```
Clear["Global`*"]
```

LC209 - TP2 : Analyse

UPMC, Paris. (Peter Reinhardt, reinh@lct.jussieu.fr)

Exercices de rappel

Lancer *Mathematica*

Créer un nouveau *notebook*

Le travail de cette seance sera conservé dans ce notebook

Des operations simples pour une fonction (rappel)

- Définir et tracer une fonction simple d'une variable entre zéro et 10, telle que sin, cos, un polynôme, etc...
- La multiplier par $e^{-(x-5)^2}$, tracer la nouvelle fonction.
- Chercher le maximum de cette nouvelle fonction par `FindMaximum[f,{x,5}]`
- Intégrer la fonction analytiquement et numériquement entre zéro et 10 et comparer les résultats.
- Tracer la derivée de la fonction, et la deuxième dérivée.
- Vérifier que la derivée est zéro au point du maximum, et que la 2ème derivée ne l'est pas.

Exercices

Exercice 1 : Orbitales de l'atome d'hydrogène

Une orbitale $1s$ est une fonction de la forme

$$\Psi_{1s}(x, y, z) = N_{1s}\, e^{-r}$$

où N_{1s} est une constante de normalisation. Une orbitale $2p_x$, $2\,p_y$ ou $2p_z$ s'écrit comme

$$\Psi_{2p_x}(x, y, z) = N_{2p}\, x\, e^{-r/2}$$

$$\Psi_{2p_y}(x, y, z) = N_{2p}\, y\, e^{-r/2}$$

$$\Psi_{2p_z}(x, y, z) = N_{2p}\, z\, e^{-r/2}$$

Une orbitale $3d_{\text{xy}}$ (une des 5 orbitales $3d$) s'écrit comme

$$\Psi_{3d_{\text{xy}}}(x, y, z) = N_{3d_{\text{xy}}}\, x\, y\, e^{-r/3}$$

1) Exprimer x, y et z en fonction des coordonnées sphériques r, θ et φ. Définir les fonctions d'onde $1s$, $2\,p_z$ et $3d_{xy}$ comme fonctions des coordonnées sphériques.
Utiliser Psi3dxy, N1s etc. pour $\Psi_{3\,d_{xy}}$, $N_{1\,s}$ pour faciliter l' écriture des formules.

2) Le recouvrement de deux orbitales f_1 et f_2 est l'intégrale suivante

$$S_{f1,f2} = \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi f_1(r,\theta,\varphi)\, f_2(r,\theta,\varphi)\, r^2 \sin(\theta)\, \mathrm{dr}\, \mathrm{d}\theta\, \mathrm{d}\varphi$$

Vérifier que les orbitales $1s$ et $2p_z$ sont orthogonales, c'est-à-dire que leur recouvrement est bien zéro.

3) Une orbitale doit être normée à 1, c'est-à-dire que son recouvrement avec elle-même doit être 1. Déterminer les constantes $N_{1\,s}$, $N_{2\,p}$ et $N_{3\,d_{xy}}$.

4) La densité radiale est la partie restante après intégration du carré de l'orbitale normée sur les angles θ et φ, c'est-à-dire

$$D_{\mathrm{rad},f}(r) = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi f(r,\theta,\varphi)^2\, r^2 \sin(\theta)\, \mathrm{d}\theta\, \mathrm{d}\varphi$$

Calculer et tracer la densité radiale des 3 orbitales, et trouver leur maximum.

Exercice 2 : Approximations utiles

Nous proposons d'étudier des approximations autour de $x = 0$ par développement de Taylor d'une des fonctions suivantes : $1/(1+x)$, $\sqrt{1+x}$, $\ln(1+x)$, e^x, $\sin(x)$.

1) Choisir une fonction et la tracer entre $x = 0$ et $x = 1$.

2) Trouver les 3 premiers termes du développement limité de la fonction choisie pour les premiers 3 termes.

3) Tracer la fonction, puis les approximations d'ordre 0, 1, 2 et 3.

4) Tracer la différence des diverses approximations avec la fonction d'origine. Quelles sont les erreurs des diverses approximations pour $x = 0.5$?

Exercice 3 : Recherche d'extremum avec contraintes

Nous prenons la fonction $f(x, y) = x^2 - y^2$ et nous cherchons un extremum en respectant la contrainte $x^2 + y^2 = 1$. Par conséquent, x et y ne sont pas indépendants.

1) Solution par paramétrisation
On peut exprimer plus simplement la contrainte avec un paramètre φ en posant $x = \sin\varphi$ et $y = \cos\varphi$. Vérifier que la contrainte est alors respectée et faire le changement de variable $f(x, y) \to g(\varphi)$. Chercher les extrema de $g(\varphi)$ par rapport à φ. Trouver les points (x,y) correspondants.

2) Solution par la méthode de Lagrange
On introduit un multiplicateur de Lagrange λ pour incorporer la contrainte dans la fonction à extrémiser :

$$L(x, y, \lambda) = x^2 - y^2 + \lambda\left(x^2 + y^2 - 1\right)$$

L'extremum est déterminé en cherchant les zéros de toutes les dérivées partielles :

$$\frac{\partial L}{\partial x} = \frac{\partial L}{\partial y} = \frac{\partial L}{\partial \lambda} = 0$$

Ecrire les 3 dérivées partielles et résoudre le système d'équations. Trouve-t-on les mêmes solutions qu'auparavant ?

Exercice 4 : Intégration par rectangles

Prenons une fonction quelconque, par exemple $f(x) = 3\,x \sin(5\,x\text{^}3)$, et essayons de l'intégrer numériquement entre les bornes 0 et 3

1) Définir et tracer la fonction.

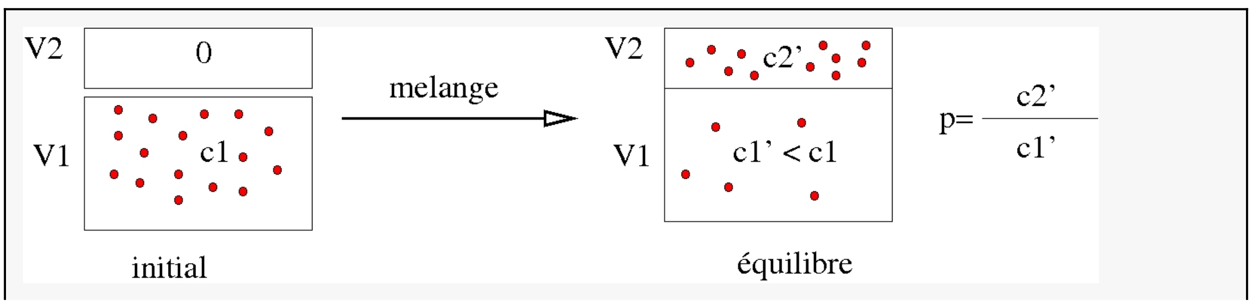
2) Utiliser la fonction de Mathematca "NIntegrate" pour déterminer l'intégrale numériquement.

3) Nous allons maintenant refaire l'intégration par la méthode des rectangles.

On coupe l'intervalle 0 à 3 en petits segments de longueur Δ. L'intégrale est approchée par la somme des aires des rectangles de base Δ et de hauteur donnée la valeur de la fonction au milieu de chaque segment.
Par exemple, si nous prenons 100 segments, la longueur de chaque segment est de $\Delta = 0.03$. Le rectangle n°i commence à $i\,\Delta$ et se termine à $(i+1)\,\Delta$. Sa hauteur est de $f(i\,\Delta + \Delta/2)$. L'aire du rectangle N° i est alors $\Delta \times f(i\,\Delta + \Delta/2)$.
On fera la somme des aires des rectangles avec une boucle "Do" (**voir le modèle dans le document du TP 1**).

Exercice 5 : Extraction liquide-liquide

L' extraction liquide - liquide est un équilibre en solution, characterisé par une contante p, le coefficient de partage. Un volume initial V_1 d' une concentration c_1 est melangé avec le solvant extractant de volume V_2 . A l'équilibre la concentration *c1* a diminué, et il s'est produite une concentration *c2'* dans le solvant extractant. Le rapport des deux concentrations, *c2'/c1'*, est *p*.



1) Exprimer le nombre de moles *n1* dans la solution intiale

2) Déterminer le nombre de moles Δn passées dans l' autre solvant par l'extraction et recalculer la nouvelle concentration dans le solvant initial : *c1'*

3) On refait la même opération; calculer la nouvelle concentration en fonction de p, V1, V2 et c1

4) Qu'aura-t-on après m extractions ? Mettons dans le résultat `V2=V1/m`

5) On obtient la fonction $\left(\frac{m}{m+p}\right)^m = \left(1 + \frac{p}{m}\right)^{-m}$. Développer cette fonction en puissances de p par `Series [ ..,{p,0,5}]`.

6) Comparer les différents termes avec le développement limité de `Exp[-p]`.

7) Qu'observe-t-on pour $m \to \infty$?

Application numérique :

$p = 12$, $V1 = 100$ ml, $V2 = 200$ ml, $c1 = 0.1$ mol/l

- Quelle est la concentration après une extraction simple ?

- La fonction $\boxed{h[m\_] = n1 \left(\frac{V1}{V1 + p\ V2/m}\right)^m}$ donne la concentration après m extractions. Peut-on arriver à une concentration inférieure à 10^{-6} mol/l ? Combien d'extractions faut-il pour la baisser en dessous de 10^{-3} mol/l ? Tracer **`Log10[h[m]]`** pour m entre 0 et 100.

- Quelle est la limite pour $m \to \infty$?