
LC209 - TP4 : Equations non linéaires, équations différentielles

UPMC, Paris. (Bruno Madebène, madebene@spmol.jussieu.fr)

Exercices

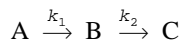
Exercice 1 : Calculs de pH

On veut calculer la concentration des espèces présentes dans une solution préparée en introduisant 0,01 mole d'un acide AH dans une fiole jaugée d'un litre, que l'on a complétée avec de l'eau distillée. La constante d'acidité de l'acide vaut $K_a=0.00001$.

- Rappeler les 4 équations reliant les concentrations de toutes les espèces chimiques qui doivent être respectées simultanément. Mettre le système d'équation dans une instruction de type `Solve[...]` pour le résoudre. Toutes les solutions sont-elles valables ? (Utiliser des variables H_3O^+ , OH^- , A^- et AH sans [] et charges, *Mathematica* aura sinon du mal)
- Pour trouver une solution unique valable, déterminer les valeurs des concentrations en utilisant la fonction `FindInstance` et en rajoutant des conditions sur les valeurs possibles des concentrations.
- Calculer le pH de la solution et le taux de dissociation de l'acide.
- Comparer avec les approximations d'acide fort, d'acide faible et de la solution de l'équation quadratique $K = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha}$ qui donne le pH par $[H_3O^+] = \alpha c$

Exercice 2 : Cinétique chimique

On veut étudier les réactions successives suivantes :



où k_1 et k_2 sont les constantes de vitesse. Les concentrations de A, B et C en fonction du temps satisfont les équations différentielles suivantes

$$\frac{da(t)}{dt} = -k_1 a(t)$$

$$\frac{db(t)}{dt} = k_1 a(t) - k_2 b(t)$$

$$\frac{dc(t)}{dt} = k_2 b(t)$$

- Déterminer les fonctions décrivant l'évolution des concentrations au cours du temps (`DSolve`).
- Tracer ces fonctions en prenant pour valeur $k_1 = 0.1 s^{-1}$ et $k_2 = 0.05 s^{-1}$ et $[A]_0 = 0.01 mol/L$.
- Pour quelle valeur de t la concentration en B est-elle maximale ? Que vaut cette valeur maximale de [B] ?

Exercice 3 : Oscillateur harmonique à une dimension

Dans un espace à une dimension, on considère un système formé de deux particules de masses m_1 et m_2 évoluant dans un potentiel harmonique $V(x) = \frac{1}{2} k x^2$. Cela revient à étudier le mouvement d'une seule particule fictive de masse réduite $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ soumise au potentiel $V(x)$.

A) En mécanique classique :

- Rappeler l'équation du mouvement de la particule et résoudre cette équation différentielle avec *Mathematica* avec les conditions initiales $x(t=0) = x_0$ et $x'(t=0) = 0$.
- Tracer le résultat (en fonction de t) sur l'intervalle de temps $[-10,10]$ pour $x_0 = 1$, $\mu = 0.5$ pour différentes valeurs de k .

Pour obtenir une densité de probabilité de présence en fonction de x il faut intégrer le mouvement sur une demi-période

$$T = \int_{x_0}^{-x_0} \frac{dt}{dx} dx = - \int_{-x_0}^{x_0} \frac{dt}{dx} dx = - \int_{-x_0}^{x_0} \frac{1}{dx/dt} dx$$

Avec la substitution $x(t) = x_0 \cos(\omega t)$ on trouve avec $x_0 \sin(\alpha) = x_0 \sqrt{1 - \cos^2(\alpha)}$ pour la dérivée $dx/dt = -\omega \sqrt{x_0^2 - x^2(t)}$, et l'intégrale devient

$$T = - \frac{1}{\omega} \int_{-x_0}^{x_0} \frac{1}{\sqrt{x_0^2 - x^2}} dx = \frac{\pi}{\omega}$$

La probabilité de présence classique pour trouver la particule à l'endroit x est alors

$$\text{ProbClass}[x_] := (1/\pi) / \text{Sqrt}[x_0^2 - x^2]$$

Mettons $x_0 = 2$; tracer cette probabilité de présence entre $-x_0$ et x_0 .

B) En mécanique quantique :

L'équation de Schrodinger pour l'oscillateur harmonique s'écrit

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{1}{2} \mu \omega^2 x^2 \psi = E \psi$$

avec $\omega = \sqrt{k/\mu}$. On peut effectuer le changement de variable suivant :

$$\xi = \sqrt{\frac{\mu\omega}{\hbar}} x \quad \text{et} \quad \epsilon = \frac{2}{\hbar\omega} E$$

qui conduit à l'équation suivante :

$$-\frac{d^2 \psi}{d\xi^2} + \xi^2 \psi = \epsilon \psi$$

Si $\xi \rightarrow \infty$ le terme en ξ^2 devient prépondérant et le terme en ϵ devient négligeable. Cela nous permet de dire que l'on peut réécrire ψ de la façon suivante:

$$\psi(\xi) = \phi(\xi) e^{-\frac{\xi^2}{2}}$$

Si on remplace $\psi(\xi)$ dans l'équation différentielle précédente on obtient finalement l'équation différentielle suivante pour $\phi(\xi)$:

$$\frac{d^2 \phi(\xi)}{d\xi^2} - 2\xi \frac{d\phi(\xi)}{d\xi} + (\epsilon - 1) \phi(\xi) = 0$$

- Résoudre cette dernière équation (par calcul formel)
- Vérifiez dans l'aide les fonctions obtenus. Que pouvez-vous en déduire sur le premier terme de la fonction HermiteH ? Sur le terme C[2] ?
- Donner l'expression de la fonction d'onde $\psi(\xi)$ complète en fonction de n . (Définition d'une fonction $\Psi(\xi, n)$ pour désigner $\Psi_n(\xi)$)
- Calculez la norme de ces fonctions ($\sqrt{\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(\xi) \psi(\xi) d\xi}$) en fonction de n .
- Affichez les premières 5 fonctions corrigées de leur coefficient de normalisation sous leur forme la plus simple. Puis, pour chacune d'entre elles, tracez la fonction et son carré (probabilité de présence) sur l'intervalle $[-6, 6]$
- Tracez la probabilité de présence pour $n = 120$ et comparez au résultat classique. Mettez $x_0 = \sqrt{2n+1}$.

Le premier argument de HermiteH doit être un entier, ce qui fixe $(\epsilon - 1)/2 = n$ avec $n = 0, 1, \dots$. De plus, $\psi(\xi)$ ne doit pas diverger quand $\xi \rightarrow \infty$; or la fonction Hypergeometric1F1 conduit à une divergence, donc le deuxième terme doit disparaître : C[2] = 0