Concours e3a-Polytech, France

Session 2020, filière PC

Modélisation de systèmes physiques ou chimiques

Durée : 4 heures

Ce que traite le sujet

- Partie I : conformations de la molécule d'éthane
- Partie II, sous-parties 1 et 2 : rotation libre et oscillateur harmonique
- Partie II, sous-partie 3 : comparaison des traitements de la rotation interne

Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/e3a/pc/2020/modelisation

Prepa Help ne revendique aucun droit sur le sujet, propriété de l'organisateur du concours.

CONCOURS COMMUN INP

ÉPREUVE MUTUALISÉE AVEC E3A-POLYTECH

ÉPREUVE SPÉCIFIQUE - FILIÈRE PC

MODÉLISATION DE SYSTÈMES PHYSIQUES OU CHIMIQUES

Mercredi 6 mai : 8 h - 12 h

N.B. : le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction. Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

RAPPEL DES CONSIGNES

- *Utiliser uniquement un stylo noir ou bleu foncé non effaçable pour la rédaction de votre composition ; d'autres couleurs, excepté le vert, peuvent être utilisées, mais exclusivement pour les schémas et la mise en évidence des résultats.*
- *Ne pas utiliser de correcteur.*
- *Écrire le mot FIN à la fin de votre composition.*

Les calculatrices sont autorisées

Le sujet est composé de deux parties (pages 1 à 13)

et d'une annexe (pages 14 à 15).

Calcul de la contribution de la rotation interne du groupe méthyle à l'entropie de la molécule d'éthane

Présentation du problème

Le calcul des propriétés chimiques de systèmes moléculaires est aujourd'hui facilité par le développement de logiciels basés sur les lois fondamentales de la mécanique quantique. Ce type de logiciels permet par exemple de trouver la géométrie pour laquelle l'énergie d'une molécule est minimale, de calculer son énergie et ses fréquences de vibration.

Même si la plupart des étapes de calcul des données thermodynamiques des molécules sont automatisées, il est parfois nécessaire de réaliser des corrections manuellement pour obtenir des valeurs en accord avec l'expérience.

C'est le cas lorsque l'on souhaite calculer précisément la valeur de l'entropie d'une molécule qui possède des groupes méthyles. Une des molécules se trouvant dans ce cas est la molécule d'éthane (C_2H_6) dont la structure est donnée à la **figure 1**.

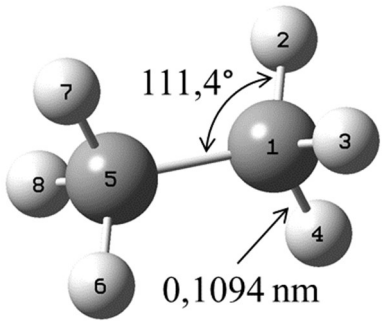


Figure 1 - Structure de la molécule d'éthane

La rotation du groupe méthyle autour de la liaison entre les deux atomes de carbone peut être représentée par différents modèles simples. Le choix du modèle est dicté par la hauteur de la barrière d'énergie potentielle à franchir lors de la rotation du groupe méthyle autour de la liaison entre les deux atomes de carbone. Parmi ces modèles, on trouve celui de la rotation libre, le modèle de l'oscillateur harmonique et le modèle de la rotation empêchée.

La première **partie** de l'épreuve concerne l'étude des conformations de l'éthane. Une attention particulière est portée aux informations que l'on peut tirer de l'évolution de l'énergie potentielle associée à la rotation du groupe méthyle. La **partie** suivante est relative au calcul de la contribution de la rotation interne du groupe méthyle à l'entropie de la molécule d'éthane en considérant différents modèles pour représenter la rotation.

Partie I - Étude des conformations de la molécule d'éthane

Q1. Rappeler à quel type d'isomérie s'apparentent des espèces dont la structure diffère par la rotation autour des liaisons simples. Rappeler le nom que l'on donne à ce type d'isomères.

L'ensemble des conformations de la molécule d'éthane est obtenu par rotation des deux groupes méthyles autour de la liaison simple entre les deux atomes de carbone.

Q2. Donner les projections de Cram et de Newman correspondant aux deux conformations remarquables dites décalée et éclipsée (en précisant bien de laquelle il s'agit).

Dans un modèle simple, en considérant l'un des deux groupes méthyles immobile, l'évolution de l'énergie potentielle associée à la rotation du second groupe méthyle autour de la liaison C–C de la molécule d'éthane en fonction de l'angle de rotation θ (aussi appelé angle de torsion) est sinusoïdale comme le montre le graphe de la **figure 2**.

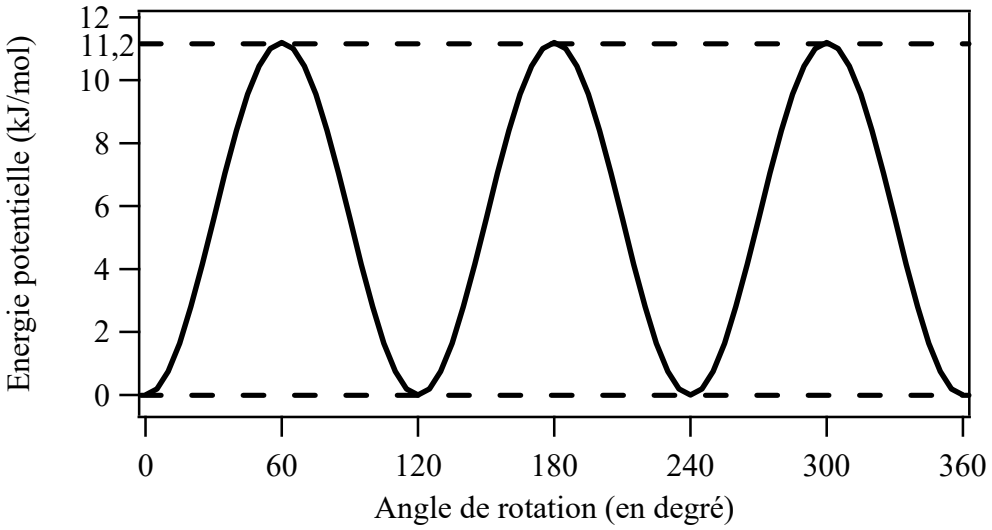


Figure 2 - Évolution de l'énergie potentielle associée à la rotation d'un groupe méthyle de la molécule d'éthane en fonction de l'angle de rotation

Q3. Indiquer à quelles conformations correspondent les minima et maxima observés sur la courbe. Expliquer brièvement l'origine de la variation de l'énergie potentielle de la molécule d'éthane en fonction de l'angle de rotation θ.

Le passage d'une conformation stable à l'autre nécessite le franchissement d'une barrière d'énergie potentielle qui sera notée $V_{\max}$. En raison de la symétrie du groupe méthyle, on constate que cette barrière d'énergie potentielle est franchie plusieurs fois de manière périodique lors d'un tour complet.

Q4. À partir du graphe de la **figure 2**, relever la valeur de la barrière d'énergie potentielle. Indiquer la périodicité du phénomène. Donner l'expression de la fonction $V(\theta, V_{\max})$ permettant de représenter l'évolution de l'énergie potentielle en fonction de l'angle de rotation θ.

Partie II - Contribution de la rotation interne du groupe méthyle à l'entropie de la molécule d'éthane

Comme indiqué dans l'introduction, la rotation interne du groupe méthyle par rapport à l'autre apporte une contribution à l'entropie de la molécule d'éthane. Le calcul de cette contribution dépend du type de rotation considérée. On distingue deux cas :

- la rotation est libre. C'est le cas si l'énergie potentielle $V_{\max}$ (en joule par molécule) est inférieure au produit $k_B \times T$ où k_B est la constante de Boltzmann et T la température ;
- la rotation est empêchée. C'est le cas si $V_{\max}$ est supérieure au produit $k_B \times T$.

Q5. Conclure quant à la liberté de la rotation à très basse température, 100 K, puis à très haute température : 2 000 K. On donne $k_B = 1{,}380\ 648\ 52 \cdot 10^{-23}$ J K^{-1} et la constante d'Avogadro $N_A = 6{,}022 \cdot 10^{23}$ mol^{-1}.

II.1 - Calcul de la contribution à l'entropie pour une rotation libre

Dans le cas d'une rotation libre, le calcul de la contribution de la rotation interne à l'entropie S_{ri} peut être effectué dans le cadre d'un modèle simple. Le résultat dépend d'un petit nombre de paramètres :

$$S_{ri} = R\left[\frac{1}{2} + \ln\left(\frac{\sqrt{8\pi^3 \times I_{int} \times k_B \times T}}{\sigma_{int} \times h}\right)\right], \quad (1)$$

avec R la constante des gaz parfaits, h la constante de Planck, σ_{int} le nombre de symétries internes du groupe méthyle égal à 3 et I_{int} le moment d'inertie réduit du groupe méthyle en rotation par rapport à l'autre groupe méthyle. Rappelons que l'expression du moment d'inertie réduit est :

$$I_{int} = \frac{I_A \times I_B}{I_A + I_B}, \quad (2)$$

avec I_A et I_B les moments d'inertie des deux groupes méthyles (on a $I_A = I_B$ dans le cas de l'éthane). Le moment d'inertie du groupe méthyle en rotation autour de l'axe matérialisé par la liaison entre les deux atomes de carbone de la molécule d'éthane est :

$$I = \sum_i (m_i \times r_i^2), \quad (3)$$

avec m_i la masse de l'atome i et r_i la distance entre l'atome i et sa projection orthogonale sur l'axe de rotation du groupe méthyle considéré.

Q6. Expliquer pourquoi la contribution de l'atome de carbone au moment d'inertie du groupe méthyle en rotation autour de la liaison matérialisée par les deux atomes de carbone de la molécule d'éthane est nulle.

Q7. Calculer le moment d'inertie (dans les unités du Système International) pour un groupe méthyle à partir des données suivantes :

- masse d'un atome d'hydrogène : $1{,}673\ 7 \cdot 10^{-27}$ kg
- longueur des liaisons C–H : 0,109 4 nm
- valeur des angles C–C–H : 111,4°

Q8. En déduire la valeur du moment d'inertie réduit dans les unités du Système International.

Q9. Calculer la contribution à l'entropie dans le cas de la rotation libre à 298,15 K dans les unités du Système International avec le nombre de chiffres significatifs adéquats.
On donne $R = 8{,}314$ J mol^{-1} K^{-1} et $h = 6{,}626\ 070\ 04 \cdot 10^{-34}$ J s.

II.2 - Calcul de la contribution à l'entropie pour un oscillateur harmonique

Dans le cas où la rotation est empêchée, on peut utiliser en première approximation le modèle de l'oscillateur harmonique pour obtenir la contribution de la rotation du groupe méthyle à l'entropie de la molécule d'éthane. Le graphe de la **figure 3** donne l'évolution de l'énergie potentielle associée à la rotation du groupe méthyle autour de la liaison C–C dans la molécule d'éthane et l'énergie potentielle de l'oscillateur harmonique. Cette dernière peut se mettre sous la forme suivante :

$$V(\theta) = \frac{1}{2} K\theta^2, \tag{4}$$

avec K une constante et θ l'angle de rotation du groupe méthyle autour de la liaison C–C dans la molécule d'éthane.

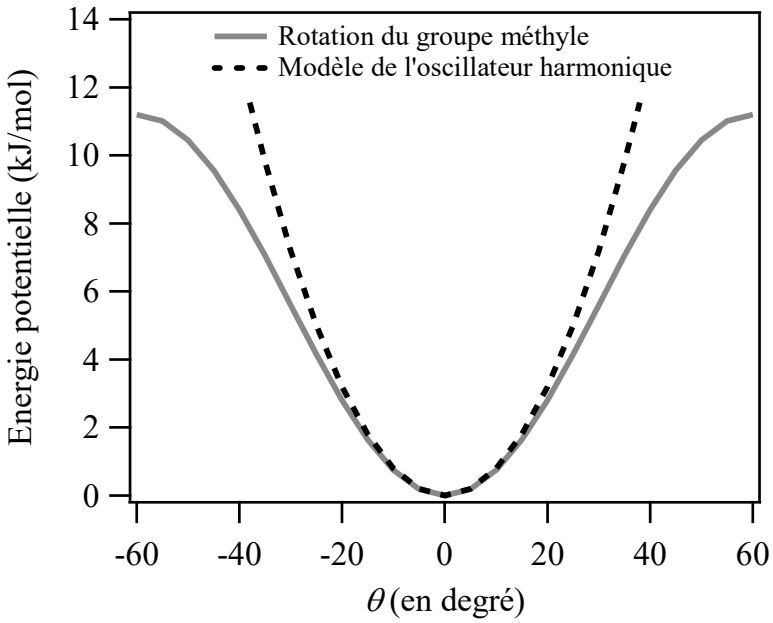


Figure 3 - Approximation de la rotation interne du groupe méthyle par le modèle de l'oscillateur harmonique

Traitement quantique de l'oscillateur harmonique

La détermination de la contribution de la rotation du groupe méthyle à l'entropie de la molécule d'éthane peut être réalisée à partir du traitement quantique de l'oscillateur harmonique. Cette méthode nécessite la résolution de l'équation de Schrödinger dans le cas de l'oscillateur harmonique unidimensionnel. La fonction d'onde à laquelle on s'intéresse est celle du proton de l'élément hydrogène.

L'équation de Schrödinger stationnaire en coordonnées cylindriques peut se mettre sous la forme suivante :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi + V(\theta)\Psi = E\Psi, \tag{5}$$

avec m la masse d'un atome d'hydrogène, $\hbar$ la constante de Planck réduite ($\hbar = h/2\pi$), Ψ la fonction d'onde associée à un état propre, E la valeur propre associée et $V(\theta)$ l'énergie potentielle à laquelle est soumise l'atome d'hydrogène lorsque le groupe méthyle tourne autour de la liaison C–C dans la molécule d'éthane (E et $V(\theta)$ sont exprimées en joule, θ est l'angle de de rotation). $\Delta\Psi$ est le Laplacien de la fonction d'onde Ψ dont l'expression en coordonnées cylindriques est :

$$\Delta\Psi = \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial\Psi}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2\Psi}{\partial\theta^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2}. \tag{6}$$

Q10. Simplifier l'expression du Laplacien de la fonction d'onde dans le cas de la rotation d'un atome d'hydrogène autour de l'axe matérialisé par la liaison entre les deux atomes de carbone confondu avec l'axe (Oz) dans un repère (O,r,θ,z). On supposera que le groupe méthyle est indéformable lors de sa rotation autour de l'axe (Oz). Donner alors l'expression de l'équation de Schrödinger stationnaire en cordonnées cylindriques, que l'on mettra sous la forme :

$$G\,\Psi = [E - V(\theta)]\Psi,$$

avec G un opérateur dont l'expression est à déterminer et $V(\theta)$ l'énergie potentielle donnée par l'équation (4).

Pour simplifier la résolution de l'équation simplifiée tirée de l'équation (6), on souhaite la réécrire sous la forme adimensionnelle suivante :

$$\frac{\partial^2\Psi}{\partial\xi^2} = -2\left[\varepsilon - \frac{1}{2}\xi^2\right]\Psi, \tag{7}$$

avec ε un paramètre discuté plus loin, $\xi = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\,r\theta$ et $\omega = \sqrt{\frac{K}{mr^2}}$ où ω est la pulsation propre de l'oscillateur.

Q11. Établir l'expression du paramètre ε qui intervient dans la forme adimensionnelle de l'équation de Schrödinger (équation (7)) et déterminer sa dimension.

Q12. Donner la dimension de ξ. Dans la suite, ξ sera appelée abscisse réduite et sera notée x.

Résolution numérique par la méthode de Numerov

On peut résoudre numériquement l'équation (7) pour trouver les valeur de Ψ pour le niveau d'énergie ε par la méthode de Numerov. Il s'agit d'une méthode permettant de réaliser l'intégration d'équations différentielles ordinaires du deuxième ordre de la forme :

$$\frac{d^2y}{dx^2} = -g(x)y(x) + s(x). \tag{8}$$

Q13. Donner les expressions des fonctions $g(x)$, $y(x)$ et $s(x)$ en procédant par identification à partir des équations (7) et (8).

Pour discrétiser l'équation différentielle (8), on effectue des développements limités. L'intervalle des abscisses x est divisé en un nombre fini de points régulièrement espacés de Δx, le pas d'espace. On utilisera l'indice i pour repérer la position des différents points sur l'abscisse discrétisée.

Q14. Donner les étapes permettant d'obtenir l'expression discrétisée suivante (équation (9)) en précisant à quel ordre ont été effectués les développements limités :

$$y_{i+1} + y_{i-1} = 2y_i \ + y_i'' \times (\Delta x)^2 + y_i'''' \times \frac{(\Delta x)^4}{12}, \qquad (9)$$

avec x_i l'abscisse au point i, $y_{i+1} = y(x_i + \Delta x)$ et $y_{i-1} = y(x_i - \Delta x)$ pour Δx petit, $y''(x) = \frac{d^2y}{dx^2}$ et $y''''(x) = \frac{d^4y}{dx^4}$.

Pour simplifier l'équation (9), on pose $\lambda_i \ = y_i''$.

Q15. Montrer, en précisant les étapes intermédiaires, que l'on peut exprimer y_i'''' de la façon suivante :

$$y_i'''' = \frac{\lambda_{i+1}+\lambda_{i-1}-2\lambda_i}{(\Delta x)^2}. \qquad (10)$$

L'équation (9) peut se mettre sous la forme factorisée suivante (équation (11)) où a et b sont des scalaires et g_i une fonction de y_i et $\lambda_i$dont l'expression est obtenue à partir de l'équation (8) :

$$y_{i+1}\left(1 + a \times g_{i+1}\frac{(\Delta x)^2}{12}\right) = 2y_i \ \left(1 - b \times g_i\frac{(\Delta x)^2}{12}\right) - y_{i-1}\left(1 + a \times g_{i-1}\frac{(\Delta x)^2}{12}\right). \qquad (11)$$

Q16. À l'aide de l'équation (8), donner l'expression de g_i en fonction de λ_i et y_i. Déterminer les valeurs des scalaires a et b.

D'un point de vue pratique, on introduit une fonction intermédiaire f telle que : $f_i = 1 + g_i\frac{(\Delta x)^2}{12}$.

Q17. Démontrer alors la formule de récurrence suivante :

$$y_{i+1} = \frac{\left(12-10f_i\ \right)y_i \ - f_{i-1}y_{i-1}}{f_{i+1}}. \qquad (12)$$

L'intégration de l'équation (8) à l'aide de la formule de récurrence (12) établie à la question précédente nécessite de connaître les valeurs des premiers termes de la suite : y_0 et y_1. Les valeurs de ces deux paramètres seront discutées plus loin. Pour résoudre numériquement l'équation (7) par la méthode de Numerov, on prendra $g_i = 2\left[\varepsilon - \frac{1}{2}{x_i}^2\right]$ avec ε le paramètre de l'équation (7) dont l'expression est établie à la **Q11**.

Algorithme général de résolution du problème

Note : les codes numériques demandés au candidat **devront être réalisés dans le langage Python**. On supposera la bibliothèque « numpy » chargée. Une **annexe** présentant les fonctions usuelles de Python est disponible pages 14 et 15. Les commentaires suffisants à la compréhension du programme devront être apportés et des noms de variables explicites devront être utilisés lorsque ceux-ci ne sont pas imposés.

Pour résoudre numériquement ce problème et obtenir simultanément les valeurs de la fonction d'onde $\Psi_n(x)$ et l'énergie réduite ε_n correspondant à l'état quantique n, (n est un entier positif ou nul), on souhaite développer une méthode par dichotomie pour approcher la valeur de l'énergie réduite ε_n.

Il existe des fonctions d'onde $\Psi(x)$ satisfaisant à l'équation (7) pour toute valeur de ε. Cependant toutes ne vérifient pas les conditions aux limites. Les conditions aux limites ne sont satisfaites que pour un ensemble discret de valeurs de ε.

Les solutions discrètes sont repérées par un indice n qui représente le nombre de zéros de la fonction (défini comme le nombre de points d'intersection entre la fonction d'onde et l'axe des abscisses). Il est donc nécessaire de trouver une condition permettant de s'assurer que la fonction d'onde puisse satisfaire les conditions aux limites et donc que l'énergie obtenue corresponde bien à un état quantique. Cette condition peut porter par exemple sur le nombre de nœuds de la fonction d'onde $\Psi_n(x)$.

Q18. À partir de l'allure des fonctions d'onde $\Psi_n(x)$ associées aux premiers niveaux d'énergie de l'oscillateur harmonique quantique unidimensionnel de la **figure 4,** déterminer la condition portant sur le nombre de nœuds de la fonction d'onde $\Psi_n(x)$ qui doit être satisfaite pour une énergie réduite ε_n (on supposera par la suite que cette condition est valable pour tout niveau d'énergie).

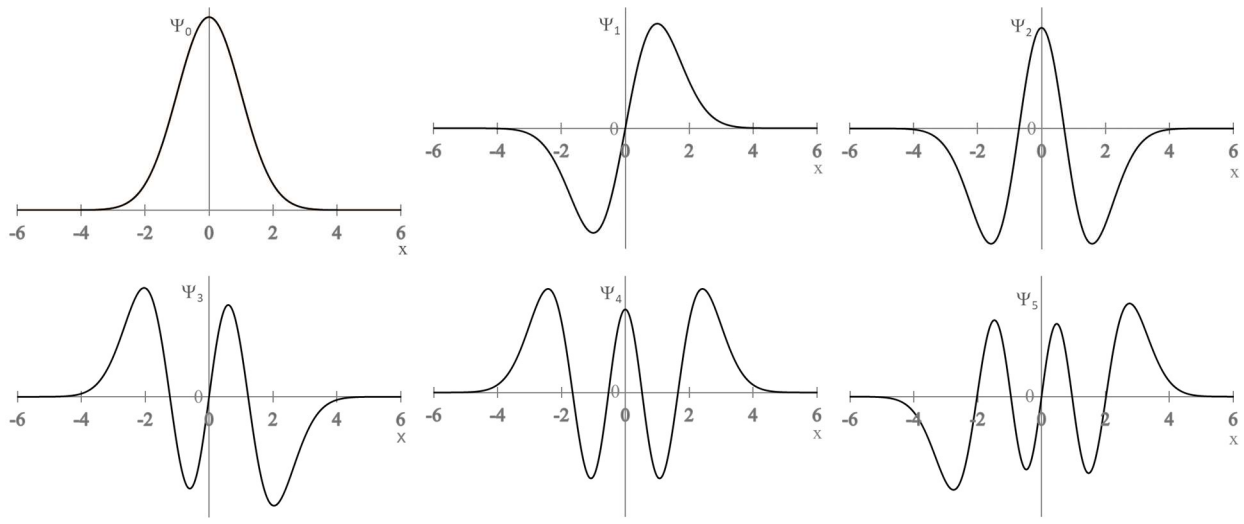


Figure 4 - Allure des fonctions d'onde $\Psi_n(x)$ associées aux premiers niveaux d'énergie de l'oscillateur harmonique quantique unidimensionnel

Q19. À l'aide de l'allure des courbes de la **figure 4**, on supposera qu'il est possible de restreindre l'intervalle d'intégration aux seules valeurs positives. Donner la relation unique entre $\Psi_n(x)$ et $\Psi_n(-x)$. On supposera par la suite que cette hypothèse est valable pour tout niveau d'énergie.

Le graphe de la **figure 5** illustre sur un exemple (pour n = 2) ce que l'on obtient lorsqu'on résout numériquement l'équation de Schrödinger pour une énergie réduite ε qui ne correspond pas à une valeur propre. On observe que la fonction d'onde diverge au lieu de tendre vers 0 quand on s'éloigne de l'origine.

Q20. Préciser l'observation supplémentaire qui peut être réalisée sur le nombre de nœuds de la fonction d'onde $\Psi_2(x)$ dans le cas où ε est supérieure à la valeur propre ε_2. Dans la suite, on supposera que cette observation est valable pour tout n.

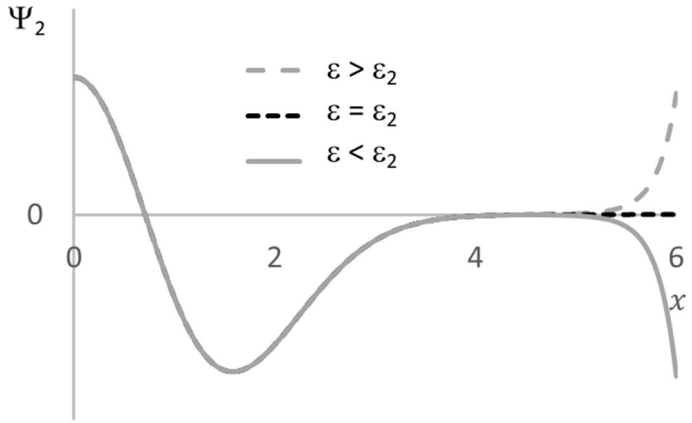


Figure 5 - Allures de la fonction d'onde $\Psi_2(x)$ sur l'intervalle positif pour la valeur propre ε_2, pour une énergie réduite ε supérieure à ε_2 et pour une énergie réduite ε inférieure à ε_2. Les trois courbes se superposent jusque vers x = 5

L'algorithme général de résolution du problème par une méthode dichotomique est donc le suivant :

- choix d'une valeur de n ;
- choix de deux valeurs limites de ε ($\varepsilon_{\min}$ et $\varepsilon_{\max}$) qui contiennent ε_n.

Puis débute la boucle conditionnelle (condition portant sur un critère de convergence) :

- résolution de l'équation : intégration de $\Psi_n(x)$ en partant de x = 0 par valeurs croissantes à l'aide de la formule de récurrence (équation (12)) pour $\varepsilon = (\varepsilon_{\min} + \varepsilon_{\max})/2$;
- on compare le nombre de nœuds avec le nombre quantique n :
  - si le nombre de nœuds est supérieur à n, alors $\varepsilon > \varepsilon_n$ et dans ce cas on itère en affectant à $\varepsilon_{\max}$ la valeur de ε ;
  - sinon on itère en affectant à $\varepsilon_{\min}$ la valeur de ε ;
- on calcule la différence entre $\varepsilon_{\max}$ et $\varepsilon_{\min}$. Si celle-ci est inférieure au critère de convergence choisi suffisamment petit, on arrête les itérations.

Codage de l'algorithme

Pour réaliser l'intégration numérique de l'équation (7), il faut tout d'abord définir Δx le pas d'intégration. L'abscisse réduite est comprise entre les valeurs **xmin** = 0 et **xmax** = 6. On souhaite diviser le segment en 100 intervalles de même longueur. On appelle **imax** le nombre de valeurs des abscisses comprises entre **xmin** et **xmax**.

Q21. Donner la valeur numérique de **imax**. Donner ensuite le code permettant de calculer le pas de position Δx (noté **dx**) en fonction de **xmin**, **xmax** et **imax**.

Q22. Donner le code permettant de calculer les valeurs du vecteur **xmesh** qui contient les valeurs des abscisses réduites et du vecteur **vpot** qui contient les valeurs du potentiel $V_i = V(x_i) = 0{,}5\ x_i^2$ pour chaque pas d'intégration.

L'intégration numérique de l'équation de Schrödinger nécessite le choix des valeurs des termes y_0 et y_1. Celui-ci dépend de la parité de la fonction d'onde $\Psi_n(x)$:

- si n est impair, alors $y_0 = 0$ et y_1 peut prendre n'importe quelle valeur finie (on prendra pour le code y_1 = 1) ;
- si n est pair, alors y_0 peut prendre n'importe quelle valeur finie (on prendra pour le code y_0 = 1) et y_1 est obtenu par la formule de Numerov (équation (12)) : $y_1 = \frac{(12-10f_0)y_0}{2f_1}$.

Q23. Démontrer l'expression $y_1 = \frac{(12-10f_0)y_0}{2f_1}$ dans le cas où n est pair.

On suppose dans la suite que le nombre quantique n a déjà été défini par l'utilisateur. On note **nodes** la variable correspondant au nombre quantique n qui est aussi le nombre de nœuds de la fonction d'onde et **y** le vecteur contenant les valeurs de la fonction d'onde. On suppose également que les valeurs $\varepsilon_{\min}$ et $\varepsilon_{\max}$ ont été définies (elle seront notées **emin** et **emax**). On prendra $\varepsilon_{\min} = 0$ et pour $\varepsilon_{\max}$ la valeur maximale du vecteur **vpot**.

Q24. Écrire le code de la fonction **calcul_f(e)** qui permet de calculer et de retourner les valeurs de la fonction f de l'algorithme de Numerov pour chaque valeur de x. La variable **e** correspond à l'énergie réduite ε.

On souhaite maintenant développer une fonction **calcul_y_noeuds(nodes,f)** qui renvoie **y** le vecteur contenant les valeurs de la fonction d'onde et **ncross** le nombre de nœuds. Sa structure est fournie dans le code suivant (page 11), il est incomplet et les portions à compléter sont demandées dans les questions suivantes.

```
#Fonction ayant pour objet de calculer les valeurs de la fonction
d'onde et du nombre de nœuds
def calcul_y_noeuds(nodes,f):
    #Calcul des valeurs initiales y0 et y1
    #Initialisation de la variable y
    y = ____________
    #Nombre pair de nœuds
    if ____________ == nodes:
        y[0] = ____________
        y[1] = ____________
    #Nombre impair de nœuds
    else:
        y[0] = ____________
        y[1] = ____________

    #Intégration et comptage du nombre de nœuds
    #Initialisation de la valeur de ncross
    ____________
    #Boucle de calcul des valeurs de y et du nombre de nœuds
    for i in range (____________):
        #Calcul la valeur de y[i]
        y[i] = ____________
        #Calcul du nombre de nœuds
        ____________
        ____________

    #Arguments de sortie de la fonction calcul_y_noeuds
    return ____________
```

Q25. On souhaite que le comptage du nombre de nœuds, **ncross**, soit intégré à la boucle de calcul des valeurs de la fonction d'onde **y**. Donner une méthode simple permettant de réaliser le comptage (le code n'est pas demandé dans cette question).

Q26. Recopier et compléter le code de la fonction **calcul_y_noeuds(nodes,f)** fourni. Les informations manquantes et attendues concernent :

- l'initialisation de la variable **y** ;
- le calcul des valeurs initiales **y[0]** et **y[1]** avec la condition permettant de considérer le cas pair ;
- l'initialisation de la variable **ncross** ;
- les instructions de début et de fin pour la boucle de calcul des valeurs de y et du nombre de nœuds ;
- le calcul des valeurs **y[i]** ;
- le calcul du nombre de nœuds ;
- les arguments de sortie de la fonction **calcul_y_noeuds**.

Pour obtenir une valeur de ε_n suffisamment précise par dichotomie, il est nécessaire d'intégrer les fonctions **calcul_f(e)** et **calcul_y_noeuds(nodes,f)** dans une boucle de type « while » avec une condition portant sur un critère de convergence. La condition de convergence porte sur la différence $\varepsilon_{\max} - \varepsilon_{\min}$ qui doit être inférieure à une valeur suffisamment petite, par exemple 10^{-10}.

Q27. On suppose que la valeur de `ncross` a été calculée dans les étapes précédentes du code. Donner l'algorithme (le code est demandé à la question suivante) permettant de calculer la valeur de ε, notée `e` pour l'itération suivante et la valeur du critère de convergence, noté `critere`.

Q28. Donner le code correspondant à la boucle permettant d'obtenir la valeur de ε_n par dichotomie. Elle doit faire intervenir les deux fonctions `calcul_f(e)` et `calcul_y_noeuds(nodes,f)`.

La résolution numérique de l'équation de Schrödinger stationnaire pour l'oscillateur harmonique donne les valeurs suivantes pour les niveaux d'énergie (**tableau 1**) :

Niveau n	Energie ε_n (sans dimension)
0	0,5
1	1,5
2	2,5
3	3,5
4	4,5
5	5,5

Tableau 1 - Évolution de l'énergie ε_n en fonction de n.

Q29. Proposer une expression permettant de déterminer la valeur de ε_n en fonction de n pour tout n compris entre 0 et 5.

Le calcul de l'entropie à partir des énergies déterminées précédemment ne sera pas abordé ici. La contribution que l'on obtiendrait à la température de 298,15 K serait égale à 6,1 J mol^{-1} K^{-1}.

II.3 - Comparaison des différents traitements de la rotation interne du groupe méthyle

Le **tableau 2** donne les valeurs de la contribution de la rotation du groupe méthyle à l'entropie de la molécule d'éthane pour les différents modèles et pour plusieurs températures. Les modèles utilisés pour le calcul sont le modèle de la rotation libre, celui de l'oscillateur harmonique et celui de la rotation empêchée qui correspond à la résolution de l'équation de Schrödinger avec le potentiel V déterminé à la **question Q4**.

Température	100 K	298,15 K	500 K	1 000 K
Modèle de l'oscillateur harmonique	0,7	6,1	10,0	15,6
Modèle de la rotation libre	7,5	12,0	14,2	17,1
Modèle de la rotation empêchée	0,7	6,8	11,2	16,1

Tableau 2 - Valeurs de la contribution de la rotation du groupe méthyle à l'entropie de la molécule d'éthane (unité : J mol^{-1} K^{-1}).

Q30. Commenter l'évolution globale avec la température de la contribution de la rotation du groupe méthyle à l'entropie de la molécule d'éthane. Justifier de manière qualitative la tendance observée.

Q31. En admettant que le modèle de la rotation empêchée fournit la meilleure estimation de la contribution de la rotation du groupe méthyle à l'entropie de la molécule d'éthane quelle que soit la température, émettre des recommandations quant à la possible utilisation des deux autres modèles.

Q32. Justifier de manière qualitative l'ordre des valeurs de la contribution de la rotation du groupe méthyle à l'entropie de la molécule d'éthane obtenue pour les trois modèles (S_{ri}(rotation libre) $\geq S_{\mathrm{ri}}$(rotation empêchée) $\geq S_{\mathrm{ri}}$(oscillateur harmonique)).

ANNEXE

Fonctions de Python

Bibliothèque numpy de Python

Dans les exemples ci-dessous, la bibliothèque numpy a préalablement été importée à l'aide de la commande : **import numpy as np**.

On peut alors utiliser les fonctions de la bibliothèque, dont voici quelques exemples :

np.array(liste)

Description : fonction permettant de créer une matrice (de type tableau) à partir d'une liste.
Argument d'entrée : une liste définissant un tableau à 1 dimension (vecteur) ou 2 dimensions (matrice).
Argument de sortie : un tableau (matrice).

Exemples :

```
np.array([4,3,2])
⇨ [4  3  2]

np.array([[5],[7],[1]])
⇨ [[5]
   [7]
   [1]]

np.array([[3,4,10],[1,8,7]])
⇨ [[3 4 10]
   [1 8 7]]
```

$\boldsymbol{A[i,j]}$.

Description : fonction qui retourne l'élément $(i+1, j+1)$ de la matrice A. Pour accéder à l'intégralité de la ligne i+1 de la matrice A, on écrit $A[i,:]$. De même, pour obtenir toute la colonne j+1 de la matrice A, on utilise la syntaxe $A[:,j]$.
Arguments d'entrée : une liste contenant les coordonnées de l'élément dans le tableau A.
Argument de sortie : l'élément $(\mathrm{i}+1, \mathrm{j}+1)$ de la matrice A.
ATTENTION : en langage Python, les lignes d'un tableau $\boldsymbol{A}$ de dimension $\boldsymbol{n \times m}$ sont numérotées de 0 à $\boldsymbol{n-1}$ et les colonnes sont numérotées de 0 à $\boldsymbol{m-1}$

Exemple :

```
A=np.array([[3,4,10],[1,8,7]])

A[0,2]
⇨ 10

A[1,:]
⇨ [1  8  7]

A[:,2]
⇨ [10  7]
```

np.zeros((n,m))

Description : fonction créant une matrice (tableau) de dimensions $n \times m$ dont tous les éléments sont nuls.
Arguments d'entrée : un tuple de deux entiers correspondant aux dimensions de la matrice à créer.
Argument de sortie : un tableau (matrice) d'éléments nuls.

Exemple : np.zeros((3,4))
⇨ [[0 0 0 0]
[0 0 0 0]
[0 0 0 0]]

np.linspace(Min,Max,nbElements)

Description : fonction créant un vecteur (tableau) de $nbElements$ nombres espacés régulièrement entre Min et Max. Le 1er élément est égal à Min, le dernier est égal à Max et les éléments sont espacés de $(Max - Min)/(nbElements - 1)$.
Arguments d'entrée : un tuple de 3 entiers.
Argument de sortie : un tableau (vecteur).

Exemple : np.linspace(3,25,5)
⇨ [3 8.5 14 19.5 25]

np.loadtxt('nom_fichier',delimiter='string',usecols=[n])

Description : fonction permettant de lire les données sous forme de matrice dans un fichier texte et de les stocker sous forme de vecteurs.
Arguments d'entrée : le nom du fichier qui contient les données à charger, le type de caractère utilisé dans ce fichier pour séparer les données (par exemple un espace ou une virgule) et le numéro de la colonne à charger (ATTENTION, la première colonne porte le numéro 0).
Argument de sortie : un tableau.

Exemple : data=np.loadtxt('fichier.txt',delimiter=' ',usecols=[0])
#dans cet exemple data est un vecteur qui correspond à la première #colonne de la matrice contenue dans le fichier 'fichier.txt'.

FIN

IMPRIMERIE NATIONALE – 20 1159 – D'après documents fournis

Travailler les chapitres de ce sujet

Prepa Help suit le programme de PC chapitre par chapitre : cours détaillé, méthodes, pièges, exercices et problèmes corrigés pas à pas, tirés des concours. L'essai gratuit donne accès aux chapitres offerts de ta filière, sans carte bancaire.

Chapitres liés à ce sujet

- Bases de Python : expressions, types, instructions, fonctions

Ouvrir l'essai gratuit

Scanne le code ou clique sur le bouton.

prepahelp.com/#essai

Une question sur le concours ou sur ta filière : **écrire sur WhatsApp**

Les autres années et épreuves : prepahelp.com/annales/e3a/pc