique de  $x$ .

- 2.7.** Que vaut  $\sum_{n=0}^{+\infty} p_n$  ?

- 2.8.** Montrer que l'énergie moyenne d'un atome à la température  $T$  est donnée par :

$$\langle \varepsilon_a \rangle = \frac{\hbar\omega}{2} \coth\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)$$

$\coth(x)$  étant la tangente hyperbolique de  $x$ .

On donne : 
$$\sum_{n=0}^{+\infty} n e^{-\alpha_0 n} = \frac{1}{4 \sinh^2\left(\frac{\alpha_0}{2}\right)}$$
 pour  $\alpha_0 > 0$ .

- 2.9.** Déterminer l'expression de la capacité thermique molaire  $C_m(1D)$  du solide à une dimension.
- 2.10.** En déduire l'expression de la capacité thermique molaire  $C_m(3D)$  d'un réseau cristallin en trois dimensions, fait d'atomes quantiques indépendants.
- 2.11.** Dans la limite des hautes températures  $T \gg \Theta_E$ , avec  $\Theta_E = \frac{\hbar\omega}{k_B}$  (température d'Einstein), donner l'expression simplifiée de  $\langle \varepsilon_a \rangle$  et celle de la capacité thermique molaire  $C_m(3D)$  ? Commenter. Quelle loi retrouve-t-on ?
- 2.12.** Dans la limite des basses températures  $T \ll \Theta_E$ , donner l'expression simplifiée de la capacité thermique molaire  $C_m(3D)$  en fonction de  $R$  et  $\frac{\Theta_E}{T}$  ? Commenter.
- 2.13.** Tracer l'allure de la capacité thermique molaire  $C_m(3D)$  en fonction de la température  $T$ .
- 2.14.** Pour le diamant qui est un métal très dur on a  $\Theta_E = 2000K$ . Pour le cuivre, métal plus mou,  $\Theta_E = 244K$ . Comment expliquer cette corrélation entre ces deux propriétés apparemment si éloignées, la constante d'élasticité, et la capacité thermique ?
- 2.15.** Quelle est l'insuffisance du modèle d'Einstein ?