

Modélisation CCINP PC 2020

Éric Détrez

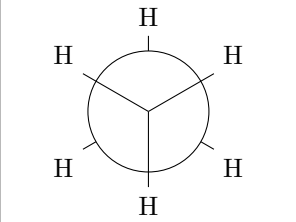
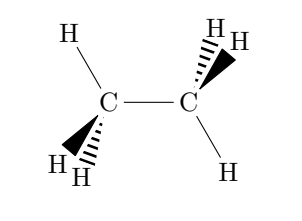
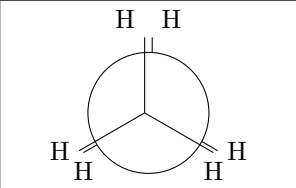
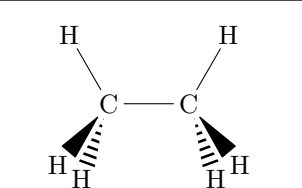
23 juin 2020

1 Étude des conformations de la molécule d'éthane

Q1.

Il s'agit de la stéréoisométrie. On parle des stéréoisomères de conformation.

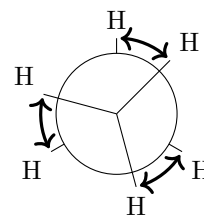
Q2.

Conformation	Projection de Newman	Représentation de Cram
Décalée		
Éclipsée		

Q3.

Les minima correspondent à la configuration décalée, les maxima à la configuration éclipsée.

La variation de l'énergie potentielle est due à l'interaction répulsive des doublets électroniques des liaisons C-H. Cette répulsion d'autant plus forte que les hydrogènes sont proches.



Q4.

La barrière d'énergie est de 11,2 kJ/mol.

Les groupes méthyle ont une symétrie de rotation de $\frac{2\pi}{3}$ autour de l'axe joignant les deux carbones, cette symétrie se retrouve dans l'énergie potentielle.

$$V(\theta, V_{max}) = \frac{V_{max}}{2}(1 - \cos(3\theta)) \quad (\theta \text{ en radians})$$

2 Contribution de la rotation à l'entropie

Q5.

L'énergie potentielle par molécule est $\frac{V_{max}}{N_A}$, elle correspond à une température de $T_0 = \frac{V_{max}}{N_A \cdot k_B} \simeq 1350\text{K}$. Une température de 100K, inférieure, ne permet pas une rotation libre, contrairement à une température de 2000K

2.1 Rotation libre

Q6.

L'atome de carbone appartenant à l'axe de rotation, sa projection orthogonale sur l'axe est à la même place, la distance à l'axe est nulle. Ainsi $m_C r_C^2 = 0$, l'atome de carbone n'intervient pas dans le moment d'inertie.

Q7.

Le moment d'inertie d'un groupe méthyle est donc

$$I_{CH_3} = 3 \cdot m_H \cdot (d_{C-H} \cdot \sin(180^\circ - 111, 2^\circ))^2 = 5,209 \cdot 10^{-47} \text{ Kg} \cdot \text{m}^2$$

Q8.

On obtient donc, pour le moment d'inertie réduit,

$$I_{int} = \frac{(I_{CH_3})^2}{2I_{CH_3}} = \frac{I_{CH_3}}{2} = 2,605 \cdot 10^{-47} \text{ Kg} \cdot \text{m}^2$$

Q9.

En appliquant la formule-boite noire, on obtient donc

$$S_{ri} = 8,314 \left[0,5 + \ln \left(\frac{\sqrt{8\pi^3 \cdot 2,605 \cdot 10^{-47} \cdot 1,381 \cdot 10^{-23} \cdot 298,1}}{3 \cdot 6,626 \cdot 10^{-34}} \right) \right] = 12,08 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2.2 Oscillateur harmonique

Traitement quantique

Q10.

On peut estimer que le radical méthyle est indéformable, le seul mouvement étant la rotation se faisant autour de l'axe des carbonnes ; on en déduit que r et z sont constants lorsque θ varie. Il ne reste alors que le terme $\frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \theta^2}$ dans le laplacien d'où l'équation

$$-\frac{\hbar^2}{2mr^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \theta^2} = (E - V(\theta)) \Psi = \left(E - \frac{K}{2} \theta^2 \right) \Psi \text{ d'où } G = -\frac{\hbar^2}{2mr^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \right)$$

Q11.

On obtient donc $\frac{\partial^2 \Psi}{\partial \theta^2} = -2 \left(\frac{Emr^2}{\hbar^2} - \frac{1}{2} \frac{Kmr^2}{\hbar^2} \theta^2 \right) \Psi$.

Si on pose $\xi = \lambda \theta$ avec $\lambda = r \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}$ et $\omega = \sqrt{\frac{K}{mr^2}}$ donc $K = mr^2 \omega^2$, on a

$$\frac{\partial \Psi}{\partial \xi} = \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \frac{d\theta}{d\xi} = \frac{1}{\lambda} \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \text{ puis } \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \xi^2} = \frac{1}{\lambda^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \theta^2} = 2 \left(\frac{Emr^2}{\hbar^2 \lambda^2} - \frac{1}{2} \frac{Kmr^2}{\hbar^2 \lambda^2} \theta^2 \right) \Psi$$

Or $\frac{Kmr^2}{\hbar^2\lambda^2} = \frac{Kmr^2}{\hbar m\omega r^2} = \frac{K}{\hbar\omega} = \frac{mr^2\omega^2}{\hbar\omega} = \frac{mr^2\omega}{\hbar} = \lambda^2$; on aboutit à

$$\frac{\partial^2\Psi}{\partial\xi^2} = -2\left(\frac{Emr^2}{\hbar^2\lambda^2} - \frac{1}{2}\lambda^2\theta^2\right)\Psi = -2\left(\varepsilon - \frac{1}{2}\xi^2\right)\Psi \text{ avec } \varepsilon = \frac{Emr^2}{\hbar^2\lambda^2} = \frac{Emr^2}{\hbar m\omega r^2} = \frac{E}{\hbar\omega}$$

La dimension de K est $[M] \cdot [L]^2 \cdot [T]^{-2}$ car il est homogène à une énergie.

La dimension de ω est alors $\left(\frac{[M] \cdot [L]^2 \cdot [T]^{-2}}{[M][L]^2}\right)^{1/2} = [T]^{-1}$.

On en déduit que ε est sans dimension car $\hbar\omega$ a la dimension d'une énergie.

Q12.

La dimension de $\frac{m\omega}{\hbar}$ est $\frac{[M] \cdot [T]^{-1}}{[M] \cdot [L]^2 \cdot [T]^{-2} \cdot [T]} = [L]^{-2}$ donc λ est sans dimension ainsi que ξ car une température n'a pas de dimension.

Méthode de Numerov

Q13.

C'est vraiment une question ? $g(x) = 2(\varepsilon - \frac{1}{2}x^2)$, $y = \Psi$ et $s(x) = 0$.

Q14.

y'''' , sérieusement ?

$$y(x_i + \Delta x) = y(x_i) + \Delta x \cdot y'(x_i) + \frac{(\Delta x)^2}{2} y''(x_i) + \frac{(\Delta x)^3}{6} y^{(3)}(x_i) + \frac{(\Delta x)^4}{24} y^{(4)}(x_i) + o((\Delta x)^4)$$

$$y(x_i - \Delta x) = y(x_i) - \Delta x \cdot y'(x_i) + \frac{(\Delta x)^2}{2} y''(x_i) - \frac{(\Delta x)^3}{6} y^{(3)}(x_i) + \frac{(\Delta x)^4}{24} y^{(4)}(x_i) + o((\Delta x)^4)$$

En sommant on obtient

$$y(x_i + \Delta x) + y(x_i - \Delta x) = 2y(x_i) + (\Delta x)^2 y''(x_i) + \frac{(\Delta x)^4}{12} y^{(4)}(x_i) + o((\Delta x)^4)$$

d'où l'approximation (et non l'égalité) obtenue à partir de développements limités à l'ordre 4.

$$(9) \quad y_{i+1} + y_{i-1} \simeq 2y_i + (\Delta x)^2 y''_i + \frac{(\Delta x)^4}{12} y_i^{(4)}$$

Q15.

Si on remplace la fonction y par la fonction λ dans l'expression ci-dessus avec une approximation en $o((\Delta x)^2)$ on obtient $\lambda_{i+1} + \lambda_{i-1} \simeq 2\lambda_i + (\Delta x)^2 \lambda''_i$ ce qui donne

$$y_i^{(4)} = \lambda''_i \simeq \frac{\lambda_{i+1} + \lambda_{i-1} - 2\lambda_i}{(\Delta x)^2}$$

Q16.

Si on remplace $y_i^{(4)}$ par l'approximation ci-dessus, l'approximation (9) devient alors

$$y_{i+1} + y_{i-1} \simeq 2y_i + (\Delta x)^2 y''(x_i) + \frac{(\Delta x)^2}{12} (\lambda_{i+1} + \lambda_{i-1} - 2\lambda_i)$$

Or on a $\lambda_k = y''_k = y''(x_k) = -g(x_k)y(x_k)$ d'où, en posant $g_k = g(x_k)$,

$y_{i+1} + y_{i-1} \simeq 2y_i - (\Delta x)^2 g_i y_i - \frac{(\Delta x)^2}{12} (g_{i+1} y_{i+1} + g_{i-1} y_{i-1} - 2g_i y_i)$ c'est-à-dire

$$y_{i+1} \left(1 + \frac{(\Delta x)^2}{12} g_{i+1}\right) \simeq y_i \left(2 - (\Delta x)^2 g_i + 2g_i \frac{(\Delta x)^2}{12}\right) - y_{i-1} \left(1 + \frac{(\Delta x)^2}{12} g_{i-1}\right)$$

ce qui est bien (mais ce n'est pas une égalité!) le résultat demandé avec $a = 1$ et $b = 5$

Q17.

On a $2 - 10g_i \frac{(\Delta x)^2}{12} = 12 - 10 \left(1 + g_i \frac{(\Delta x)^2}{12} \right)$ donc l'approximation ci-dessus peut s'écrire

$$y_{i+1}f_{i+1} \simeq y_i(12 - 10f_i) - y_{i-1}f_{i-1} : y_{i+1} \simeq \frac{y_i(12 - 10f_i) - y_{i-1}f_{i-1}}{f_{i+1}}$$

Algorithme général

Q18.

La fonction Ψ_n semble posséder n nœuds.

Q19.

La fonction Ψ_n semble avoir la même parité que n : $\Psi_n(-x) = (-1)^n \Psi_n(x)$

Q20.

La solution admet au moins un nœud supplémentaire sur $[0; +\infty[$ pour des valeurs de ε légèrement supérieures à ε_2 .

Codage de l'algorithme

Q21.

Pour subdiviser en n sous-intervalles il faut $n + 1$ points.

```
xmin = 0.0
xmax = 6.0
imax = 101
dx = (xmax - xmin)/(imax - 1)
```

Q22.

On utilise `numpy` donc on peut appliquer les calculs à une liste.

```
xmesh = np.linspace(xmin, xmax, imax)
vpot = 0.5 * xmesh**2
```

Q23.

Comme la solution recherchée est paire on va imposer $y_{-1} = y_1$.

Comme g est paire, on a aussi $g_{-1} = g_1$ d'où $f_{-1} = f_1$. On a alors

$$f_1 y_1 \simeq y_0(12 - 10f_0) - y_{-1}f_{-1} = y_0(12 - 10f_0) - y_1 f_1 \text{ donc } 2f_1 - 1y_1 \simeq y_0(12 - 10f_0).$$

On peut donc raisonnablement choisir $y_1 = \frac{y_0(12 - 10f_0)}{2f_1}$.

Q24.

```
def calcul_f(e)
    g = 2 * (e - vpot)
    return 1 + g * (dx)**2 / 12
```

Q25.

Pour déterminer le nombre de nœuds, on peut déterminer le nombre de fois où la fonction d'onde change de signe. Il ne faut pas imaginer que l'on va trouver des valeurs exactement nulles donc on va compter les indices tels que $y_i \cdot y_{i+1} < 0$.

On ne calcule alors que les nœuds strictement positifs donc on doit multiplier par 2 ce nombre en raison de la parité et ajouter le nœud en 0 dans le cas impair.

Q26.

Le test de parité ridicule écrit est celui qui semble attendu par le sujet. Un test moins pire serait `if 2*(nodes//2) == nodes:` mais, bien entendu, il faudrait écrire `if n%2 == 0:`.

Malheureusement c'est incompatible avec la ligne `if == nodes:`.

```
def calcul_y_noeuds(nodes, f):
    n = len(f)
    # Calcul des valeurs initiales y0 et y1
    # Initialisation de la variable y
    y = np.zeros(n)
    # Nombre pair de noeuds
    if 2*int(nodes/2) == nodes:
        y[0] = 1
        y[1] = (12-10*f[0])/(2*f[1])
    # Nombre impair de noeuds
    else:
        y[0] = 0
        y[1] = 1

    # Intégration et comptage du nombre de noeuds
    # Initialisation de la valeur de ncross
    ncross = 0
    # Boucle de calcul des valeurs de y et du nombre de noeuds
    for i in range(2, n):
        # Calcul de la valeur de y[i]
        y[i] = ((12-10*f[i-1])*y[i-1] - f[i-2]*y[i-2])/f[i]
        # Calcul du nombre de noeuds
        if y[i]*y[i-1] < 0: # on a trouvé un noeud
            ncross = ncross + 1
    # on rajoute les noeuds négatifs
    # on pourrait écrire ncross = 2*ncross + (node%2)
    if 2*int(nodes/2) == nodes:
        ncross = 2*ncross
    else:
        ncross = 2*ncross + 1
    # Arguments de sortie de la fonction
    return y, ncross
```

Q27.

On doit ré-écrire ce qui est dit à la page 9 du sujet ?

Q28.

On calcule la solution pour un nombre de nœuds donné dans la variable `nodes`.

```
nodes = 5 # par exemple
critere = 1e-7 # précision souhaitée sur e
emin = 0
emax = vpot[-1]
while emax - emin > critere:
    e = (emax + emin) / 2
    f = calcul_f(e)
    y, ncross = calcul_y_noeuds(nodes, f)
    if ncross > nodes:
        emax = e
    else:
        emin = e
e_propre = (emax + emin) / 2
```

Q29.

On peut conjecturer qu'on a $\varepsilon_n = n + 0.5$.

2.3 Comparaison

Q30.

On constate que la contribution de la rotation du méthyle à l'entropie augmente avec la température. Si la température augmente, l'énergie thermique apportée augmente et donc le nombre de niveaux d'énergie vibrationnelle accessibles augmente (la rotation du méthyle étant de moins en moins empêchée). Le nombre de conformations accessibles par la molécule croît avec la température et donc l'entropie augmente.

Q31.

On constate que le modèle de l'oscillateur harmonique donne des valeurs proches de celles du modèle de la rotation empêchée dans le domaine de température étudié. Il n'est précis que pour des températures basses, là où l'approximation de la sinusoïde par une parabole ne crée pas une trop grande différence.

Le modèle de la rotation libre, lui, n'est valable que dans le domaine des températures élevées ; on a vu qu'il n'a pas de sens pour une température inférieure à 1350 K, là où la rotation ne peut pas être libre.

Q32.

La rotation libre suppose que tous les angles sont possibles.

Pour un niveau d'énergie inférieur à V_{max} l'amplitude des angles possibles est inférieure dans le cas de l'approximation de l'oscillateur harmonique par rapport à la sinusoïde. Si on considère que l'entropie augmente avec le nombre d'angles possibles, cela donne la croissance de l'entropie calculée selon les méthodes.