

SESSION 2014

AGRÉGATION CONCOURS EXTERNE

**Section : PHYSIQUE-CHIMIE
Option : CHIMIE**

COMPOSITION DE PHYSIQUE

Durée : 5 heures

Calculatrice électronique de poche - y compris calculatrice programmable, alphanumérique ou à écran graphique – à fonctionnement autonome, non imprimante, autorisée conformément à la circulaire n° 99-186 du 16 novembre 1999.

L'usage de tout ouvrage de référence, de tout dictionnaire et de tout autre matériel électronique est rigoureusement interdit.

Dans le cas où un(e) candidat(e) repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il (elle) le signale très lisiblement sur sa copie, propose la correction et poursuit l'épreuve en conséquence.

De même, si cela vous conduit à formuler une ou plusieurs hypothèses, il vous est demandé de la (ou les) mentionner explicitement.

NB : *La copie que vous rendrez ne devra, conformément au principe d'anonymat, comporter aucun signe distinctif, tel que nom, signature, origine, etc. Si le travail qui vous est demandé comporte notamment la rédaction d'un projet ou d'une note, vous devrez impérativement vous abstenir de signer ou de l'identifier.*

Tournez la page S.V.P.

Une ouverture sur le monde quantique

Introduction

L'exploration de l'infiniment petit tout au long du siècle dernier est certainement une des aventures les plus fascinantes de la science. Elle a abouti, non sans polémique ni controverse, à l'élaboration de l'une des plus belles théories de la physique, la physique quantique. De plus, les prédictions de la physique quantique sont, avec celles de la relativité générale, vérifiées avec une précision inégalée. Enfin, la physique quantique n'est pas qu'une belle théorie dotée d'une redoutable puissance prédictive, elle est aussi à la base de nombreuses applications concrètes, parmi lesquelles le laser ou le transistor, qui ont fondamentalement modifié nos vies, en particulier dans les domaines de l'information et de la communication. La découverte historique du boson de Higgs au CERN et le prix nobel de physique décerné en 2012 à Serge Haroche et David Wineland pour leurs travaux expérimentaux sur les photons, sont des illustrations encore plus récentes du rôle important que joue le monde quantique en physique. La physique quantique est ainsi non seulement au cœur de la recherche fondamentale mais elle est aussi une science concrète dont certaines applications nous accompagnent tous les jours.

Ce problème a pour objet d'étudier certains aspects fondamentaux de cette physique quantique. Dans la première partie, nous montrerons comment et pourquoi nous sommes passés d'une vision classique à une vision quantique de l'atome. Dans la deuxième partie sera introduite la notion centrale de fonction d'onde dont on étudiera quelques propriétés fondamentales. On illustrera en particulier les notions d'orbitales atomique et moléculaire. La troisième partie abordera la question de la quantification de la lumière, de l'émergence du photon et l'étude de ses interactions avec les atomes.

Les trois parties sont indépendantes les unes des autres. A l'intérieur même des parties, les sous-parties sont souvent indépendantes les unes des autres.

Table des matières

1	L'atome : de la vision classique à la vision quantique	4
1.1	Le modèle de Rutherford	4
1.2	Le modèle de Bohr	8
2	Les propriétés quantiques des atomes	9
2.1	Discrétisation des niveaux d'énergie	9
2.2	Les relations d'incertitudes d'Heisenberg	13
2.3	Des orbitales atomiques aux orbitales moléculaires	14
3	De l'onde à la particule : le photon	18
3.1	La théorie de Planck du corps noir	18
3.2	Les interactions entre le photon et la matière	25

Formulaire

1. Formules mathématiques

1. Intégrales avec fonctions trigonométriques (n est un entier non nul) :

$$\int_0^\pi \sin^2(nx) \, dx = \frac{\pi}{2}, \quad \int_0^\pi x \sin^2(nx) \, dx = \frac{\pi^2}{4}, \quad \int_0^\pi x^2 \sin^2(nx) \, dx = \frac{\pi^3}{6} - \frac{\pi}{4n^2}.$$

2. Orthogonalité entre fonctions trigonométriques (n et m sont des entiers distincts) :

$$\int_0^\pi \sin(nx) \sin(mx) \, dx = 0 = \int_0^\pi \sin(nx) \cos(mx) \, dx.$$

3. Fonctions hyperboliques :

$$\cosh(x) = \frac{e^x + e^{-x}}{2}, \quad \sinh(x) = \frac{e^x - e^{-x}}{2}, \quad \tanh(x) = \frac{\sinh(x)}{\cosh(x)}.$$

4. Gradient d'une fonction $f(r)$ en coordonnées sphériques :

$$\overrightarrow{\text{grad}}(f) = \overrightarrow{\nabla}(f) = \frac{df}{dr} \vec{e}_r.$$

5. Formules d'analyse vectorielle (\vec{V} est un vecteur et Φ est un scalaire) :

$$\overrightarrow{\text{rot}}(\overrightarrow{\text{grad}}(\Phi)) = \vec{0}, \quad \text{div}(\overrightarrow{\text{rot}}(\vec{V})) = 0;$$

$$\overrightarrow{\text{rot}}(\overrightarrow{\text{rot}}(\vec{V})) = \overrightarrow{\text{grad}}(\text{div}(\vec{V})) - \Delta \vec{V}, \quad \Delta \Phi = \text{div}(\overrightarrow{\text{grad}}(\Phi))$$

6. Calcul de séries (x est un nombre réel tel que $|x| < 1$) :

$$\sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x}, \quad \sum_{n=0}^{\infty} nx^n = \frac{x}{(1-x)^2}.$$

2. Constantes fondamentales et grandeurs physiques

Constante de Planck : $h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J.s}$

Célérité de la lumière dans le vide : $c = 3,00 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$

Constante de Boltzmann : $k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ m}^2.\text{kg.s}^{-2}.\text{K}^{-1}$

Charge élémentaire : $e = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$

Masse de l'électron : $m_e = 9,11 \times 10^{-31} \text{ kg}$

Masse de la particule α : $m_\alpha = 6,70 \times 10^{-27} \text{ kg}$

Permittivité du vide : $\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$

Conductivité électrique du cuivre : $\sigma = 5,69 \times 10^7 \text{ S.m}^{-1}$

Nombre de charges du noyau d'or : $Z_{Au} = 79$

1 L'atome : de la vision classique à la vision quantique

Parmi les grandes questions ouvertes de la fin du 19^{ème} siècle, celles concernant le rayonnement des sources lumineuses ont conduit à repenser la structure fondamentale de l'atome. Que ce soit le rayonnement du corps noir avec sa catastrophe de l'ultra-violet ou le spectre d'émission discret de certaines sources, leurs observations ont permis de conclure que les échanges d'énergie entre la lumière et l'atome devaient se faire de façon discrète, par quanta d'énergie. Evidemment, cela tranchait radicalement avec la vision classique.

Quelques années après que Max Planck ait présenté sa résolution de la catastrophe de l'ultra-violet avec la première apparition de la constante fondamentale h qui portera désormais son nom, Niels Bohr a proposé le premier modèle quantique de l'atome d'hydrogène pour expliquer son spectre d'émission discret. La constante de Planck h joue un rôle crucial dans le modèle de Bohr de l'atome d'hydrogène et c'est véritablement à ce moment-là que commence l'élaboration de la physique quantique. Plus tard, on soulignera les limites du modèle de Bohr et on comprendra comment le modifier et l'adapter à tous les atomes.

Avant d'étudier le modèle de Bohr dans la partie 2, on reviendra sur le modèle classique de l'atome élaboré par Rutherford dans la partie 1.1.

1.1 Le modèle de Rutherford

Grâce aux résultats d'une célèbre expérience, Rutherford (avec l'aide de ses étudiants) a élaboré en 1911 un modèle classique de l'atome dans lequel les électrons tournent autour du noyau, de la même façon que les planètes tournent autour du Soleil. Entre les électrons et le noyau, l'espace est vide, ce qui a conduit Rutherford à qualifier la matière de lacunaire. Dans cette partie, nous allons étudier succinctement l'expérience de Rutherford et montrer les limites de son modèle classique de l'atome.

a. La diffusion de particules α par des atomes d'or

C'est en étudiant la diffusion de particules α lancées sur une feuille d'or très fine que Rutherford a illustré l'aspect lacunaire de la matière (figure 1). Il a en effet observé que la très grande majorité des particules α traversait la feuille d'or sans être déviées, comme si elles ne rencontraient rien sur leur passage. Toutefois, l'observation de quelques particules (de l'ordre de 0,01 %) pouvant être déviées très fortement a permis de conforter l'idée que l'atome était composé d'un noyau de charge positive quasi ponctuel autour duquel tournent des électrons de charge négative.

1. Donner un ordre de grandeur de la taille de l'atome d'hydrogène (que l'on notera a_H) et un ordre de grandeur de la taille du proton (que l'on notera a_p). Préciser alors l'idée de caractère lacunaire de la matière.
2. Dans l'expérience de Rutherford, les électrons ne semblent jouer aucun rôle dans la diffusion des particules α . On pourrait invoquer leur éventuelle très petite taille qu'on ne connaissait pas. Pour estimer la taille de l'électron, certains ont modélisé l'électron comme une boule de rayon R chargée uniformément. Le centre de la sphère est noté O et on munit l'espace d'un système de coordonnées sphériques pour repérer les points M de l'espace. On notera, en particulier, $r = OM$ la distance radiale et $\vec{e}_r = \overrightarrow{OM}/OM$ le vecteur de base radial des coordonnées sphériques.

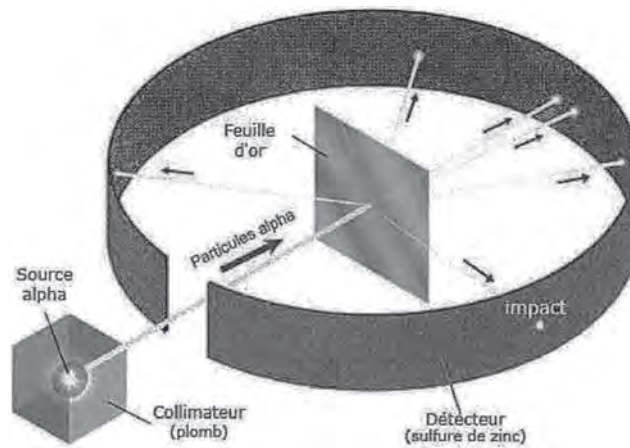


FIG. 1 – Illustration de l'expérience de Rutherford. Les particules α sont envoyées sur une feuille d'or. Une très grande partie des particules ne sont pas déviées. Les particules α sont ensuite détectées grâce à un écran circulaire fluorescent.

- Déterminer la densité volumique de charge ρ de l'électron en fonction de sa charge $-e$ et de son rayon R .
- Cette charge crée un champ électrostatique $\vec{E}(M)$ en tout point M de l'espace. Par des arguments de symétrie qu'on exposera clairement, montrer que le champ électrique s'écrit nécessairement sous la forme $\vec{E}(M) = E(r)\vec{e}_r$.
- Enoncer le théorème de Gauss pour l'électrostatique. En déduire l'expression de $E(r)$ pour toute valeur de r . On distinguera les cas $r \leq R$ et $r \geq R$.
- Quelle est la relation entre le potentiel électrostatique V et le champ électrostatique \vec{E} associé ? Pour un champ \vec{E} donné, le potentiel V est-il unique ?
- Ecrire les équations locales de l'électrostatique. Laquelle de ces équations locales permet de justifier l'existence d'un potentiel électrostatique pour tout champ électrostatique ?
- Calculer alors le potentiel électrostatique $V(r)$ pour le champ $\vec{E}(r)$ créé par l'électron. Pour cela, on supposera que le potentiel s'annule lorsque $r \rightarrow \infty$ et on montrera que :

$$\text{si } r \geq R \text{ alors } V(r) = -\frac{e}{4\pi\epsilon_0 r} \quad \text{et} \quad \text{si } r \leq R \text{ alors } V(r) = \frac{e}{8\pi\epsilon_0 R^3}(r^2 - 3R^2). \quad (1)$$

- L'énergie électrostatique \mathcal{E}_{elec} d'une distribution de densité de charges ρ , délimitée dans un domaine \mathcal{D} de l'espace est donnée par l'intégrale volumique suivante

$$\mathcal{E}_{elec} = \frac{1}{2} \int_{\mathcal{D}} \rho(M) V(M) d\tau(M) \quad (2)$$

où $V(M)$ est le potentiel créé par la distribution de charges au point M . L'intégrale porte sur les points M du domaine \mathcal{D} et l'élément de volume infinitésimal est donné par $d\tau(M) = r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi$ au voisinage d'un point M repéré par ses coordonnées sphériques (r, θ, ϕ) . Déterminer alors l'énergie électrostatique de l'électron dans ce modèle.

- h. Pour estimer le rayon R de l'électron, on estime que l'énergie de masse (relativiste) \mathcal{E}_m de l'électron a une origine purement électrostatique et est précisément égale à l'énergie \mathcal{E}_{elec} . En déduire une expression de R en fonction des différentes constantes fondamentales mises en jeu.
 - i. Faire l'application numérique. Cette valeur de R semble-t-elle possible ? Discuter le résultat.
3. Les électrons ne jouent en fait aucun rôle dans l'expérience de Rutherford. On se concentre alors sur l'interaction entre une particule α et le noyau d'un atome d'or.
- a. Qu'est-ce qu'une particule α ?
 - b. Une particule α possède une charge positive égale à $2e$ où e est la charge élémentaire. Décrire de manière succincte un protocole expérimental permettant d'accélérer une telle particule.
 - c. Quel pourrait être le rôle du collimateur au plomb dans l'expérience de Rutherford illustrée dans la figure (1) ?
 - d. On suppose la particule α ponctuelle alors que le noyau d'or est modélisé comme une sphère de centre O et de rayon a_0 . Par ailleurs, la masse du noyau étant bien plus importante que celle de la particule α , on supposera que le noyau reste immobile lors de la diffusion.
On s'intéresse tout d'abord à une particule α "faiblement" déviée par un noyau d'or. Expliquer succinctement pourquoi la particule α est déviée. Quelle est la nature de la trajectoire de la particule α ?
 - e. L'expérience de Rutherford permet d'estimer la taille du noyau en étudiant en particulier les particules α ayant rebondi sur le noyau, c'est-à-dire ayant été diffusées avec un angle de 180° (par rapport à la direction incidente), comme indiqué sur la figure (2).

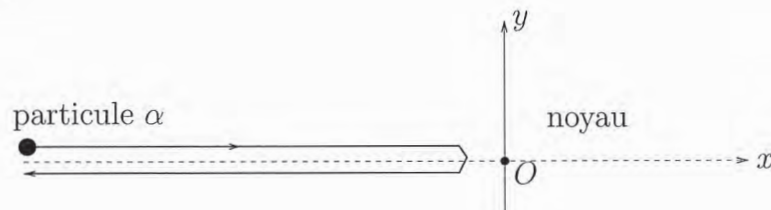


FIG. 2 – Les particules α sont émises avec une vitesse v_0 . Celles qui “rebondissent” s’approchent du noyau jusqu’à une distance a_{min} de son centre avant de rebrousser chemin. Le point O représente le centre du noyau.

Ainsi, une telle particule est émise avec une vitesse v_0 , s’approche du noyau à une distance a_{min} , puis rebrousse chemin. Tant que $a_{min} > a_0$, on peut supposer la diffusion élastique, sinon elle est inélastique. Nous allons étudier ces deux situations.

- i. On suppose tout d’abord le choc élastique. Déterminer, dans ce cas, l’énergie mécanique $E_m(M)$ de la particule α lorsqu’elle se trouve en un point M tel que $OM = r$ à la vitesse v . On notera m_α la masse de la particule α .
- ii. On suppose qu’à l’instant initial, la particule α est infiniment éloignée du noyau d’or et sa vitesse est v_0 . En déduire la distance minimale a_{min} entre le noyau et la particule α en fonction de la vitesse v_0 en particulier.

- iii. Supposons que l'on puisse comparer l'énergie cinétique initiale de la particule α à l'énergie cinétique à son retour après interaction avec un noyau (ce n'est pas ce que Rutherford a fait dans son expérience historique). On constaterait alors que la diffusion est élastique tant que la vitesse d'émission est plus faible que $v_{max} = 2 \times 10^7 \text{ m.s}^{-1}$. Donner alors une valeur numérique pour le rayon du noyau a_0 . Discuter le résultat obtenu.
 - iv. Lorsque la vitesse d'émission de la particule α est supérieure à v_{max} , la diffusion devient inélastique et une partie de l'énergie de la particule est absorbée par le noyau. Comment pourrait se manifester cette absorption d'énergie par le noyau ?
4. Suite à cette expérience, Rutherford a proposé en 1911 le modèle planétaire de l'atome dans lequel une charge positive est concentrée dans un "petit" noyau au centre alors que les électrons tournent autour du noyau par le fait de l'interaction électromagnétique. Quel modèle pour l'atome était communément admis avant les expériences de Rutherford ? Quel physicien avait développé ce modèle ?

b. L'instabilité de l'atome classique

Malgré les progrès conceptuels sur la compréhension fondamentale de la matière qu'a permis de faire l'expérience de Rutherford, le modèle planétaire souffrait d'un problème important. Il ne permettait pas de comprendre la stabilité de l'atome ! En effet, toute particule chargée accélérée rayonne et perd donc de l'énergie. Il en est ainsi avec le modèle classique de l'atome où les électrons en rotation autour du noyau sont accélérés, ils devraient donc perdre de l'énergie et ainsi s'écrouler sur le noyau au bout d'un certain temps. Par conséquent, selon la théorie classique, un atome aurait un temps de vie fini.

Le but de cette partie est d'évaluer le temps de vie de l'atome d'hydrogène dans le cadre du modèle de Rutherford.

1. Dans un premier temps, on suppose que l'électron tourne autour du noyau avec une trajectoire circulaire de rayon r . Déterminer alors la norme de la vitesse v et celle de l'accélération a .
2. Calculer également l'expression E_m de son énergie mécanique en supposant que l'énergie potentielle E_p s'annule lorsque le rayon est infiniment grand.
3. A cause de son accélération, l'électron rayonne et perd ainsi de l'énergie. La puissance P perdue par rayonnement dépend de la norme de son accélération a et de la charge e de l'électron, mais aussi des constantes caractéristiques du rayonnement que sont la célérité de la lumière dans le vide c et la permittivité du vide ϵ_0 . Par des arguments d'analyse dimensionnelle, déterminer une expression de P sous la forme :

$$P = K e^\alpha \epsilon_0^\beta c^\gamma a^\delta \quad (3)$$

où $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ sont des entiers et K est une constante sans dimension. Larmor a montré dans un modèle non-relativiste que $K = 1/(6\pi)$. On prendra cette valeur par la suite.

4. En appliquant le théorème de l'énergie mécanique, montrer qu'en raison de la perte par rayonnement le rayon de la trajectoire diminue selon la loi

$$\frac{dr^3}{dt} = -\frac{e^4}{4\pi^2 c^3 \epsilon_0^2 m_e^2} \quad (4)$$

5. Intégrer cette équation et évaluer le temps de vie τ de l'atome en fonction de la taille de l'atome d'hydrogène a_H , de celle du proton a_p et des données du problème.
6. Donner alors un ordre de grandeur pour τ . En déduire les limites du modèle classique de l'atome de Rutherford.

Rutherford a ainsi mis la communauté scientifique sur la bonne voie avec le modèle planétaire de l'atome mais nombreux étaient les aspects qui restaient obscurs comme cette question de la stabilité de l'atome. Le modèle de Rutherford ne permettait pas de comprendre non plus la nature discrète du spectre d'émission de certaines sources qu'on observait depuis déjà longtemps sans pouvoir en donner une interprétation. En fait, ces deux problèmes majeurs du modèle de Rutherford sont intimement liés...

1.2 Le modèle de Bohr

C'est Niels Bohr, physicien danois, qui a ouvert la voie vers la construction d'un modèle quantique de l'atome d'hydrogène alors qu'il travaillait dans le laboratoire de Rutherford. Son modèle, certes encore imparfait, résout le problème de la stabilité évoqué ci-dessus et a permis de franchir un pas décisif vers l'élaboration de la physique quantique.

Niels Bohr connaissait les travaux de Planck et d'Einstein qui aboutissaient à cette idée que les échanges d'énergie électromagnétique se faisait par paquets discrets et non de façon continue. Pourquoi alors, s'était-il demandé, les rayons des orbites des atomes resteraient continus et ne prendraient-ils pas des valeurs discrètes également ?

1. On considère l'atome d'hydrogène. Pour commencer, on suppose, comme dans la partie précédente, que l'électron tourne autour du noyau avec une trajectoire circulaire de rayon r . On munit le plan de la trajectoire d'un système de coordonnées polaires dont l'origine O est confondue avec le centre de la trajectoire. L'électron est repéré par son vecteur position $\vec{r} = \overrightarrow{OM}$ et son vecteur vitesse est noté \vec{v} . Définir le moment cinétique de l'électron \vec{L} par rapport au point O . Déterminer alors sa norme L en fonction de r et v .
2. L'hypothèse fondamentale du modèle de Bohr consiste à supposer que seules les trajectoires permises sont celles pour lesquelles le moment cinétique est quantifié selon la loi

$$L = n\hbar \quad (5)$$

où n est un entier strictement positif et $\hbar = \frac{h}{2\pi}$. Vérifier que la relation de quantification (5) est bien homogène. Ainsi, une trajectoire circulaire autorisée est entièrement caractérisée par la donnée d'un entier strictement positif n .

3. Déduire de cette règle de quantification (5) que le rayon r_n de la trajectoire caractérisée par n ainsi que la vitesse v_n et l'énergie E_n de l'électron sur cette trajectoire sont données par

$$r_n = n^2 r_1, \quad v_n = \alpha \frac{c}{n}, \quad E_n = -\frac{E_1}{n^2} \quad (6)$$

où on déterminera les expressions du rayon de Bohr r_1 , de la constante de structure fine α et de l'énergie d'ionisation E_1 . Calculer numériquement leurs valeurs.

4. En quoi est-ce que le modèle de Bohr permet de résoudre le problème de la stabilité de l'atome ?

5. Pour expliquer la nature discrète du spectre de certaines sources lumineuses, Bohr a postulé, en plus de la règle de quantification (5), qu'un électron pouvait passer d'un niveau d'énergie E_n à un niveau d'énergie E_m en émettant ou en absorbant des photons dont l'énergie E_γ est précisément donnée par la différence entre les niveaux d'énergie $E_\gamma = |E_n - E_m|$. Après avoir rappelé la relation entre l'énergie E_γ d'un photon et sa fréquence ν , déterminer la fréquence et la longueur d'onde dans le vide λ du photon émis ou absorbé lors de la transition entre deux états d'énergies E_n et E_m .

Ce modèle très simple est redoutablement efficace pour comprendre les propriétés quantiques de l'atome d'hydrogène mais il atteint vite ses limites. En particulier, on ne peut pas l'adapter simplement pour expliquer les propriétés des atomes plus complexes que l'atome d'hydrogène. Il a toutefois permis d'ouvrir une grande porte vers le monde de l'infiniment petit.

2 Les propriétés quantiques des atomes

Max Planck et Albert Einstein ont été les premiers à comprendre, au tout début du 20ème siècle, que la lumière, jusqu'alors considérée comme onde, pouvait revêtir les caractéristiques d'un corpuscule, le photon. Dans les années 1920, Louis de Broglie postule que cette dualité onde-corpuscule se généralise aux particules élémentaires matérielles. Cette caractéristique ondulatoire de la matière est même fondamentale puisqu'elle attribue à toute particule une fonction d'onde. C'est Max Born qui l'interprètera en terme de probabilités. Erwin Schrödinger écrira son équation d'évolution.

L'objet de cette partie est d'étudier certaines propriétés fondamentales de la fonction d'onde à travers des exemples simples.

2.1 Discrétisation des niveaux d'énergie

Etudier directement l'électron en interaction avec le proton dans l'atome d'hydrogène est un problème totalement soluble mais techniquement complexe. Pour le simplifier, on modélisera l'électron comme une particule évoluant librement dans une boîte à une seule dimension. Plus précisément, on considère une particule ponctuelle de masse m piégée dans un puits de potentiel infini à une dimension représenté sur la figure (3). On munit l'axe du mouvement de la particule d'un système de coordonnées où O est l'origine et \vec{e}_x le vecteur unitaire. Le puits de potentiel infini est un modèle où l'énergie potentielle $V(x)$ de la particule est nulle lorsque $x \in [0, L]$, sinon elle est infinie.

On pourra ainsi interpréter la particule dans le puits de potentiel comme un modèle simple d'un électron lié au proton où la variable x représenterait la distance de l'électron au proton. Ce modèle est simple et atteint vite ses limites mais il sera largement suffisant pour comprendre précisément la quantification des niveaux d'énergie.

a. Brève étude de la théorie classique

Avant d'étudier le puits de potentiel quantique, nous allons voir dans quelle mesure le puits de potentiel infini est une bonne modélisation de l'interaction entre le proton et l'électron. On note alors m_e et m_p les masses de l'électron et du proton.

1. On suppose que le proton est immobile dans le référentiel du laboratoire supposé galiléen alors que l'électron est en mouvement. Qu'est-ce qui peut justifier cette hypothèse ?

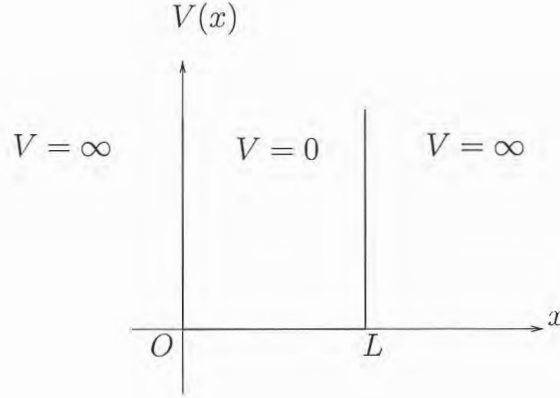


FIG. 3 – La particule de masse m se déplace a priori selon l'axe (Ox) . Ce schéma représente l'allure de l'énergie potentielle $V(x)$ de la particule en fonction de sa position x . Compte tenu de sa forme, on qualifie souvent ce type d'énergie potentielle de puits de potentiel infini.

2. On considère seulement l'interaction électrostatique entre l'électron et le proton dans la suite du problème. Quelle propriété particulière de cette interaction permet de conclure que la trajectoire de l'électron est nécessairement plane ?
3. On admet que cela est bien le cas et on munit le plan de la trajectoire d'un système de coordonnées polaires dont le centre O est confondu avec le centre du proton. L'électron, dont la position est notée M , est repéré dans ce référentiel par la distance $r = OM$ et l'angle θ formé entre un axe fixe et le vecteur \overrightarrow{OM} . Faire un schéma dans lequel on fera apparaître le point M , ses coordonnées polaires (r, θ) et la base de vecteurs $(\vec{e}_r, \vec{e}_\theta)$ associée au système de coordonnées polaires.
4. Appliquer la seconde loi de Newton à l'électron et montrer que les fonctions $r(t)$ et $\theta(t)$ satisfont les équations différentielles suivantes :

$$m_e \left(\frac{d^2 r}{dt^2} - r \left(\frac{d\theta}{dt} \right)^2 \right) = -\frac{K}{r^2} \quad \text{et} \quad \frac{d}{dt} \left(r^2 \frac{d\theta}{dt} \right) = 0 \quad (7)$$

où K est une constante fondamentale que l'on déterminera. Donner une interprétation géométrique de la seconde équation.

5. Dédire de ces deux équations que $r(t)$ satisfait l'équation suivante :

$$m_e \frac{d^2 r}{dt^2} = -\frac{K}{r^2} + \frac{K_1}{r^3} \quad (8)$$

où K_1 est une constante positive que l'on ne cherchera pas à expliciter.

6. Montrer que l'on peut interpréter cette équation différentielle pour $r(t)$ comme l'équation du mouvement d'une particule fictive de masse m_e évoluant a priori sur le demi-axe réel $r > 0$ et soumise à une force qui dérive de l'énergie potentielle $E_p(r)$ donnée par

$$E_p(r) = -\frac{K}{r} + \frac{K_1}{2r^2}. \quad (9)$$

Tracer schématiquement $E_p(r)$. Montrer que, selon la valeur de son énergie mécanique E , la particule fictive décrit une trajectoire fermée ou une trajectoire ouverte. On parle respectivement d'état lié ou d'état de diffusion de la particule classique.

7. Par souci de simplification, on modélise l'énergie potentielle $E_p(r)$ par le puits infini $V(x)$ en identifiant la variable radiale r à la position x . Quelles sont les limites de ce modèle ? En particulier, on décrira un phénomène physique que le modèle du puits infini ne peut pas prédire.
8. A quelles conditions sur l'énergie de la particule la modélisation de l'énergie potentielle par le puits infini est-elle toutefois pertinente ? On supposera ces conditions satisfaites par la suite.
9. On étudie maintenant le mouvement d'une particule classique dans le puits de potentiel infini $V(x)$.
 - a. Justifier que classiquement la particule ne peut pas se trouver dans les zones où le potentiel est infini.
 - b. Décrire alors le mouvement de la particule dans la zone où le potentiel est nul.

Comme cela a déjà été souligné dans l'introduction de cette partie, la quantification de la dynamique de l'électron en interaction coulombienne avec le noyau est un système dit intégrable dont on peut décrire les états quantiques et les niveaux d'énergie de façon exacte. D'ailleurs, cette étude aboutit exactement aux niveaux d'énergie prédits dans le modèle de Bohr mais maintenant l'électron est décrit par une fonction d'onde. Comme la résolution du problème est toutefois relativement complexe, on étudiera dans la suite le modèle du puits de potentiel infini, en ayant conscience de ses limites.

b. Etude du puits infini quantique

Dans la théorie quantique, la particule n'est plus décrite comme un point mais comme une fonction d'onde $\psi(x, t)$ qui est a priori complexe. On dit que la fonction d'onde caractérise un état quantique de la particule. On reviendra sur l'interprétation physique de la fonction d'onde plus tard mais pour le moment, on précise qu'elle satisfait la condition de normalisation suivante :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x, t)|^2 dx = 1. \quad (10)$$

Cette fonction d'onde satisfait l'équation de Schrödinger que l'on peut écrire dans ce cas sous la forme suivante :

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x)\psi(x, t). \quad (11)$$

1. Vérifier que cette équation est bien homogène.
2. Montrer que, pour que l'équation (11) ait un sens physique dans les zones où le potentiel est infini, la fonction d'onde est nécessairement nulle.
3. Ecrire l'équation de Schrödinger dans la zone où le potentiel est nul. C'est donc cette équation qu'on va chercher à résoudre par la suite.
4. On cherche des solutions par la méthode de séparation des variables, $\psi(x, t) = F(x)\chi(t)$ où $F(x)$ ne dépend que de la variable de position et $\chi(t)$ que de la variable de temps. Dans un modèle plus réaliste, $F(x)$ serait l'orbitale atomique de la particule. Montrer que la fonction $\chi(t)$ s'écrit nécessairement (à une constante multiplicative près) sous la forme

$$\chi(t) = e^{-iEt/\hbar} \quad (12)$$

où E est une constante qui représente l'énergie de la particule dans l'état $\psi(x, t)$. Vérifier que E est bien homogène à une énergie.

5. Ecrire l'équation que doit satisfaire la fonction $F(x)$. Donner les solutions générales pour $F(x)$ lorsque E est positive et lorsque E est négative.
6. Justifier que $F(0) = 0 = F(L)$. En déduire que l'équation de Schrödinger n'admet pas de solution lorsque $E < 0$. On ne s'intéressera pas ici au cas où $E = 0$.
7. Si on interprète la particule dans le puits de potentiel comme un modèle de l'électron lié à son proton, pourquoi peut-on dire que l'atome ainsi modélisé est stable (contrairement au modèle classique) ?
8. Dans le cas où $E > 0$, l'équation de Schrödinger admet une infinité de solutions compatibles avec les conditions aux limites $F(0) = 0 = F(L)$. Montrer que ces solutions sont indexées par un entier strictement positif n et sont données par les fonctions :

$$F_n(x) = N \sin\left(n \frac{\pi x}{L}\right) \quad (13)$$

où N est une constante multiplicative. Déterminer la valeur de N en utilisant la condition de normalisation (10).

9. Tracer les orbitales atomiques des trois premiers états quantiques $F_1(x)$, $F_2(x)$ et $F_3(x)$ sur un schéma. Ces graphes rappellent un phénomène ondulatoire à une dimension, de quel phénomène s'agit-il ?
10. Montrer que l'énergie E de la particule est nécessairement quantifiée et que ses valeurs possibles E_n dépendent d'un entier n . Noter que E_n représente l'énergie de la particule lorsqu'elle se trouve dans l'état quantique suivant

$$\psi_n(x, t) = e^{-i \frac{E_n t}{\hbar}} F_n(x). \quad (14)$$

On dit que $\psi_n(x, t)$ est un état propre de l'énergie.

11. Ce modèle très simple permet ainsi de comprendre que la quantification des niveaux d'énergie est en fait intimement liée à l'existence de conditions aux limites $F(0) = 0 = F(L)$. Plus précisément, c'est parce que la particule est classiquement dans un état lié qu'elle a des niveaux d'énergie discrets dans la théorie quantique. Expliquer alors pourquoi l'énergie E peut être infiniment grande dans notre modèle simplifié alors que ce n'est pas le cas pour l'électron dans l'atome d'hydrogène.

c. Interprétation et étude de la fonction d'onde

L'interprétation physique de la fonction d'onde a été au centre de nombreuses discussions scientifiques. De Broglie, qui a découvert la dualité onde-corpuscule, interprétait cette fonction comme une onde "pilote" qui dirigerait la trajectoire de la particule. Or cette vision s'est vite heurtée à des incohérences. C'est Max Born qui en 1926 a découvert l'interprétation probabiliste de la fonction d'onde, celle qui est la plus communément acceptée aujourd'hui même si elle suscita à l'époque de très vives réactions.

D'après Max Born, la fonction d'onde $\psi(x, t)$ permet de déterminer une amplitude de probabilité. Plus précisément, la probabilité de trouver la particule entre les points d'abscisse x et $x + dx$ est donnée par

$$P(x, t) dx = |\psi(x, t)|^2 dx. \quad (15)$$

Par conséquent, la mesure de la position de la particule est un processus probabiliste. Il en est de même pour la mesure de toute grandeur physique f . Plusieurs mesures consécutives de f conduisent, en général, à des valeurs différentes. Lorsque f est une grandeur qui ne dépend que de la position x , on peut la modéliser comme une fonction $f(x)$ et il est possible de définir sa valeur moyenne spatiale $\langle f \rangle$:

$$\langle f \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) |\psi(x, t)|^2 dx \quad (16)$$

lorsque la particule se trouve dans l'état quantique $\psi(x, t)$.

1. Interpréter la condition de normalisation (10) de la fonction d'onde.
2. Déterminer la valeur moyenne de la position x de la particule lorsqu'elle se trouve dans l'état quantique $\psi_n(x, t)$ définie par (14). Interpréter le résultat.
3. Lorsque la grandeur physique f qu'on cherche à mesurer ne dépend pas de x , mais de l'impulsion $\vec{p} = p\vec{e}_x$ de la particule par exemple, la formule (16) pour déterminer sa valeur moyenne n'est plus valable. Par exemple, les valeurs moyennes de p et de p^2 , pour une particule se trouvant dans un état quantique $\psi(x, t)$, sont données par les intégrales :

$$\langle p \rangle = i\hbar \int_{-\infty}^{+\infty} \overline{\psi(x, t)} \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial x} dx \quad \text{et} \quad \langle p^2 \rangle = -\hbar^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \overline{\psi(x, t)} \frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial x^2} dx \quad (17)$$

où $\overline{\psi(x, t)}$ est le complexe conjugué de $\psi(x, t)$.

- a. Vérifier que les formules précédentes (17) sont bien homogènes.
- b. On suppose que la particule se trouve dans un état $\psi_n(x, t)$. Déterminer dans ce cas les valeurs de $\langle p \rangle$ et de $\langle p^2 \rangle$. Interpréter physiquement les résultats obtenus.
- c. On suppose maintenant que la particule se trouve dans un état quantique défini par une fonction d'onde du type :

$$\psi_{n,m}(x, t) = \alpha_n \psi_n(x, t) + \alpha_m \psi_m(x, t) \quad (\text{avec } n \neq m) \quad (18)$$

où α_m et α_n sont des coefficients complexes tels que la condition (10) est vérifiée.

- i. On dit que la particule se trouve dans une superposition de deux états propres de l'énergie. Pourquoi ? Quelle propriété de l'équation de Schrödinger (11) permet de conclure que la superposition d'états $\psi_{n,m}(x, t)$ en est une solution ?
- ii. Quelle relation doivent satisfaire les coefficients α_n et α_m pour que la condition (10) soit satisfaite ?
- iii. Calculer les valeurs moyennes $\langle p \rangle$ et $\langle p^2 \rangle$ lorsque la particule se trouve dans l'état $\psi_{n,m}(x, t)$. En déduire la valeur moyenne de l'énergie de la particule $\langle E \rangle$ dans cet état. Interpréter le résultat obtenu.

2.2 Les relations d'incertitudes d'Heisenberg

Les relations d'incertitudes établies par le physicien Allemand Werner Heisenberg constituent un des résultats les plus frappants de la physique quantique. De manière schématique, elles disent qu'on ne peut pas connaître simultanément, lors d'une mesure, la position et la

quantité de mouvement (ou bien la vitesse) d'une particule avec une précision aussi grande que l'on veut. Cette impossibilité n'est pas le fait d'une limite technologique sur l'appareillage de mesure, elle est intrinsèque aux systèmes quantiques.

Nous allons illustrer ces relations à travers le modèle simple de la particule dans le puits de potentiel infini. Pour cela, on supposera qu'un expérimentateur essaie d'évaluer la position et la quantité de mouvement de la particule piégée dans le puits de potentiel infini. La particule se trouve dans un état quantique $\psi_n(x, t)$.

1. Dans un premier temps, l'expérimentateur cherche à mesurer la quantité de mouvement $\vec{p} = p\vec{e}_x$ de la particule et à chiffrer la dispersion des mesures Δp que l'on identifiera à l'incertitude sur la mesure. Il effectue plusieurs mesures et obtient la valeur moyenne $\langle p \rangle$ pour l'impulsion et définit l'incertitude sur la mesure Δp par

$$\Delta p = \sqrt{\langle p^2 \rangle - \langle p \rangle^2}. \quad (19)$$

Pourquoi prendre cette définition de l'incertitude ? Déterminer Δp en fonction de n , \hbar et L .

2. Dans un second temps, l'expérimentateur cherche à mesurer la position x de la particule. Il effectue également plusieurs mesures et obtient la valeur moyenne $\langle x \rangle$ avec une incertitude Δx sur la mesure de la position donnée par :

$$\Delta x = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2}. \quad (20)$$

Calculer Δx explicitement.

3. Montrer que Δx et Δp satisfont une égalité de la forme

$$\Delta x \times \Delta p = C \quad (21)$$

où C est une constante qui ne dépend que de \hbar et de n .

4. Montrer alors que, en modifiant le dispositif expérimental, on ne peut pas réduire l'incertitude Δx sur la mesure de la position sans augmenter l'incertitude Δp sur la mesure de l'impulsion.
5. En fait, Heisenberg a montré que si une particule se trouve dans un état quantique $\psi(x, t)$ quelconque, les mesures de sa position et de sa quantité de mouvement sont associées à des incertitudes Δx et Δp qui satisfont l'inégalité suivante :

$$\Delta x \times \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (22)$$

Comparer la valeur de C obtenue dans l'égalité (21) à $\hbar/2$ et interpréter la différence observée.

6. Quel type d'états quantiques $\psi(x, t)$ pourraient minimiser l'inégalité de Heisenberg ?

2.3 Des orbitales atomiques aux orbitales moléculaires

Par souci de simplicité, on a modélisé l'électron lié au proton dans l'atome d'hydrogène comme une particule dans un puits de potentiel. En restant dans le cadre de ce modèle, on