

Physique : DM13

Vers une nouvelle définition du kelvin

L'actuelle définition de l'unité de température, le kelvin, est fondée sur la valeur du point triple de l'eau, fixé à la température $T_{PT} = 273,16 \text{ K}$.



Figure 1 Appareil à point triple de l'eau

Pour s'abstraire de la référence à une substance particulière, en l'occurrence l'eau, il serait préférable de relier la définition de l'unité de température à des constantes fondamentales. Ainsi, dans la future définition du système international d'unités, il est envisagé de fixer une valeur numérique exacte de la constante de Boltzmann k_B . Le kelvin serait alors défini par

Le kelvin est l'unité de température thermodynamique ; son amplitude est déterminée en fixant la valeur numérique de la constante de Boltzmann à exactement $1,3806xx \times 10^{-23}$ lorsqu'elle est exprimée en $\text{s}^{-2} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{K}^{-1}$, unité du SI égale au $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$.

Le symbole xx désigne les chiffres qui entreront dans le choix de k_B et qui seront fixés par l'incertitude atteinte dans plusieurs expériences en cours de développement. Par conséquent, la mesure d'une température ne portera plus sur T seul, mais sur le produit $k_B T$, lui-même relié au mètre, à la seconde et au kilogramme. Pour que le choix de la valeur exacte de k_B soit pertinent, il est essentiel que les mesures actuelles de k_B soient réalisées à l'aide d'expériences faisant appel à des lois physiques différentes. Ce problème étudie plusieurs méthodes de mesure de cette constante.

La constante des gaz parfaits R est liée à la constante de Boltzmann k_B et à la constante d'Avogadro N_A par $R = N_A k_B$.

Les différentes parties de ce problème sont indépendantes. Une liste de données utiles et un formulaire figurent en fin d'énoncé.

I L'agitation thermique

I.A – L'agitation thermique dans l'atmosphère

I.A.1) On décrit le champ de pression d'une atmosphère isotherme de température T dans un champ de pesanteur uniforme $\vec{g}$. Le modèle de fluide est celui du gaz parfait ; la masse molaire du gaz est M . À l'altitude nulle $z = 0$, la pression est P_0 , la densité volumique de molécules est N_0 .

a) Établir, à partir de l'équilibre d'un domaine d'atmosphère, l'expression de la pression $P(z)$.

b) En déduire l'expression de la densité volumique $n_v(z) = N_0 \exp\left(-\frac{mgz}{k_B T}\right)$ en fonction de l'altitude, où m est la masse d'une molécule. Que représente le terme mgz pour une molécule ?

I.A.2) Déduire de la loi précédente une hauteur caractéristique H de l'atmosphère, en fonction de k_B , T , m et g . Quelle vitesse v_ℓ atteindrait une molécule en chute libre tombant de la hauteur H sans vitesse initiale ?

Comparer v_ℓ à la vitesse quadratique moyenne v_q donnée par $v_q^2 = \frac{3k_B T}{m}$ de cette molécule dans un gaz à la température T .

I.A.3) Les molécules de l'atmosphère gardent une agitation incessante. Pourtant, l'expérience de la vie courante montre qu'une balle qu'on lance finit par s'immobiliser, après éventuellement quelques rebonds.

Y a-t-il vraiment immobilisation absolue de la balle ?

I.B – L'agitation thermique dans un circuit électrique

I.B.1) Dans un métal à la température T , les électrons libres forment un gaz circulant dans le réseau cristallin des cations. Peut-on utiliser la physique non relativiste pour décrire les électrons libres à température ambiante ?

L'agitation thermique des électrons libres est responsable de fluctuations de l'intensité électrique traversant un circuit, appelées bruit thermique. Ainsi, même en l'absence de générateur, il apparaît dans un circuit fermé comportant une résistance, à toute température T non nulle, une intensité $i(t)$ et une tension $u(t)$ fluctuantes. Il s'agit ici d'établir l'expression, appelée formule de NYQUIST, de la valeur efficace de cette tension d'origine thermique.

I.B.2) Soit le circuit formé d'un condensateur de capacité C et d'une bobine idéale d'inductance L (figure 2).

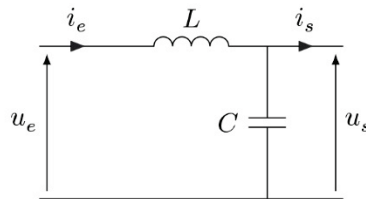


Figure 2 Circuit LC

Établir deux relations indépendantes entre les grandeurs temporelles u_e , u_s , i_e , i_s et leurs dérivées.

I.B.3) Pour étudier les fluctuations de tension et d'intensité liées au bruit thermique d'une résistance, on place à la suite de celle-ci une ligne électrique bifilaire constituée de deux fils parallèles. Cette ligne est repérée par l'axe Ox . On considère dans cette question une portion de ligne de longueur infinitésimale dx et on note respectivement λ et γ les inductance et capacité linéiques de cette ligne (figure 3).

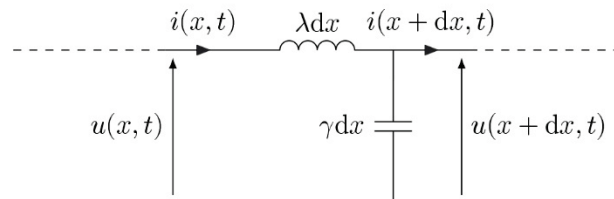


Figure 3 Schéma électrique d'une portion de ligne de longueur dx

- Établir deux équations aux dérivées partielles indépendantes reliant les fonctions $u(x, t)$ et $i(x, t)$, λ et γ .
- En déduire l'équation de propagation pour la seule fonction $u(x, t)$. Donner l'expression de la célérité c_e des ondes en fonction de λ et γ .
- Soient $\underline{u}(x, t) = \underline{U} \exp i(\omega t - kx)$ et $\underline{i}(x, t) = \underline{I} \exp i(\omega t - kx)$ les solutions harmoniques en notation complexe. Établir l'équation de dispersion de la ligne. On appelle résistance caractéristique de la ligne le rapport $R_c = \underline{U}/\underline{I}$. Exprimer λ et γ en fonction de la célérité c_e et de R_c .

I.B.4) La ligne précédente a pour longueur D . Elle est fermée à ses deux extrémités par un court-circuit (figure 4) après avoir été alimentée par un générateur de tension.

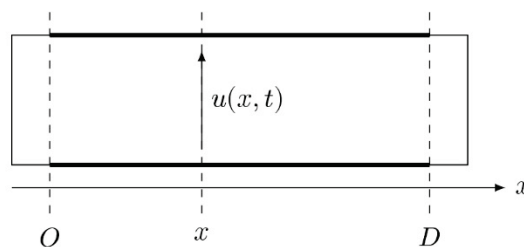


Figure 4 Ligne court-circuitée

- On cherche les solutions $u(x, t)$ pouvant exister sur la ligne fermée sous forme de modes propres

$$u(x, t) = U(x) \cos(\omega t)$$

Établir l'équation différentielle régissant $U(x)$.

Montrer, en précisant les conditions aux limites, que les solutions s'écrivent

$$U(x) = U_{0n} \sin(K_n x)$$

où K_n est proportionnel à un entier n appelé l'ordre du mode et U_{0n} une constante quelconque. En déduire les pulsations ω_n des modes propres en fonction de n , D et c_e .

b) Dans un intervalle de fréquence de largeur Δf , quel est le nombre N de modes propres ? On supposera que Δf est suffisamment grand pour que N soit grand devant 1 ($N \gg 1$).

c) Soit $u_n(x, t)$ le mode propre d'ordre n d'amplitude U_{0n} . Quelle est l'expression de l'intensité $i_n(x, t)$ du mode d'ordre n , en fonction de U_{0n} , n , R_c , D et ω_n ? On prendra l'intensité nulle pour $U_{0n} = 0$.

I.B.5)

a) Donner l'expression de l'énergie $e_n(x, t)$ emmagasinée dans le tronçon de ligne entre les abscisses x et $x + dx$ pour le mode d'ordre n , en fonction de U_{0n} , γ , λ , K_n et ω_n . Exprimer sa moyenne temporelle $\langle e_n \rangle(x)$. Commenter.

b) En déduire l'énergie moyenne $\langle E_n \rangle$ du mode d'ordre n dans la ligne entière en fonction de U_{0n} , R_c , c_e et D .

I.B.6) Les modes propres sont générés par l'agitation thermique dans la résistance branchée à l'entrée de la ligne, qui est ensuite remplacée instantanément par un court-circuit. Le transfert d'énergie entre la résistance et la ligne est réalisé lorsque la résistance caractéristique R_c de la ligne est égale à la résistance R . Dans ce cas, on montre qu'en moyenne, l'énergie du mode d'ordre n est $\langle E_n \rangle = k_B T$.

a) En déduire l'expression du carré de la valeur efficace $u_{\text{eff}n}^2(x)$ de la tension du mode d'ordre n au point x , en fonction de R , D , c_e , k_B et T . Montrer que $u_{\text{eff}n}^2(x) = U_{\text{eff}n}^2 \sin^2(K_n x)$ où $U_{\text{eff}n}$ est une constante, appelée valeur efficace du mode n , qu'on déterminera.

b) Les carrés des valeurs efficaces des différents modes s'ajoutent. En déduire que la valeur efficace U_{eff} correspondant aux modes dont les fréquences sont comprises dans l'intervalle de fréquence de largeur Δf est donnée par la formule de NYQUIST

$$u_{\text{eff}} = \sqrt{4k_B T R \Delta f}$$

I.B.7) Les modes propres générés par la résistance sont mesurés par une chaîne électronique schématisée ci-dessous (figure 5).

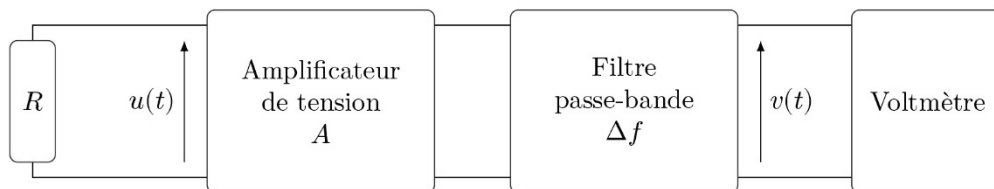


Figure 5 Mesure de la tension efficace de bruit thermique

On trace (figure 6) la valeur efficace v_{eff} mesurée par le voltmètre en fonction de la résistance pour deux valeurs de la bande passante Δf , pour $A = 500$ et $T = 300$ K.

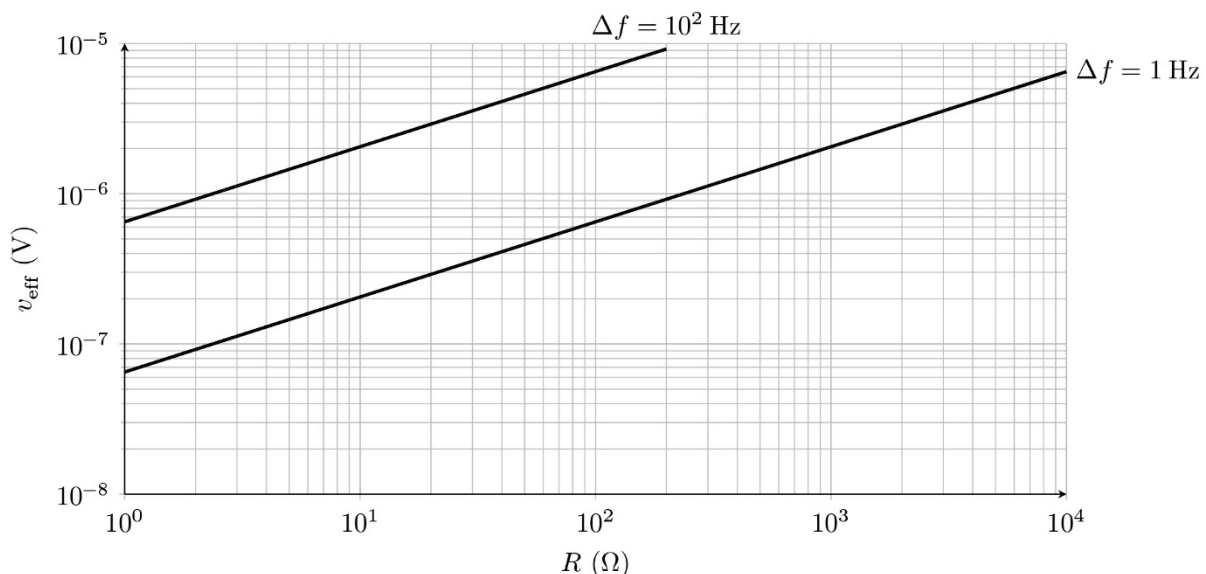


Figure 6 Valeurs efficaces $v_{\text{eff}}(R)$

a) Montrer que ces courbes sont compatibles avec la formule de NYQUIST. En déduire un ordre de grandeur de la constante de Boltzmann.

b) Pourquoi faut-il protéger le montage expérimental par une enceinte métallique ?

Une mesure précise nécessite plusieurs jours d'acquisition. Quels sont alors les facteurs qui peuvent en limiter la précision ?

II Mesure acoustique

La méthode consiste à mesurer la vitesse des ondes acoustiques dans un gaz, l'argon, en utilisant un résonateur sphérique de rayon a . Ces mesures sont effectuées à la température T_{PT} du point triple de l'eau, pour des pressions statiques allant de 0,5 à 7 bar.

II.A – Principe

On considère une onde acoustique plane, se propageant selon l'axe cartésien Ox . Cette onde est décrite par le champ de surpression $\pi(x, t)$, le champ eulérien des vitesses $\vec{v}(x, t) = v(x, t) \vec{e}_x$ et le champ de masse volumique $\mu(x, t)$. Le milieu de propagation est un fluide caractérisé par sa masse volumique statique μ_0 , sa pression statique P_0 et sa compressibilité isentropique $\chi_S = \frac{1}{\mu} \left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_S$.

II.A.1) À la température $T_{PT} = 273,16\text{K}$, quel est l'ordre de grandeur de la pression P_{lim} en dessous de laquelle un gaz réel peut être décrit par le modèle du gaz parfait ? On considèrera que les interactions intermoléculaires ont une portée de l'ordre de 5 nm et qu'un gaz est parfait si les distances moyennes entre molécules sont supérieures à la portée de l'interaction.

II.A.2)

a) Établir, dans le cadre de l'approximation acoustique, l'équation de d'Alembert vérifiée par la surpression $\pi(x, t)$. En déduire l'expression de la célérité c_a des ondes acoustiques en fonction de μ_0 et χ_S .

b) Exprimer la compressibilité isotherme $\chi_T = \frac{1}{\mu} \left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T$ d'un gaz parfait.

On montre que $\chi_S = \frac{\chi_T}{\gamma}$, où γ est le coefficient de Laplace. En déduire que

$$c_a^2 = \frac{\gamma \mathcal{N}_A k_B T}{M}$$

où M est la masse molaire du gaz et T la température absolue.

c) Pour un gaz réel, la célérité des ondes acoustiques est donnée, au premier ordre par rapport à la pression P , par

$$c_a^2 = \frac{\gamma \mathcal{N}_A k_B T}{M} (1 + \beta P)$$

où $\beta = 1,3 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$ pour l'argon.

Pour quelles valeurs de la pression la célérité des ondes acoustiques dans l'argon ne s'écarte-t-elle pas de celle d'un gaz parfait de plus de 10^{-6} en valeur relative ?

II.A.3) L'incertitude relative sur k_B doit être au plus égale à 2×10^{-6} . Le tableau ci-dessous donne les valeurs et incertitudes relatives de diverses grandeurs, dont la masse molaire de l'argon (M_{Ar}) et son coefficient de Laplace (γ_{Ar}).

Valeur	Incrtitude relative
$\mathcal{N}_A = 6,022\,140\,86 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	$1,2 \times 10^{-8}$
$M_{\text{Ar}} = 39,947\,85 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$1,5 \times 10^{-6}$
$\gamma_{\text{Ar}} = 5/3$	0
$T = T_{PT} = 273,16 \text{ K}$	3×10^{-7}

Déterminer l'expression de l'incertitude relative $\frac{\delta k_B}{k_B}$ en fonction des incrtitudes relatives des autres grandeurs.

Quelle est la valeur maximale admissible de l'incertitude relative de la célérité des ondes acoustiques $\frac{\delta c_a}{c_a}$ dans l'argon à la température T_{PT} ?

II.B – L'onde acoustique sphérique

En raison de la forme du résonateur, on étudie les ondes sonores qui possèdent la symétrie sphérique. En particulier, le champ de surpression s'écrit $\pi(r, t)$ et le champ des vitesses $\vec{v}(r, t) = v(r, t) \vec{e}_r$ où r est la coordonnée sphérique radiale et $\vec{e}_r$ le vecteur unitaire associé.

II.B.1) Équation du potentiel

a) Montrer qu'on peut définir un potentiel des vitesses $\phi(r, t)$. Relier une dérivée partielle du potentiel au champ de surpression et à la masse volumique μ_0 , en considérant le potentiel identiquement nul si $\pi(r, t) = 0$ quel que soit le temps t .

b) La surpression obéit à l'équation de d'Alembert généralisée

$$\Delta \pi(r, t) - \frac{1}{c_a^2} \frac{\partial^2 \pi}{\partial t^2}(r, t) = 0$$

Montrer que le potentiel des vitesses vérifie la même équation.

On cherche des solutions de la forme $\phi(r, t) = f(r) \cos(\omega t)$, appelées modes propres radiaux.

II.B.2) Les ondes sont confinées dans le résonateur (de rayon a).

Quelle en est la conséquence sur l'ensemble des pulsations ω admissibles ?

Les parois du résonateur sont supposées ici indéformables. En déduire une condition aux limites que l'on exprimera sur $f(r)$ ou ses dérivées.

II.B.3) Le vecteur densité de courant énergétique est défini par $\vec{j}_e(r, t) = \pi(r, t) \vec{v}(r, t)$.

Exprimer $\vec{j}_e(r, t)$ en fonction de f , f' , μ_0 et ω .

Interpréter la valeur moyenne $\langle \vec{j}_e \rangle$.

II.B.4) Montrer que la fonction $rf(r)$ vérifie une équation classique dont on donnera les solutions, en posant $k = \frac{\omega}{c_a}$.

L'amplitude des ondes doit être définie en tout point du volume du résonateur ; en déduire l'expression du potentiel $\phi(r, t)$ à une constante multiplicative près.

II.B.5) Donner l'expression de la fréquence de résonance ν_n des modes propres radiaux en fonction de la vitesse du son c_a , du rayon a du résonateur et de la n -ième racine non nulle x_n d'une fonction à préciser.

II.B.6) La précision exigée sur la valeur c_a nécessite des incertitudes sur la mesure du rayon a du résonateur et de la fréquence des modes suffisamment faibles. Les valeurs de ces grandeurs et leurs incertitudes relatives sont tabulées ci-dessous.

Valeur	Incertainitude relative
$a = 5,000\,908\,7 \times 10^{-2} \text{ m}$	$1,8 \times 10^{-6}$
$\nu_1 = 4,402\,004\,068 \times 10^3 \text{ Hz}$	5×10^{-10}
$x_1 = 4,493\,409\,457\,91$	2×10^{-11}

En déduire la valeur de la célérité c_a et l'incertitude relative $\frac{\delta c_a}{c_a}$. L'incertitude δc_a est-elle acceptable ?

II.B.7) Calculer la valeur de la constante de Boltzmann k_B déterminée par cette mesure, ainsi que son incertitude relative $\frac{\delta k_B}{k_B}$ et son incertitude absolue δk_B . Combien de chiffres significatifs peut-on fixer par cette mesure ?

III Mesure par spectroscopie laser

La mesure de k_B est réalisée ici par une expérience de spectroscopie laser où une vapeur moléculaire, à l'équilibre thermodynamique, contenue dans une cellule, est en interaction avec une onde laser progressive de fréquence réglable. On enregistre le profil d'absorption autour d'une fréquence de résonance (figure 7).

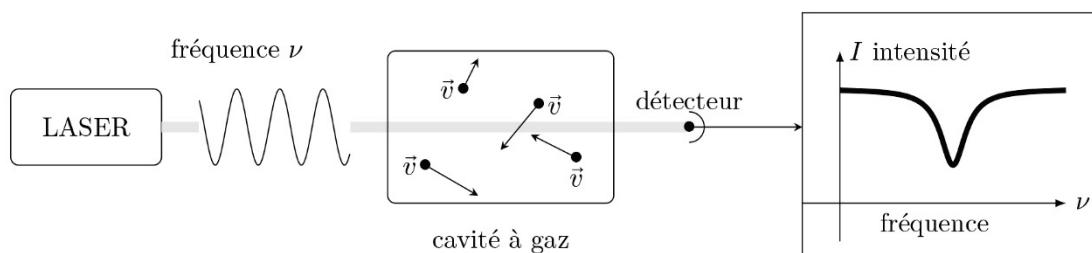


Figure 7 Schéma de principe de la spectroscopie laser

La raie d'absorption moléculaire est élargie par effet Doppler-Fizeau en raison de l'agitation thermique des molécules. La mesure de cette largeur permet d'en déduire une valeur de k_B . La molécule choisie est l'ammoniac NH_3 .

III.A – Conformations de la molécule d'ammoniac

La molécule d'ammoniac $^{14}\text{NH}_3$ se présente sous la forme d'une pyramide symétrique, l'atome d'azote étant à son sommet. Les trois atomes d'hydrogène définissent le plan de référence. La position de l'atome d'azote est repérée par l'abscisse x telle que $|x|$ soit la distance de l'atome au plan de référence Oyz (figure 8).

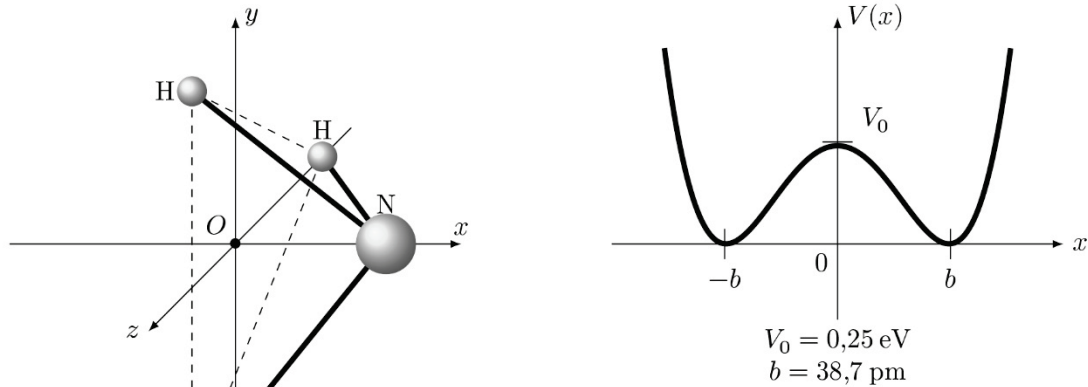


Figure 8 Géométrie et énergie potentielle de la molécule d'ammoniac

III.A.1) Interpréter la forme, la symétrie et les points particuliers de la courbe d'énergie potentielle $V(x)$.

La molécule d'ammoniac peut se trouver dans deux états de conformation, selon que l'atome se trouve du côté $x > 0$ (conformation D, figure 9) ou du côté $x < 0$ (conformation G). Les deux états sont séparés par une barrière de potentiel $V_0 = 0,25 \text{ eV}$. On appelle inversion le passage d'une conformation à l'autre, lorsque l'atome d'azote traverse la barrière d'énergie due aux trois atomes d'hydrogène.

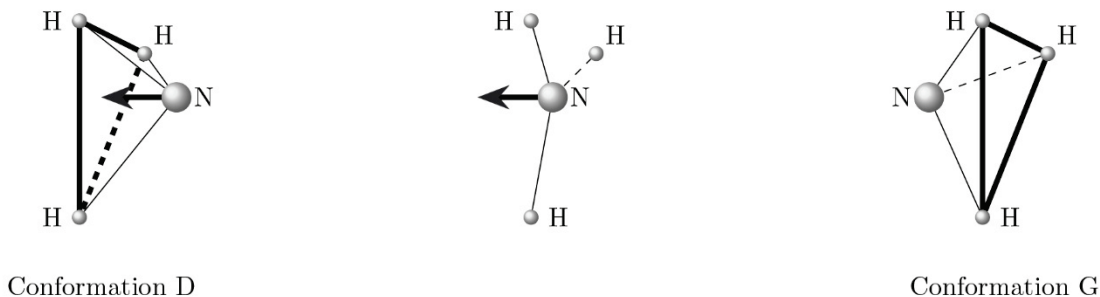


Figure 9 Inversion de la molécule d'ammoniac

III.A.2) L'énergie $k_B T$ est-elle suffisante pour que la molécule puisse s'inverser si la température est celle du point triple de l'eau T_{PT} ?

À partir de quelle température cette inversion peut-elle s'effectuer ? Commenter.

III.B – Inversion quantique de la molécule d'ammoniac

On se propose de montrer que l'inversion de la molécule d'ammoniac est possible du point de vue quantique, indépendamment de la température. La fonction d'onde décrivant le mouvement relatif de l'atome d'azote et des trois atomes d'hydrogène est notée $\psi(x, t)$; elle vérifie l'équation de Schrödinger

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

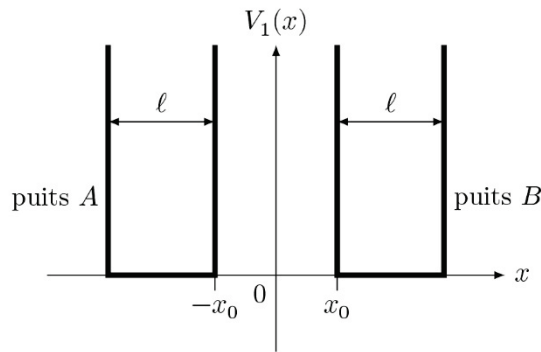
où m est la masse réduite du système composé de l'atome d'azote et des trois atomes d'hydrogène (on prendra $m \approx 2,5 m_H$).

III.B.1) On s'intéresse aux états stationnaires d'énergie E et on pose $\psi(x, t) = \varphi(x) \exp(-iEt/\hbar)$.

Montrer que $\varphi(x)$ vérifie l'équation III.1

$$\frac{d^2 \varphi}{dx^2} + \frac{2m(E - V(x))}{\hbar^2} \varphi(x) = 0 \quad (\text{III.1})$$

On considère dans un premier temps un modèle de potentiel $V_1(x)$ à double puits infini symétrique rectangulaire (figure 10).



$$V_1 = \begin{cases} +\infty & \text{si } |x| < x_0 \\ 0 & \text{si } x_0 \leq |x| \leq x_0 + \ell \\ +\infty & \text{si } x_0 + \ell \leq |x| \end{cases}$$

Figure 10 Profil en double puits infini symétrique rectangulaire

Les fonctions d'onde localisées dans le puits A sont notées $\psi_A(x, t)$, celles localisées dans le puits B, $\psi_B(x, t)$. Les fonctions $\varphi(x)$ associées sont notées respectivement $\varphi_A(x)$ et $\varphi_B(x)$.

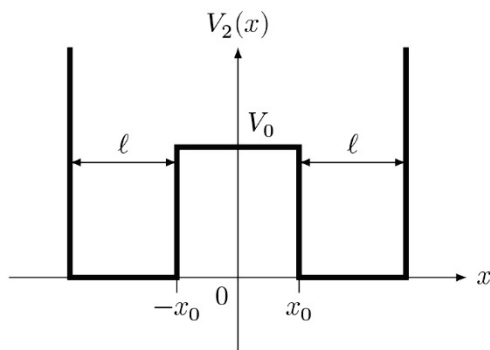
III.B.2)

- Que veut dire qu'une fonction d'onde est localisée sur un domaine ?
- Pourquoi doit-on considérer les fonctions d'onde identiquement nulles pour $|x| < x_0$ et $|x| > x_0 + \ell$? Quelles sont les conditions aux limites de $\varphi_A(x)$ et $\varphi_B(x)$?
- Donner, sous forme intégrale, sans les calculer, les conditions de normalisation pour $\varphi_A(x)$ et $\varphi_B(x)$.

III.B.3)

- Résoudre l'équation III.1 pour le potentiel $V_1(x)$ dans l'intervalle $[-x_0 - \ell, -x_0]$ correspondant au puits A. On donnera les solutions normalisées $\varphi_{A,n}(x)$ indicées par un entier $n \in \mathbb{N}^*$ et les énergies E_n^A associées.
- Quelles sont, sans calculs, les solutions $\varphi_B(x)$ et les énergies E_n^B ?
- Soit une molécule d'ammoniac dans un état décrit par $\psi_{A,n}(x, t)$ d'énergie E_n^A à un instant t donné. Quelle est la probabilité de trouver l'atome d'azote dans l'intervalle $[x_0, x_0 + \ell]$ à l'instant $t' > t$? Conclure.

On modélise cette fois le profil d'énergie potentielle par un double puits infini rectangulaire à saut fini, $V_2(x)$ (figure 11).



$$V_2 = \begin{cases} V_0 & \text{si } |x| < x_0 \\ 0 & \text{si } x_0 \leq |x| \leq x_0 + \ell \\ +\infty & \text{si } x_0 + \ell \leq |x| \end{cases}$$

Figure 11 Profil en double puits à saut fini

On donne $V_0 = 0,25 \text{ eV}$, $x_0 = 10 \text{ pm}$. On considère $0 \leq E \leq V_0$.

III.B.4) Justifier que dans le domaine $x_0 \leq x \leq x_0 + \ell$, la solution de l'équation III.1 s'écrit

$$\varphi_B(x) = \mathcal{B} \sin(k(x - x_0 - \ell)) \quad \text{avec } k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

où $\mathcal{B}$ une constante que l'on ne cherchera pas à exprimer. En déduire une forme de solution $\varphi_A(x)$ dans le domaine $-x_0 - \ell \leq x \leq -x_0$.

III.B.5) Dans le domaine $-x_0 < x < x_0$, les solutions de l'équation III.1 s'écrivent

$$\varphi_C(x) = C_1 \cosh(Kx) + C_2 \sinh(Kx)$$

où C_1 , C_2 et K sont des constantes.

- Exprimer K en fonction de E , V_0 , m et $\hbar$.

b) Quelles conditions doivent être vérifiées par la fonction d'onde $\psi(x, t)$ en tout point où le potentiel est borné ?

En déduire deux relations entre $\varphi_C(x_0^-)$, $\varphi_B(x_0^+)$, $\frac{d\varphi_C}{dx}(x_0^-)$ et $\frac{d\varphi_B}{dx}(x_0^+)$.

À partir de ces relations qui relient K à k , il est possible de déterminer l'énergie E de l'état stationnaire $\varphi(x)$, selon qu'il est symétrique (ou pair en x , ce qui conduit à $C_2 = 0$) ou antisymétrique (ou impair en x , donc $C_1 = 0$).

III.B.6) La première solution symétrique $\varphi_1^{\text{sym}}(x)$ d'énergie E_1^{sym} et la première solution antisymétrique, impaire en x , $\varphi_1^{\text{anti}}(x)$ d'énergie E_1^{anti} sont représentées figure 12. Dans le cas où les énergies de ces deux états sont très petites devant V_0 , leur différence est

$$\delta E = E_1^{\text{anti}} - E_1^{\text{sym}} = \frac{4\pi^2\hbar^3}{m\ell^3} \frac{\exp(-2x_0\sqrt{2mV_0}/\hbar)}{\sqrt{2mV_0}}$$

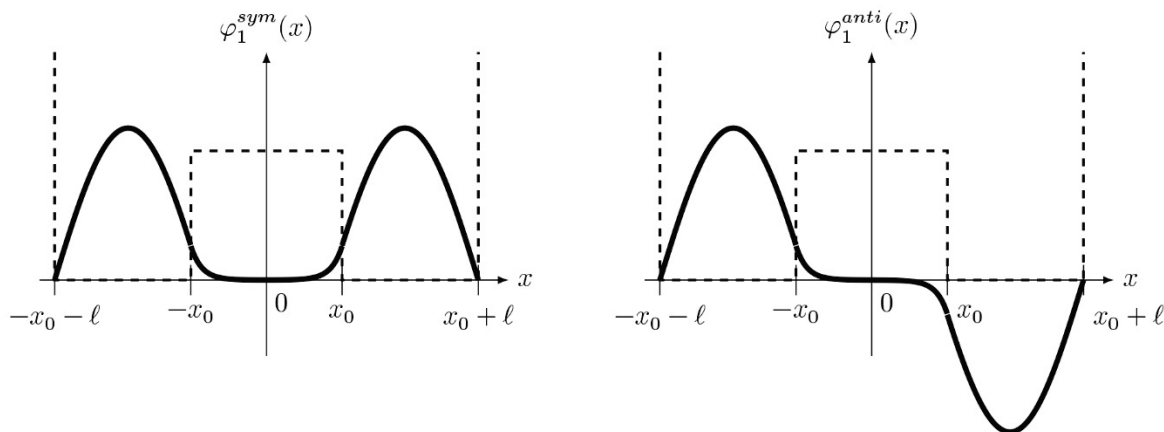


Figure 12 Solutions φ_1^{sym} et φ_1^{anti}

À l'instant $t = 0$, la molécule d'ammoniac est dans une conformation G (figure 13), décrite par la fonction d'onde

$$\psi(x, 0) = \varphi_G(x) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1^{\text{sym}}(x) + \varphi_1^{\text{anti}}(x))$$

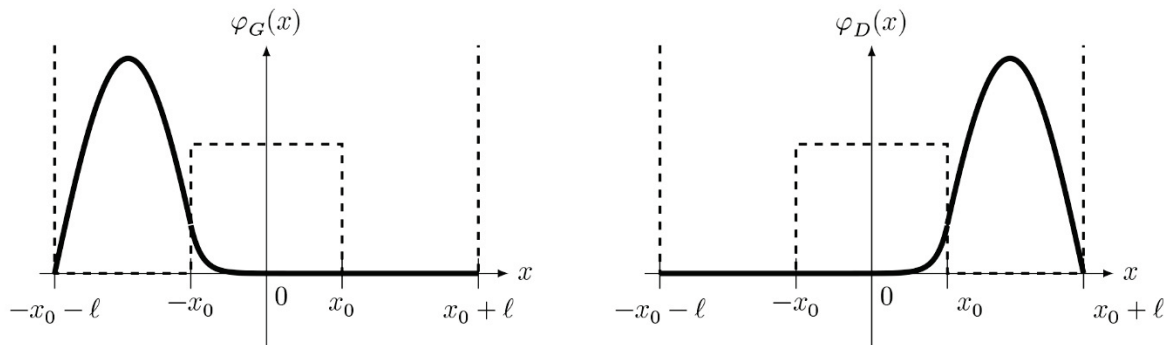


Figure 13 Fonctions φ_G et φ_D

a) Écrire l'expression de la fonction d'onde $\psi(x, t)$ de la molécule d'ammoniac à un instant t quelconque, en fonction de φ_1^{sym} , φ_1^{anti} , des énergies E_1^{anti} et E_1^{sym} et de $\hbar$.

b) Pourquoi deux fonctions d'onde ψ_1 et ψ_2 telles que $\psi_1 = \psi_2 \exp(i\alpha)$, où $\exp(i\alpha)$ est un nombre complexe de module 1, décrivent-elles le même état physique ?

c) En déduire que la fonction d'onde $\psi(x, t)$ décrit une évolution périodique de l'état de la molécule d'ammoniac, dont on exprimera la période τ en fonction de δE et de $\hbar$. Calculer la fréquence f correspondante si $\delta E = 9,85 \times 10^{-5} \text{ eV}$. Dans quel domaine spectral se situe une onde électromagnétique de fréquence f ?

C'est sur cette transition que fonctionna le premier maser construit par C. Townes, J. Gordon et H. Ziegler en 1954.

d) Décrire l'état de la molécule d'ammoniac à l'instant $t = \tau/2$. En quoi ce changement d'état entre les instants $t = 0$ et $t = \tau/2$ permet-il d'illustrer l'effet tunnel ?

e) Quelle est l'influence de la barrière de potentiel V_0 et de la largeur x_0 sur la fréquence d'oscillation f ? Pour l'arsine, de formule AsH_3 , de même structure que NH_3 , la hauteur de la barrière de potentiel est multipliée par six et sa largeur par cinq. Calculer la fréquence f' d'inversion de l'arsine ainsi que la période τ' . Commenter.

III.C – Spectre d'absorption de la molécule d'ammoniac

Un faisceau lumineux monochromatique, dont le champ électrique est donné par $\vec{E}(x, t) = E_0 \vec{e}_y \exp i(\omega t - \underline{k}x)$ en notation complexe, traverse, dans le sens des x croissants, un milieu matériel homogène localement neutre, dont la conductivité électrique est $\gamma > 0$. La célérité de la lumière dans le vide est notée c .

III.C.1) Quelle est l'équation de propagation du champ électrique dans le milieu ? En déduire la relation de dispersion $\underline{k}^2(\omega)$ en fonction de γ , μ_0 , c et ω .

III.C.2)

a) On note $\underline{k} = k_r - ik_i$ où k_r et k_i sont respectivement les parties réelle et imaginaire de $\underline{k}$. Montrer, sans chercher à expliciter k_i , que $k_i > 0$. Que cela signifie-t-il pour l'onde ?

L'onde traverse une cuve de longueur L contenant le milieu puis se propage à nouveau dans le vide. On admet que les coefficients de transmission en amplitude sont égaux à 1, en entrée et en sortie de cuve.

b) Rappeler la relation liant l'intensité I de l'onde électromagnétique et le vecteur de Poynting $\vec{\pi}$. Montrer que l'intensité de l'onde $I(L)$ après la cuve s'exprime en fonction de l'intensité I_0 avant la cuve selon la loi $I(L) = I_0 \exp(-\alpha L)$. Donner l'expression de α en fonction de k_i .

III.C.3) La transition choisie pour la mesure de l'absorption lumineuse est une raie de l'ammoniac de fréquence $\nu_0 = 2,895\,369\,4 \times 10^{13}$ Hz, fortement absorbante et située dans un domaine d'émission d'un laser à CO_2 . Le spectre d'absorption représente l'intensité lumineuse ayant traversé le milieu, en fonction de la fréquence du rayonnement (figure 14).

a) Quelle longueur d'onde est associée à un rayonnement électromagnétique de fréquence ν_0 ? À quel domaine électromagnétique appartient cette raie ? Exprimer, en eV, l'énergie E_γ d'un photon de cette fréquence.

b) Cette absorption correspond, pour la molécule d'ammoniac, à la transition entre deux états d'énergie E_1 et $E_2 > E_1$. Le niveau E_1 est supposé parfaitement défini alors que le niveau E_2 présente une largeur δE (figure 14). En quoi cette largeur explique-t-elle le spectre d'absorption ? Estimer la valeur de la largeur dite naturelle $\delta\nu$ pour $\delta E = 2,0 \times 10^{-8}$ eV.

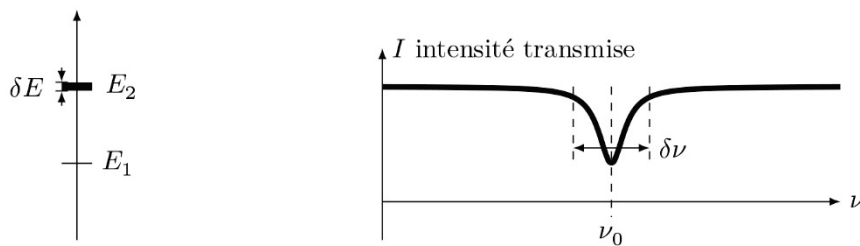


Figure 14 Niveaux d'énergie et spectre d'absorption

III.C.4) Effet Doppler-Fizeau

Le faisceau laser traversant le milieu absorbant possède la fréquence ν dans le référentiel du laboratoire. En raison du mouvement des molécules d'ammoniac, la fréquence perçue par ces molécules n'est plus ν mais une fréquence ν' dépendant de leur vitesse. Soient $\mathcal{R}$ le référentiel du laboratoire, x l'abscisse d'un point M donné selon un axe $(O, \vec{e}_x)$ lié à $\mathcal{R}$, $\mathcal{R}'$ le référentiel lié à une molécule, en translation rectiligne uniforme de vitesse $\vec{v} = v_x \vec{e}_x$ par rapport à $\mathcal{R}$, et x' l'abscisse de M selon l'axe $(O', \vec{e}_x)$ telle que O' coïncide avec O à l'instant $t = 0$ (figure 15).

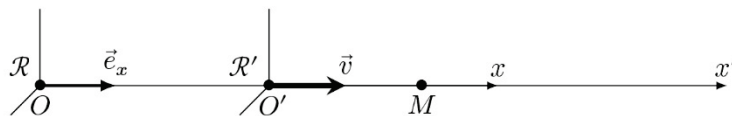


Figure 15 Effet Doppler-Fizeau

La phase ϕ d'une onde est un invariant par changement de référentiel : elle possède la même valeur en un point et à un instant donnés pour deux observateurs placés dans deux référentiels différents.

a) Pour une onde monochromatique de fréquence ν_0 , de célérité c , se propageant dans le sens de $\vec{e}_x$ dans le référentiel $\mathcal{R}$, écrire l'expression de la phase instantanée ϕ en fonction de ν , x , c et t .

b) Établir l'expression de x' en fonction de x , v_x , et t dans le cadre de la mécanique newtonienne (si $|v_x| \ll c$). En déduire que, si $|v_x| \ll c$, la fréquence ν' de l'onde perçue par un observateur placé dans le référentiel $\mathcal{R}'$ est donnée par

$$\nu' = \nu \left(1 - \frac{v_x}{c} \right) \text{ et que } v_x \simeq c \frac{\nu - \nu'}{\nu'}$$

Donner un exemple d'application de cet effet.

c) Le spectre d'absorption de la figure 14 est celui d'une molécule d'ammoniac au repos dans le laboratoire. Tracer le spectre d'absorption d'une molécule de vitesse $v_x > 0$ telle que $\nu_0 v_x / c > \delta\nu$.

On considère dans la suite que les molécules d'ammoniac au repos absorbent uniquement les rayonnements dont la fréquence se situe dans l'intervalle de largeur $\delta\nu$ autour de la fréquence ν_0 , soit l'intervalle $[\nu_0 - \delta\nu/2, \nu_0 + \delta\nu/2]$. Dans l'ammoniac gazeux à la température T , les molécules de masse m_a sont animées de vitesses aléatoires, dont la répartition suit la loi de Maxwell-Boltzmann. Selon cette loi, la probabilité $dP(v_x)$ que la composante selon $\vec{e}_x$ de la vitesse soit comprise entre v_x et $v_x + dv_x$ est donnée par

$$dP(v_x) = K_0 \exp\left(-\frac{m_a v_x^2}{2k_B T}\right) dv_x$$

où K_0 est une constante de normalisation.

III.C.5) L'ammoniac gazeux est traversé par un faisceau laser de fréquence ν dirigé selon $\vec{e}_x$. Exprimer la probabilité $dP(\nu, \nu_0)$ qu'une molécule perçoive la fréquence ν_0 à $\delta\nu$ près, en fonction de K_0 , m_a , k_B , T , c , ν , $\delta\nu$ et ν_0 . Si n_0 est le nombre de molécules éclairées par le faisceau laser, quel est le nombre δn de molécules pouvant absorber une partie de l'intensité du faisceau ?

III.C.6)

a) Expliquer pourquoi le spectre d'absorption d'une vapeur à la température T diffère de celui d'une molécule au repos dans le référentiel du laboratoire.

b) En se référant aux propriétés de la courbe de Gauss (figure 16), donner l'expression de la largeur $\Delta\nu$ du spectre d'absorption, en fonction de k_B , T , m_a et c .

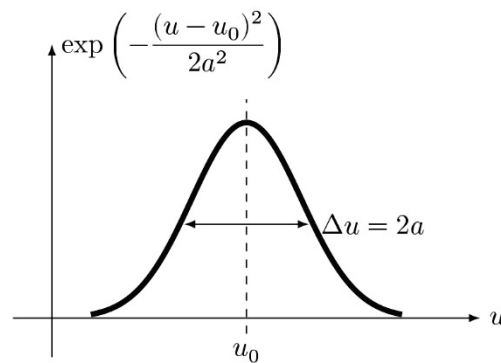


Figure 16 Courbe de Gauss

c) Calculer la largeur $\Delta\nu$ pour $T = 273,16$ K. Comparer à la largeur naturelle $\delta\nu$.

Peut-on négliger cette dernière si l'on exige une précision relative de 10^{-6} sur la valeur de k_B ?

Données numériques

Célérité de la lumière dans le vide	$c = 299\,792\,458\,\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
Charge élémentaire	$e = 1,602\,176\,621 \times 10^{-19}\,\text{C}$
Constante d'Avogadro	$\mathcal{N}_A = 6,022\,140\,86 \times 10^{23}\,\text{mol}^{-1}$
Constante de Planck	$h = 6,626\,070\,040 \times 10^{-34}\,\text{J}\cdot\text{s}$
	$\hbar = h/2\pi = 1,054\,571\,800 \times 10^{-34}\,\text{J}\cdot\text{s}$
Masse de l'électron	$m_e = 9,109\,383\,56 \times 10^{-31}\,\text{kg}$
Masse de l'atome d'hydrogène	$m_H = 1,673\,72 \times 10^{-27}\,\text{kg}$
Masse molaire de l'ammoniac	$M_{\text{NH}_3} = 17,031\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Température du point triple de l'eau	$T_{PT} = 273,16\,\text{K}$

Formulaire

$$\cos p + \cos q = 2 \cos \frac{p+q}{2} \cos \frac{p-q}{2} \qquad \cos p - \cos q = -2 \sin \frac{p+q}{2} \sin \frac{p-q}{2}$$

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{\sin(kx)}{x} = k$$

Moyenne d'une fonction

$$\langle f \rangle = \lim_{\tau \rightarrow +\infty} \frac{1}{\tau} \int_{-\tau/2}^{\tau/2} f(t) \, dt$$

Moyenne quadratique (ou valeur efficace)

$$f_{\text{eff}} = \sqrt{\langle f^2 \rangle}$$

Composition des incertitudes

$$\text{Si } f = g^\alpha h^\beta \text{ et } g \text{ et } h \text{ sont indépendants, alors} \qquad \frac{\delta f}{f} = \sqrt{\alpha^2 \left(\frac{\delta g}{g}\right)^2 + \beta^2 \left(\frac{\delta h}{h}\right)^2}$$

Laplacien scalaire d'une fonction de la variable radiale sphérique r

$$\Delta f(r) = \frac{1}{r} \frac{\partial^2 (r f(r))}{\partial r^2}$$

Gradient en coordonnées sphériques

$$\overrightarrow{\text{grad}} V = \frac{\partial V}{\partial r} \vec{e}_r + \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial \theta} \vec{e}_\theta + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial V}{\partial \varphi} \vec{e}_\varphi$$

Rotationnel en coordonnées sphériques

$$\overrightarrow{\text{rot}} \vec{A} = \frac{1}{r \sin \theta} \left(\frac{\partial (\sin \theta A_\varphi)}{\partial \theta} - \frac{\partial A_\theta}{\partial \varphi} \right) \vec{e}_r + \left(\frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial A_r}{\partial \varphi} - \frac{1}{r} \frac{\partial (r A_\varphi)}{\partial r} \right) \vec{e}_\theta + \frac{1}{r} \left(\frac{\partial (r A_\theta)}{\partial r} - \frac{\partial A_r}{\partial \theta} \right) \vec{e}_\varphi$$

Rotationnel du rotationnel

$$\overrightarrow{\text{rot}}(\overrightarrow{\text{rot}} \vec{A}) = \overrightarrow{\text{grad}}(\text{div} \vec{A}) - \Delta \vec{A}$$

• • • FIN • • •
