

Méthodologie scientifique L1 : fonctions usuelles et dérivées

1 Puits d'énergie d'interaction double

La fonction $f : x \mapsto f(x) = x^4 - 2x^2$ de \mathbb{R} dans \mathbb{R} est utilisée en chimie théorique pour modéliser, par exemple, la molécule d'ammoniac. Dans ce cas, x décrit la position de l'atome d'azote par rapport au plan des trois atomes d'hydrogène ($x > 0$ s'il est au dessus du plan et $x < 0$ s'il est en dessous). Le nombre réel $f(x)$ correspond alors à l'énergie d'interaction entre l'azote et les hydrogènes. L'objectif de l'exercice est de comprendre pourquoi la fonction f est dite "à double puits" et de généraliser son expression.

- a) Soit $f' : x \mapsto f'(x) = \frac{df(x)}{dx}$ la dérivée première de f . Donner l'expression de $f'(x)$ en fonction de x .
- b) Déterminer les valeurs de x pour lesquelles $f'(x) = 0$. Ces valeurs, que l'on appelle *points stationnaires*, sont interprétées comme des positions d'équilibre pour l'atome d'azote.
- c) Soit $f'' : x \mapsto f''(x) = \frac{d^2f(x)}{dx^2}$ la dérivée seconde de f , c'est-à-dire la dérivée de la dérivée de f . Donner l'expression de $f''(x)$ en fonction de x .
- d) On note x_e une des positions d'équilibre trouvées à la question 1. b). On dit que x_e est une position d'équilibre stable si $f''(x_e) > 0$ et instable si $f''(x_e) < 0$. Montrer que f admet deux points d'équilibre stables et un point d'équilibre instable.
- e) Donner, à l'aide des questions 1. a) et 1. b), le tableau de variations de la fonction f puis en donner une représentation graphique qualitative.
- f) Justifier le nom "puits double" attribué à la fonction f .
- g) On considère une fonction d'énergie d'interaction plus générale $V : x \mapsto V(x) = \lambda x^4 - 2kx^2$ où λ et k sont des nombres réels strictement positifs quelconques dont la valeur dépend de la molécule étudiée. Pour quelles valeurs de λ et k retrouve-t-on la fonction f ?
- h) On note x_0 et $-x_0$ ($x_0 > 0$) les points stationnaires de V correspondant aux positions d'équilibre stables. Exprimer x_0 en fonction de λ et k .
- i) Soit $W = V(0) - V(x_0)$ la hauteur du puits. Exprimer W en fonction de λ et k .
- j) Exprimer λ et k puis la fonction V à l'aide des quantités physiques x_0 et W .

2 Cinétiques chimiques d'ordre un et deux

a) Soit l'équation différentielle

$$f'(t) = -2f(t) \quad (1)$$

qui est utilisée en chimie, par exemple, pour décrire les cinétiques chimiques d'ordre 1. La concentration d'un réactif est donnée par la fonction $f : t \mapsto f(t)$ de \mathbb{R}^+ dans \mathbb{R}^+ que l'on doit déterminer en résolvant l'équation (1). La seule information dont on dispose est la concentration initiale du réactif $f(0) = 1$. Montrer que la solution s'écrit $f(t) = e^{-2t}$. Commenter, sans faire de calculs, la variation de f au cours du temps.

b) Soit l'équation différentielle plus générale

$$f'(t) = -kf(t), \quad (2)$$

où k est un nombre réel strictement positif qui dépend de la nature des réactifs et des conditions expérimentales (température par exemple). La concentration initiale $f(0)$ est *a priori* quelconque. Montrer que la solution à l'équation (2) s'écrit $f(t) = f(0)e^{-kt}$.

c) On se place à l'instant $t = 1$ et on suppose que $f(0) = 1$. Calculer $f(1)$ pour plusieurs valeurs de k ($k = 0, 1, 2, 5, 10$ par exemple) puis expliquer pourquoi le nombre k est appelé *constante de vitesse de la réaction*.

d) On suppose à nouveau que $f(0)$ a une valeur quelconque. Exprimer, à l'aide de la question 2. b), $\ln(f(t))$ en fonction de $f(0)$, k et t . Expliquer alors comment il est possible de vérifier expérimentalement, à partir des mesures de $f(t)$ à plusieurs instants t , qu'une réaction a bien une cinétique d'ordre 1. Comment obtiendrait-on la valeur de k ?

e) Il est important de noter que l'équation (2) ne permet pas de décrire la cinétique de n'importe quelle réaction. Certaines réactions sont par exemple régies par l'équation différentielle suivante

$$f'(t) = -kf^2(t), \quad (3)$$

où $f^2(t) = f(t) \times f(t)$. On parle alors de cinétique chimique d'ordre deux. Montrer que la solution générale à l'équation (3) s'écrit $f(t) = \frac{f(0)}{1 + f(0) \times kt}$. Donner, sans faire de calculs, la variation de f au cours du temps et commenter le résultat.

- f) Exprimer, à l'aide de la question 2. e), $\frac{1}{f(t)}$ en fonction de $f(0)$, k et t puis expliquer comment il est possible de vérifier expérimentalement qu'une réaction a bien une cinétique d'ordre deux. Comment obtenir la valeur de k dans ce cas ?

3 Loi d'Arrhénius

Dans cet exercice on utilisera la notation $\exp(x) = e^x$.

- a) Soit la fonction $f : T \mapsto f(T) = 2 \exp\left(-\frac{3}{2T}\right)$. Montrer que la fonction $g : T \mapsto g(T) = \ln(f(1/T))$ est affine. Donner la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite représentant g .

On considère la fonction plus générale

$$k : T \mapsto k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (4)$$

où A , E_a et R sont des nombres réels strictement positifs indépendant de T . D'après la loi d'Arrhénius, la constante de vitesse de réaction introduite dans l'exercice 2 est une fonction de la température T dont l'expression est donnée par l'équation (4). E_a est alors interprétée comme l'énergie d'activation de la réaction (dont l'unité est le Joule par mole ($J \text{ mol}^{-1}$)) et $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ est la constante des gaz parfaits. La température T est alors exprimée en Kelvin (K).

- b) Expliquer, en s'inspirant de la question 3. a), comment les valeurs de E_a et A peuvent être déterminées expérimentalement pour une réaction donnée, sachant que la constante de vitesse de réaction peut être mesurée à une température donnée, comme expliqué dans l'exercice 2.