

M1 Chimie voie Frédéric Joliot-Curie
Université Paris-Saclay
Faculté des Sciences d'Orsay / ENS Paris-Saclay

Thermodynamique Statistique et Simulation Moléculaire

université
PARIS-SACLAY

Contenu

Partie 1 : Les concepts de la thermodynamique statistique	5
I. Description d'un système : microétats et macroétats.....	5
II. Le lien micro/macro – principe ergodique	6
III. Contraintes appliquées à un système – les ensembles statistiques	8
Partie 2 : Entropie statistique et ensemble microcanonique	13
I. Entropie statistique	13
II. Application à l'ensemble microcanonique N, V, E	15
III. Dénombrement des microétats.....	18
Partie 3 : Les ensembles statistiques	27
I. Equilibre entre deux systèmes	27
II. L'ensemble canonique N, V, T	28
III. Etude des systèmes ouverts – l'ensemble grand-canonique μ, V, T	36
IV. Pression constante – l'ensemble isotherme-isobare (N, p, T)	40
Partie 4 : Thermodynamique du gaz parfait.....	43
I. Approximation du fluide parfait.....	43
II. Fonction de partition canonique du Gaz Parfait	44
III. Applications	55
Partie 5 : Fluctuations et équivalence des ensembles	61
I. Fluctuations dans les ensembles	61
II. La limite thermodynamique et l'équivalence des ensembles statistiques	63
III. Illustration de l'équivalence des ensembles statistiques	64
Partie 6 : Thermodynamique statistique classique	69
I. Fonction de partition canonique classique.....	69
II. Applications	73
Partie 7 : Etude statistique des fluides classiques	81
I. Le fluide classique dans le formalisme statistique.....	81
II. Structure de la matière – Fonctions de distribution spatiale.....	82
III. Structure et thermodynamique.....	85
IV. Le fluide de van der Waals	89
V. La transition de phase liquide-vapeur	92

Partie 8 : Introduction à la simulation moléculaire	97
I. Approche numérique de la thermodynamique statistique	97
II. Description d'un système moléculaire	99
III. La méthode Monte Carlo	102
IV. La Dynamique Moléculaire	108
V. Aspects pratiques des simulations moléculaires	112

Bibliographie

Parties 1 à 6 :

- P.W. Atkins : « Chimie Physique », *ed. De Boeck*
- S. Vauclair : « Eléments de physique statistique », *ed. InterEditions*
- N. Sator, et N. Pavloff : « Physique statistique », *ed. Vuibert*
- B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer, et B. Roulet : « Physique statistique », *ed. Hermann*
- B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer, et B. Roulet : « Thermodynamique », *ed. Hermann*
- H.B. Callen : « Thermodynamics and an introduction to thermostatistics », *ed. John Wiley & Sons*
- C. Texier, et G. Roux : « Physique statistique », *ed. Dunod*
- G. Chardin, P. Debu, et J. Perez : « Eléments de physique statistique », *ed. Les presses de l'ENSTA*

Partie 7 :

- B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer, et B. Roulet : « Physique statistique », *ed. Hermann*
- D. Chandler : « Introduction to Modern Statistical Mechanics », *ed. Oxford University Press*
- G. Jackson : Notes de cours (<https://www.imperial.ac.uk/pls/portallive/docs/1/50527700.PDF>)
- J.-L. Bretonnet : « Thermodynamic Perturbation Theory of Simple Liquids »
(<http://cd.intechweb.org/pdfs/21874.pdf>)
- B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer, et B. Roulet : « Thermodynamique », *ed. Herman*

Partie 8 :

- D. Frenkel, et B. Smit : « Understanding Molecular Simulation », *ed. Academic Press*
- A.R. Leach : « Molecular Modelling - Principles and Applications », *ed. Longman*
- P. Viot : Notes de cours (<https://www.lptmc.jussieu.fr/user/viot/coursPViot.html>)
- Cours en ligne de D. Kofke : <http://www.eng.buffalo.edu/~kofke/ce530/index.html>

Partie 1 : Les concepts de la thermodynamique statistique

Introduction

La thermodynamique est une théorie qui permet, à partir de postulats simples (les 3 principes de la thermodynamique ou le principe d'entropie maximale), de décrire les états d'équilibre de systèmes macroscopiques et de prédire leur évolution. Cette théorie est très générale dans le sens où elle n'a besoin d'aucune hypothèse sur la composition de la matière et ne requiert qu'une description globale (macroscopique) d'un système. Elle a d'ailleurs été développée avant que l'hypothèse atomique de la matière n'ait été acceptée par l'ensemble de la communauté scientifique. Cette généralité fait la force de la thermodynamique, mais la rend également assez abstraite. L'objet de la thermodynamique statistique, développée par Ludwig Boltzmann dans la deuxième moitié du XIX^{ème} siècle est justement de faire le lien entre la description de la matière à l'échelle microscopique et la description macroscopique (thermodynamique) d'un système.

I. Description d'un système : microétats et macroétats

1.1 Description microscopique d'un système

Un **microétat** est une « photographie instantanée » d'un système. Il correspond à la description microscopique du système étudié, c'est-à-dire à la connaissance de l'état de toutes les N particules¹ qui le composent. L'état de ces particules est donné par les lois de la mécanique, quantique ou classique selon les cas :

- En mécanique quantique, l'état du système est donné par la fonction d'onde du système qui dépend des $3N$ coordonnées des atomes et l'évolution du système est décrite par l'équation de Schrödinger. En pratique, plutôt que de donner la fonction d'onde du système, on se ramène bien souvent à la donnée d'un ensemble de nombres quantiques permettant de définir les états propres du système. Dans une description quantique, on considèrera qu'un microétat est défini parfaitement par la connaissance de tous les nombres quantiques.
- En mécanique classique, il faut connaître les positions ainsi que les vitesses (ou les impulsions) de chacun des atomes. L'évolution du système est déterminée par les lois du mouvement de Newton.

Qu'on se place dans le cadre quantique ou classique, si on connaît l'état initial du système, on peut en théorie connaître son état microscopique à n'importe quel instant futur, car les équations de Schrödinger et de Newton sont complètement déterministes². Néanmoins, en pratique, cela est rendu impossible par la taille du système. Un système thermodynamique est typiquement constitué d'un nombre gigantesque de molécules (typiquement de l'ordre du nombre d'Avogadro), rendant illusoire l'idée de résoudre les équations mécaniques.

¹ Le terme « particule » peut ici correspondre aussi bien à une molécule ou un atome qu'à un électron, un moment magnétique ou électrique, *etc.* en fonction du système étudié.

² Dans le cas quantique, cela veut dire qu'on peut connaître la fonction d'onde décrivant le système, mais pas pour autant qu'on a une connaissance « absolue » du système, du fait du principe d'incertitude de Heisenberg.

1.2 Description macroscopique / thermodynamique

En thermodynamique, il n'est en réalité pas nécessaire de décrire l'état de toutes les particules pour décrire « parfaitement » l'état d'équilibre macroscopique (ou thermodynamique) du système. Si on considère un gaz enfermé dans une enceinte, il suffit pour le caractériser d'indiquer par exemple le nombre de moles (ou le nombre de molécules) de gaz, son volume et sa température. De très nombreux microétats sont compatibles avec cette description macroscopique.

Un **macroétat** correspond à la description d'un système par un nombre réduit de variables macroscopiques, dites variables d'état. La définition du macroétat correspond à un ensemble de microétats qui sont compatibles avec les variables macroscopiques fixées.

Un macroétat ne correspond pas forcément à une description complète du système comme dans l'exemple précédent. Par exemple, toujours dans l'exemple du gaz contenu dans une enceinte, on pourra étudier le macroétat d'énergie E , qui « contient » tous les microétats du gaz qui possèdent une énergie exactement égale à E .

II. Le lien micro/macro – principe ergodique

L'objectif de la thermodynamique statistique est de faire le lien entre la description des microétats et la description macroscopique du système.

II.1 Mesure expérimentale – moyenne temporelle

Au cours d'une mesure expérimentale, le système évolue et visite différents microétats (même si on est macroscopiquement à l'équilibre, à l'échelle microscopique, les molécules sont toujours en mouvement). En pratique, la mesure d'une grandeur X d'équilibre correspond à l'observation de la **moyenne temporelle** $\langle X_m(t) \rangle$ d'une grandeur instantanée $X_m(t)$ associée à X pour le microétat m , « observé » à l'instant t . Par exemple, la « mesure » de l'énergie interne U correspond en fait à la moyenne de l'énergie $\varepsilon_m(t)$ de tous les microétats qui se succèdent le temps de la mesure. Mathématiquement, on écrit :

$$\langle X_m(t) \rangle = \frac{1}{\tau} \int_{t_0}^{t_0+\tau} X_m(t) dt$$

Par la suite nous supposerons (sauf mention contraire) que le temps d'observation est bien supérieur à l'échelle de temps des phénomènes moléculaires, de telle sorte que la moyenne temporelle peut être considérée comme indépendante de l'instant initial et peut s'écrire comme :

$$\langle X(t) \rangle = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \left(\frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} X(t) dt \right)$$

II.2 Description statistique – moyenne d'ensemble

En thermodynamique statistique, on s'affranchit de l'aspect temporel en utilisant une approche statistique. Pour chacun des microétats possibles du système, on calcule la valeur de X_m , puis on réalise une moyenne de ces valeurs. Dans cette moyenne, il est nécessaire de pondérer X_m par la probabilité \mathcal{P}_m du microétat m . En effet, tous les microétats n'ont *a priori* pas de raison d'être équiprobables. Intuitivement, on sent qu'on a plus de chance d'observer un état de basse énergie qu'un état de très haute énergie. Ainsi, on calcule la **moyenne statistique** ou **moyenne d'ensemble** de X , notée \bar{X} comme :

$$\bar{X} = \sum_{m=1}^{\Omega} \mathcal{P}_m X_m$$

où l'indice m de la somme court sur l'ensemble des microétats possibles du système (au nombre de Ω).

II.3 Somme sur les microétats

A ce stade, il est important de faire une remarque sur la somme sur les microétats définie précédemment, et qui apparaîtra tout au long de ce cours. En pratique, les microétats ne sont pas réellement numérotés, mais définis comme discuté précédemment soit par des nombres « quantiques », soit par des coordonnées ou des impulsions. Prenons l'exemple de l'atome d'hydrogène. Si on ne s'intéresse qu'à son état électronique, un microétat est déterminé par la donnée de 4 nombres quantiques : n , l , m_l , et m_s . Si on veut faire la somme sur chacun des microétats possibles, il convient donc de faire la somme sur toutes les combinaisons possibles de ces quatre nombres quantiques. Connaissant les domaines de variation de ces nombres quantiques, on a donc :

$$\sum_m A_m \Leftrightarrow \sum_{n=1}^{\infty} \left(\sum_{l=0}^{n-1} \left(\sum_{m_l=-l}^l \left(\sum_{m_s=-1/2}^{1/2} A(n, l, m_l, m_s) \right) \right) \right)$$

La somme unique sur les microétats utilisée de façon générique est donc en pratique bien souvent une somme multiple sur toutes les variables qui décrivent un microétat du système. C'est pourquoi la première étape (et en réalité pas la plus facile) d'un raisonnement en thermodynamique statistique consiste à bien comprendre la physique du système !

Il est à noter que l'ordre dans lequel sont imbriquées les différentes sommes est également *a priori* important. Sur l'exemple pris ici, on ne peut pas réaliser la sommation sur l avant la sommation sur n , dans la mesure où le domaine de variation de l dépend de la valeur de n . En revanche, le nombre quantique m_s est indépendant des autres nombres quantiques (n, l, m_l) de sorte qu'on peut choisir de d'abord fixer m_s et d'ensuite faire varier les autres nombres quantiques :

$$\begin{aligned} \sum_m A_m &\Leftrightarrow \sum_{n=1}^{\infty} \left(\sum_{l=0}^{n-1} \left(\sum_{m_l=-l}^l \left(\sum_{m_s=-1/2}^{1/2} A(n, l, m_l, m_s) \right) \right) \right) \\ &\Leftrightarrow \sum_{m_s=-1/2}^{1/2} \left(\sum_{n=1}^{\infty} \left(\sum_{l=0}^{n-1} \left(\sum_{m_l=-l}^l A(n, l, m_l, m_s) \right) \right) \right) \end{aligned}$$

Dans le cas où les variables qui décrivent le système ne sont pas quantifiées mais continues, on utilisera des intégrales plutôt que des sommes. Par exemple, si on s'intéresse aux états possibles d'une particule soumise uniquement à un mouvement de translation selon la direction x entre les valeurs 0 et L , il faut deux variables x et p_x pour décrire son microétat, et la somme sur les microétats s'exprime en réalité :

$$\sum_m A_m \Leftrightarrow \int_{p_x=-\infty}^{\infty} \left(dp_x \int_{x=0}^L A(x, p_x) dx \right)$$

Là encore l'ordre dans lequel doivent être réalisées les intégrations peut être important, si le domaine de variation d'une variable est dépendant de la valeur d'une autre variable. Dans le cas particulier présenté ici, cet ordre n'a pas d'importance. De plus, si x et p_x sont deux variables totalement indépendantes et si la fonction à intégrer peut s'exprimer comme le produit de deux fonctions, chacune ne dépendant que d'une variable ($A(x, p_x) = A_x(x) \times A_p(p_x)$), on peut même séparer les deux intégrales :

$$\sum_m A_m \Leftrightarrow \int_{p_x=-\infty}^{\infty} \left(dp_x \int_{x=0}^L A(x, p_x) dx \right) \Leftrightarrow \left(\int_{p_x=-\infty}^{\infty} A_p(p_x) dp_x \right) \times \left(\int_{x=0}^L A_x(x) dx \right)$$

II.4 Le principe ergodique

Le **principe ergodique** postule l'équivalence de la moyenne temporelle et de la moyenne d'ensemble :

$$\langle X(t) \rangle = \bar{X} = X$$

Ce principe est l'un des deux postulats essentiels qui sous-tendent la thermodynamique statistique. Il n'existe aucune démonstration qui permet de prouver cette égalité.

Intuitivement, pour que cette égalité soit vraie, il faut que, durant le temps de la mesure, le système visite l'ensemble des microétats possibles, ce qui n'est évidemment pas envisageable. En pratique, il « suffit » que l'ensemble des microétats visités soit représentatif de la distribution de probabilité $\{\mathcal{P}_m\}$ des microétats. Ceci sera le cas si le temps de la mesure est suffisant pour permettre au système d'explorer les microétats les plus probables. Dans tous les cas que nous considérerons, nous ferons l'hypothèse que le principe ergodique est respecté. On peut néanmoins citer des exemples dans lesquels il ne s'appliquerait pas : expériences aux temps ultra-courts ou bien étude de systèmes multi-stables avec des barrières d'activation très grandes séparant les différents états métastables.

III. Contraintes appliquées à un système – les ensembles statistiques

Le premier problème de la thermodynamique statistique consiste donc à déterminer les microétats accessibles au système. Ceux-ci dépendent des conditions expérimentales, c'est-à-dire des contraintes imposées au système étudié.

III.1 Variables internes / paramètres extérieurs

Parmi les variables qu'on peut utiliser pour décrire un macroétat, certaines ont une nature « mécanique » et ont un équivalent direct à l'échelle microscopique : il s'agit de l'énergie interne U , du volume V , et du nombre de molécules N . On les appelle parfois variables primitives et ce sont des variables extensives. Ces variables sont conjuguées à 3 variables d'état intensives : la température T , la pression p , et le potentiel chimique μ . Toutes ces variables ne sont pas indépendantes et sont reliées entre elles par des relations (par exemple les équations d'état).

L'effet des contraintes imposées au système peut être vu de deux façons :

- D'un point de vue macroscopique, elles fixent la valeur de certaines des variables décrivant l'état thermodynamique du système. Les autres variables prennent « ensuite » une valeur bien définie à l'équilibre (mais inconnue *a priori*), du fait des relations existant entre les variables d'état.
- D'un point de vue microscopique, elles imposent des conditions sur les microétats possibles pour le système.

Considérons dans un premier temps un système isolé, pour lequel aucun échange (d'énergie, de particules...) n'est permis avec le milieu extérieur. Dans ce cas :

- Les trois variables primitives N , V , et U ne peuvent pas être modifiées. Les autres variables d'état peuvent être déterminées en fonction de N , V , et U . Par exemple, si le système est un GP monoatomique, on peut déterminer T , grâce à la loi de Joule : $U = 3Nk_B T/2$, puis p grâce à la loi des GP : $pV = Nk_B T$.
- Au niveau microscopique, pour chacun des microétats m , le nombre de particules N_m , le volume V_m , et l'énergie ε_m auront toujours la même valeur, égale à la variable thermodynamique associée : $N = \bar{N}$, $V = \bar{V}$, et $U = \bar{\varepsilon}$.

- Si on découpe par la pensée le volume en deux parties, on n'a pas d'information sur la valeur du nombre de particules N_m^g dans la partie gauche ou N_m^d dans la partie droite. Ces grandeurs sont susceptibles d'être différentes en fonction du microétat. En revanche, leurs valeurs moyennes (thermodynamiques) $N^g = \overline{N^g}$ et $N^d = \overline{N^d}$ sont bien définies.

Si maintenant on rend les parois du système perméables à la chaleur, alors l'énergie du système peut varier en fonction des microétats. En revanche, la température du système à l'équilibre est fixée¹ par le milieu extérieur. Dans ce cas, trois grandeurs thermodynamiques sont connues par la définition du système : N , V , et T . L'énergie interne prend une valeur bien définie U , mais qui est *a priori* inconnue. Au niveau microscopique, V_m et N_m seront les mêmes pour chaque microétat. Par contre, on ne sait rien pour l'énergie ε_m , qui va fluctuer entre les différents microétats.

De façon générale, parmi toutes les variables d'état décrivant un système à l'équilibre, il y en a certaines qui sont imposées par les conditions expérimentales : on les appelle **paramètres extérieurs**. Certaines combinaisons de paramètres extérieurs sont impossibles : on ne peut pas fixer en même temps deux variables conjuguées (par exemple la température et l'énergie interne). Les autres variables se déduisent des paramètres extérieurs par des relations thermodynamiques, mais leur valeur n'est pas connue *a priori*. Les variables extensives qui ne sont pas fixées sont appelées **variables internes**. En pratique, lorsque le système est à l'équilibre, leur valeur instantanée **fluctue** autour d'une valeur moyenne qui dépend des contraintes imposées au système.

III.2 Les différents ensembles statistiques

L'**ensemble statistique** correspond à l'ensemble des microétats accessibles au système compte tenu des paramètres extérieurs (des contraintes expérimentales). Les microétats seront soumis à des contraintes sur les valeurs de certaines variables primitives.

A chaque ensemble statistique correspond un **potentiel thermodynamique** spécifique, qui joue un rôle fondamental dans la détermination des états d'équilibre et du sens d'évolution du système. Un potentiel thermodynamique est une fonction d'état qui est extrême à l'équilibre (en général minimale sauf dans le cas particulier du système isolé). Les potentiels thermodynamiques sont construits à l'aide de transformées de Legendre de l'énergie interne U . En pratique, il est facile de retrouver « le bon » potentiel thermodynamique : c'est la transformée de Legendre de U dont les variables « naturelles » (qui apparaissent dans son expression différentielle) sont les paramètres extérieurs.

Considérons par exemple un système dont les parois sont indéformables et imperméables aux particules, mais qui laissent passer la chaleur avec un thermostat qui fixe la température. En termes de paramètres extérieurs, les valeurs de V , N , et T sont fixés. Cet ensemble statistique est dénommé ensemble canonique. Pour déterminer le potentiel thermodynamique adapté à cet ensemble, on part de la différentielle de l'énergie interne :

$$dU = TdS - pdV + \mu dN$$

On dit que les paramètres naturels de U sont (S, V, N) . Le bon potentiel pour l'ensemble canonique doit avoir pour variables naturelles (T, V, N) . Pour cela, il faut inverser le rôle des variables conjuguées T et S . Il suffit pour cela de retrancher TS à U . On construit la fonction $F = U - TS$ (énergie libre de Helmholtz). La différentielle de F s'écrit alors :

$$dF = dU - TdS - SdT = -SdT - pdV + \mu dN$$

¹ C'est la condition d'équilibre thermique que nous reverrons plus tard.

Situation expérimentale	Paramètres extérieurs	Echanges avec le milieu extérieur	Variables primitives fluctuantes	Potentiel thermodynamique et sa différentielle	Ensemble statistique
Système isolé	(N, V, U)			Entropie S $dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN$	Microcanonique
Parois indéformables imperméables aux particules	(N, V, T)	Chaleur	ε_m	Energie libre F $F = U - TS$ $dF = -SdT - pdV + \mu dN$	Canonique
Parois indéformables	(μ, V, T)	Chaleur Particules	ε_m N_m	Grand potentiel J $J = U - TS - \mu N$ $dJ = -SdT - pdV + Nd\mu$	Grand-canonique
Parois imperméables aux particules	(N, p, T)	Chaleur Travail	ε_m V_m	Enthalpie libre G $G = U - TS + pV$ $dG = -SdT + Vdp + \mu dN$	Isotherme-isobare

III.3 Interprétation microscopique du premier principe de la thermodynamique

Le premier principe de la thermodynamique est un principe de conservation de l'énergie du système. Dans le cas d'un système fermé, l'énergie interne ne peut varier que par échange de travail δW ou de chaleur δQ avec le milieu extérieur :

$$dU = \delta W + \delta Q$$

Dans le cas d'une transformation réversible, si le système n'est soumis qu'aux seules forces de pression, le travail s'exprime :

$$\delta W = -pdV$$

Comme par ailleurs la différentielle de U s'écrit :

$$dU = TdS - pdV$$

On en déduit par identification, pour une transformation réversible d'un système fermé :

$$\delta Q = TdS$$

En thermodynamique statistique, on a :

$$U = \sum_m \mathcal{P}_m \varepsilon_m \quad \text{donc} \quad dU = \sum_m \mathcal{P}_m d\varepsilon_m + \sum_m \varepsilon_m d\mathcal{P}_m$$

Les énergies ε_m des microétats ne dépendent que des variables N et V (elles sont obtenues par des raisonnements de mécanique, classique ou quantique, qui ignore la température).

On a donc, pour un système fermé :

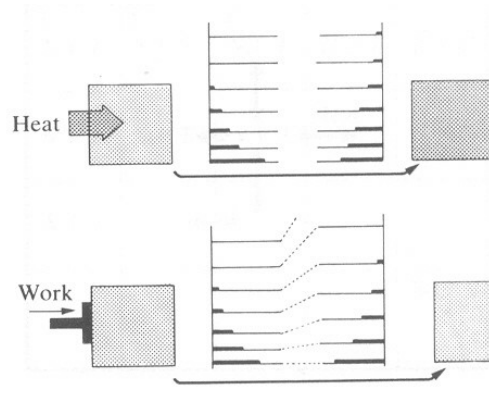
$$d\varepsilon_m = \left(\frac{\partial \varepsilon_m}{\partial V}\right)_N dV + \left(\frac{\partial \varepsilon_m}{\partial N}\right)_V dN = \left(\frac{\partial \varepsilon_m}{\partial V}\right)_N dV = -p_m dV$$

Où on a introduit $p_m = -\left(\frac{\partial \varepsilon_m}{\partial V}\right)_N$, qui est la grandeur mécanique associée à la pression thermodynamique définie par $p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{N,T}$. On en déduit :

$$dU = -\left(\sum_m \mathcal{P}_m p_m\right) dV + \sum_m \varepsilon_m d\mathcal{P}_m = -pdV + \sum_m \varepsilon_m d\mathcal{P}_m = \delta W + \delta Q$$

Cette équation permet d'appréhender le travail et la chaleur échangés à l'échelle microscopique, comme représenté sur la figure ci-contre :

- Un travail δW correspond à un changement d'énergie des microétats, avec une population de ces microétats constante
- Une chaleur échangée δQ correspond à un changement de la population des microétats, sans changement d'énergie de ceux-ci.



Une transformation **adiabatique** ($\delta Q = 0$) correspond donc à une transformation au cours de laquelle le système ne change pas d'état.

Conclusion

La bonne description du système thermodynamique étudié et des contraintes qui s'appliquent à lui est le point clé de tout raisonnement en thermodynamique statistique. Elle permet de déterminer et de caractériser l'ensemble des microétats accessibles pour le système. Une fois ce travail réalisé, il ne reste plus qu'à dénombrer ces microétats et à déterminer les probabilités de ces microétats afin de calculer les valeurs prises par les variables internes à l'aide de moyennes d'ensemble.

Partie 2 : Entropie statistique et ensemble microcanonique

Introduction

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser à la situation la plus simple, à savoir l'étude d'un système isolé, correspondant à l'ensemble microcanonique. Cette étude nous permettra de poser le postulat d'entropie maximale¹ qui est, avec le principe ergodique, le second postulat nécessaire à l'établissement de la « machinerie » de la thermodynamique statistique. Ce postulat permet de déterminer, en fonction des paramètres extérieurs, la distribution des probabilités des microétats.

I. Entropie statistique

I.1 Entropie thermodynamique

En thermodynamique classique, l'entropie S est introduite de façon « arbitraire » dans l'énoncé du second principe comme une fonction d'état dont la valeur ne peut qu'augmenter dans le cas d'une transformation d'un système isolé, et dont la variation au cours d'une transformation est liée aux échanges de chaleur avec le milieu extérieur :

$$dS = \delta_e S + \delta_i S = \frac{\delta Q}{T_e} + \delta_i S \quad , \text{avec } \delta_i S \geq 0$$

L'interprétation donnée à l'entropie est souvent celle de mesure du désordre, en lien avec la célèbre formule de l'entropie de Boltzmann (1877) :

$$S = k_B \ln \Omega$$

dans laquelle k_B est la constante de Boltzmann et Ω le nombre de microétats accessibles au système. Plus ce nombre Ω est grand, plus S est grand, ce qui explique le lien fait avec le désordre. Un autre aspect intéressant de cette formule est la fonction logarithmique qui confère à l'entropie son additivité. Si on considère deux systèmes indépendants 1 et 2, le nombre total de microétats possibles est $\Omega = \Omega_1 \Omega_2$, et on a bien :

$$S = k_B \ln(\Omega_1 \Omega_2) = k_B \ln \Omega_1 + k_B \ln \Omega_2 = S_1 + S_2$$

ce qui est conforme au caractère extensif de l'entropie. Enfin, on peut noter que cette formulation est en accord avec le troisième principe de la thermodynamique : un système pur cristallisé à 0K (qui ne présente donc qu'un seul microétat possible : $\Omega = 1$) a une entropie nulle.

I.2 Entropie statistique – Théorie de l'information

La formule de l'entropie de Boltzmann a depuis été obtenue dans un contexte plus général issu de la théorie de l'information de Claude Shannon (1949). Nous allons ici introduire de façon imagée et « naïve » cette théorie et la fonction entropie définie dans ce cadre.

Considérons un ensemble d'évènements possibles m , chacun affecté d'une probabilité d'occurrence \mathcal{P}_m . Dans le cadre de l'étude d'un système thermodynamique, un évènement correspond à un microétat. On définit l'information apportée par cet évènement par la formule :

$$i_m = -\lambda \ln \mathcal{P}_m \quad \text{Où } \lambda \text{ est une constante positive.}$$

¹ Il existe un autre postulat qui peut être utilisé en lieu et place du postulat d'entropie maximale, le postulat d'équiprobabilité des microétats. Les deux approches aboutissent bien évidemment au même formalisme.

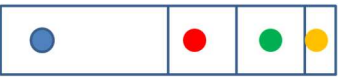


En théorie de l'information, la valeur de λ est souvent fixée à $\lambda = 1/\ln 2$, et l'information s'exprime alors en bits. Cette formule traduit le fait que moins un évènement est probable, plus son observation apporte une information.

Pour prendre un exemple imagé, considérons une bibliothèque qui contient 100 livres de 4 couleurs (bleu, rouge, jaune et vert) dans laquelle on recherche un livre. Supposons dans un premier temps que la bibliothèque contient 50 livres bleus, 20 livres rouges et verts, et 10 livres jaunes. Dans ce cas, la probabilité qu'un livre soit bleu vaut $\mathcal{P}_b = 0,5$. Pour les autres couleurs on a $\mathcal{P}_r = \mathcal{P}_v = 0,2$, et $\mathcal{P}_j = 0,1$. L'information obtenue si on sait que le livre recherché est bleu vaut $i_b = 1$ bit, tandis que si le livre est jaune $i_j = 3,32$ bits. Cela traduit le fait qu'il sera moins fastidieux de retrouver le livre s'il est jaune (10 livres à regarder) que s'il est bleu (50 livres à regarder).

A partir de tous les évènements possibles, on définit l'entropie d'information (ou entropie statistique), qui mesure l'information manquante sur le système, comme :

$$S = -\lambda \sum_{m=1}^{\Omega} \mathcal{P}_m \ln \mathcal{P}_m$$

Considérons que finalement tous les livres de la bibliothèque sont bleus, on a alors $\mathcal{P}_b = 1$, et $\mathcal{P}_r = \mathcal{P}_v = \mathcal{P}_j = 0$. L'entropie d'information est nulle ($S = 0$) : on sait exactement la couleur d'un livre. Dans le cas précédent, on obtient $S = 1,76$ bits. Si maintenant il y a autant de livres de chaque couleur, $\mathcal{P}_b = \mathcal{P}_r = \mathcal{P}_v = \mathcal{P}_j = 0,25$ et l'entropie vaut $S = 2$ bits. On démontrera que cette distribution uniforme est celle qui maximise l'entropie du système.

	$\mathcal{P}_b = 0,5$ $i_b = 1$ bit	$\mathcal{P}_r = 0,2$ $i_r = 2,32$ bits	$\mathcal{P}_v = 0,2$ $i_v = 2,32$ bits	$\mathcal{P}_j = 0,1$ $i_j = 3,32$ bits	$S = 1,76$ bits
	$\mathcal{P}_b = 0,25$ $i_b = 2$ bits	$\mathcal{P}_r = 0,25$ $i_r = 2$ bits	$\mathcal{P}_v = 0,25$ $i_v = 2$ bits	$\mathcal{P}_j = 0,25$ $i_j = 2$ bits	$S = 2$ bits
	$\mathcal{P}_b = 1$ $i_b = 0$	$\mathcal{P}_r = 0$ $i_r = 0$	$\mathcal{P}_v = 0$ $i_v = 0$	$\mathcal{P}_j = 0$ $i_j = 0$	$S = 0$

En physique statistique, on identifie l'entropie thermodynamique à l'entropie d'information à une constante multiplicative près, en choisissant pour valeur de λ la constante de Boltzmann k_B , de façon à respecter la dimension de l'entropie :

$$S = -k_B \sum_{m=1}^{\Omega} \mathcal{P}_m \ln \mathcal{P}_m$$

I.3 Principe du maximum d'entropie

Une fois identifiés les microétats possibles pour le système, satisfaisant aux contraintes extérieures, l'information nécessaire pour calculer les grandeurs moyennes en thermodynamique statistique est la loi de distribution des probabilités $\{\mathcal{P}_m\}$ de ces microétats. Le postulat d'entropie maximale est celui qui permet de déterminer cette loi de distribution :

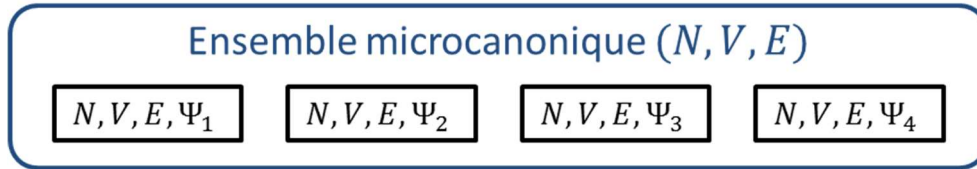
Les probabilités $\{\mathcal{P}_m\}$ des microétats d'un système à l'équilibre thermodynamique sont celles qui maximisent son entropie compte tenu des contraintes appliquées au système.

Le problème qui nous reste donc à traiter est celui de la maximisation de l'entropie par rapport aux probabilités \mathcal{P}_m des microétats.

II. Application à l'ensemble microcanonique (N, V, E)

II.1 Description de l'ensemble microcanonique

L'**ensemble microcanonique** est l'ensemble (N, V, E) , dans lequel le nombre de particules, le volume et l'énergie du système sont fixés. En pratique, cet ensemble statistique correspond à la situation d'un système isolé. Tous les microétats qui constituent l'ensemble (N, V, E) sont ceux pour lesquels le système compte $N_m = N$ particules comprises dans un volume $V_m = V$, et possède une énergie microscopique $\varepsilon_m = E$, qui coïncide alors avec l'énergie interne : $U = \bar{\varepsilon} = E$.



II.2 Probabilité d'un microétat et dégénérescence

L'obtention de la loi de distribution des probabilités des microétats nécessite de maximiser l'entropie statistique (en posant $\lambda = 1$ par commodité) par rapport aux Ω variables \mathcal{P}_m . Si tous les \mathcal{P}_m étaient indépendants, il suffirait d'annuler le gradient de la fonction $\mathcal{S}(\{\mathcal{P}_m\})$. Cependant, ces variables sont reliées entre elles par la condition de normalisation des probabilités :

$$\sum_{m=1}^{\Omega} \mathcal{P}_m = 1$$

On cherche donc en réalité l'optimum de la fonction entropie sous contrainte. Il existe plusieurs façons de procéder à cette recherche d'optimum. Nous utiliserons ici la méthode générale des multiplicateurs de Lagrange (décrite plus en détail en annexe de ce chapitre). Dans cette méthode, on introduit une nouvelle fonction Ψ définie comme :

$$\Psi(\{\mathcal{P}_m\}) = \mathcal{S}(\{\mathcal{P}_m\}) - \alpha G(\{\mathcal{P}_m\}) = - \sum_{m=1}^{\Omega} \mathcal{P}_m \ln \mathcal{P}_m - \alpha \left[\sum_{m=1}^{\Omega} \mathcal{P}_m - 1 \right]$$

α est appelé multiplicateur de Lagrange et G est une fonction qui traduit la contrainte sur les variables \mathcal{P}_m écrite de telle sorte que $G(\{\mathcal{P}_m\}) = 0$. Mathématiquement, on peut démontrer que la recherche du maximum de \mathcal{S} sous la contrainte G est équivalente à la recherche du maximum de Ψ par rapport aux variables \mathcal{P}_m considérées indépendantes. La condition d'extrémum de Ψ est donnée par :

$$\forall m, \quad \frac{\partial \Psi}{\partial \mathcal{P}_m} = 0 = -\ln \mathcal{P}_m - 1 - \alpha$$

On obtient donc l'expression de la probabilité d'un microétat \mathcal{P}_m en fonction de α :

$$\mathcal{P}_m = e^{-1-\alpha}$$

Pour se débarrasser du multiplicateur de Lagrange (pour l'instant inconnu), on utilise la contrainte G :

$$\sum_{m=1}^{\Omega} \mathcal{P}_m = 1 = \sum_{m=1}^{\Omega} e^{-1-\alpha} = \Omega(N, V, E) e^{-1-\alpha}$$

$\Omega(N, V, E)$ est le nombre total de microétats accessibles (donc d'énergie E). $\Omega(N, V, E)$ est donc la **dégénérescence** du niveau d'énergie E , et joue le rôle de **fonction de partition** dans l'ensemble microcanonique.

On en déduit :

$$\mathcal{P}_m = \frac{1}{\Omega(N, V, E)}$$

Dans l'ensemble microcanonique, tous les microétats sont équiprobables.

II.3 Obtention des grandeurs thermodynamiques

a) Entropie – Formule de Boltzmann

L'application de la définition statistique de l'entropie permet de retrouver la formule de Boltzmann :

$$S = k_B \ln \Omega(N, V, E)$$

L'entropie est le potentiel thermodynamique de l'ensemble microcanonique. La formule ci-dessus montre que celui-ci est directement proportionnel à la fonction de partition de l'ensemble considéré, résultat qui sera généralisé par la suite dans les autres ensembles statistiques.

b) Grandeurs mécaniques

Pour toutes les grandeurs mécaniques X , c'est-à-dire qui possèdent un équivalent au niveau microscopique (par exemple l'énergie, ou le volume), on peut utiliser la définition de la valeur moyenne de la grandeur :

$$X = \sum_{m=1}^{\Omega} \mathcal{P}_m X_m = \frac{1}{\Omega(N, V, E)} \sum_{m=1}^{\Omega} X_m$$

c) Variables d'état thermodynamiques

Une approche générale pour obtenir la valeur des variables d'état non fixées par les conditions expérimentales (ici T , p , et μ) est d'écrire la différentielle du potentiel thermodynamique. Dans l'ensemble microcanonique :

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{N,V} dE + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V} dN$$

Par identification, on obtient donc :

$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{N,V} = k_B \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right)_{N,V}$	$\frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N} = k_B \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial V} \right)_{E,N}$	$-\frac{\mu}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V} = k_B \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial N} \right)_{E,V}$
--	--	---

II.4 Exemple d'application – entropie résiduelle dans un cristal

On trouve dans des tables des entropies molaires de constituants. Celles-ci sont déterminées expérimentalement par calorimétrie. A pression constante, la chaleur échangée par le système est reliée à la variation d'entropie par :

$$dS = nC_p \frac{dT}{T}$$

On peut ainsi obtenir l'entropie du système par intégration :

$$S_{exp}(T) = S_{exp}(0K) + \int_0^T nC_p(T) \frac{dT}{T} = \int_0^T nC_p(T) \frac{dT}{T}$$

La dernière égalité utilise le troisième principe de la thermodynamique, qui postule que l'entropie d'un corps pur cristallisé à 0K est nulle. Par ailleurs (on le verra dans les chapitres suivants, notamment sur l'exemple du gaz parfait), il est possible de calculer l'entropie à l'aide de la thermodynamique statistique.

On obtient une valeur notée S_{calc} . Le tableau ci-dessous donne les entropies molaires standards calculées et expérimentales pour 3 constituants :

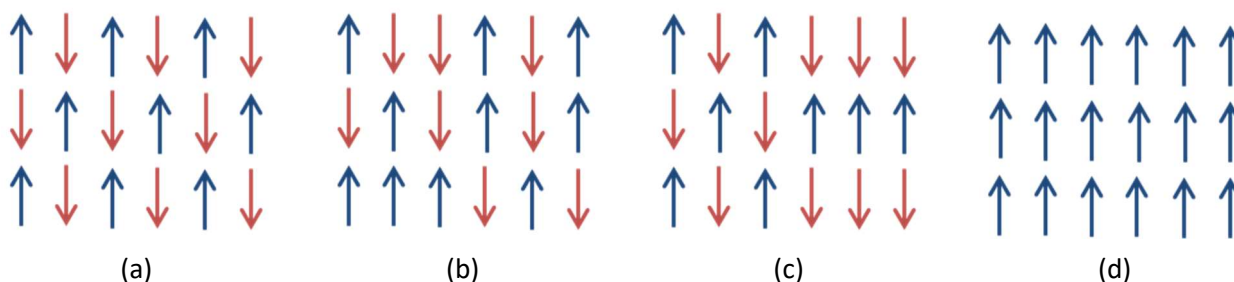
Constituant	CH_4	CO	CO_2
S_{calc} (J. K ⁻¹ . mol ⁻¹)	186,3	197,7	213,8
S_{exp} (J. K ⁻¹ . mol ⁻¹)	186,3	193	213,7

La différence entre l'entropie calculée et l'entropie expérimentale est appelée entropie résiduelle :

$$S_{rés} = S_{calc} - S_{exp}$$

Cette différence provient du fait que le troisième principe correspond à faire l'hypothèse que le constituant ne peut se trouver que dans un seul microétat (celui d'énergie la plus basse) à 0K. Or en pratique, ce n'est pas toujours le cas s'il existe plusieurs microétats de très basse énergie. Dans ce cas, on peut faire l'hypothèse que toutes ces configurations ont la même énergie. L'entropie résiduelle est égale au nombre de configurations « accessibles » à 0 K, et qui sont « oubliées » dans le troisième principe.

Par exemple, dans le cas du monoxyde de carbone CO qui possède un faible moment dipolaire, on peut considérer que l'orientation de chaque molécule de CO dans le cristal est aléatoire, toutes les configurations ayant quasiment la même énergie. Dans la figure ci-dessous, 4 configurations différentes sont représentées (chaque molécule de CO étant représentée par une flèche indiquant son orientation).



Le nombre de microétats possibles correspond au nombre d'arrangements possibles des molécules de CO . Chaque molécule a deux orientations possibles, donc le nombre d'arrangement et l'entropie résiduelle pour N molécules valent :

$$\Omega = 2^N \quad \text{et} \quad S_{rés} = k_B \ln \Omega = N k_B \ln 2$$

Pour une mole de CO , on a $N = N_A$ et on obtient :

$$S_{rés} = N_A k_B \ln 2 = R \ln 2 = 5,763 \text{ J. K}^{-1}. \text{ mol}^{-1}$$

La valeur obtenue est bien du même ordre de grandeur que celle « mesurée » (4,7 J. K⁻¹. mol⁻¹). Elle est un peu plus grande dans la mesure où en réalité certaines configurations ont quand même une énergie assez élevée et ne devraient pas être comptabilisées. Par exemple, la configuration (d) dans laquelle toutes les molécules de CO sont alignées de façon parallèle possède en réalité une énergie trop élevée pour être un microétat réaliste à 0K.

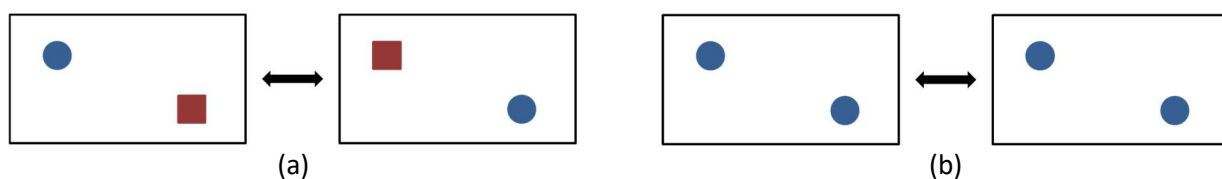
III. Dénombrement des microétats

Les formules du paragraphe ci-dessus montrent l'importance de la dégénérescence $\Omega(N, V, E)$ qui contient toute l'information nécessaire pour calculer l'ensemble des propriétés thermodynamiques d'un système isolé à l'équilibre. Le problème qui se pose alors lors d'une étude dans l'ensemble microcanonique est un « simple » problème de dénombrement.

III.1 Particules discernables/indiscernables

La première question qui se pose pour pouvoir dénombrer les microétats est de savoir si les particules sont discernables ou non. En d'autres termes, est-on capable de « reconnaître » chacune des particules du système dans chacun des microétats ? Cette question va influencer le nombre de microétats.

Prenons l'exemple de deux particules dans une boîte, dont on échange les positions (on échange leur état) :



Dans le cas (a), les deux particules sont **discernables** (par leur couleur et leur symbole sur le schéma). Les deux situations où les particules ont été changées de position sont donc deux microétats différents. En revanche, dans le cas (b), les particules sont **indiscernables** : il est impossible de distinguer les deux particules. Les deux situations ne décrivent alors qu'un seul microétat.

Les particules microscopiques (électrons, atomes, molécules) sont *a priori* indiscernables lorsqu'elles sont de même nature. Ce sera le cas lorsque le système se trouve en phase gazeuse ou en phase liquide. En revanche, dans un solide (cristallin), il est possible d'étiqueter les molécules car celles-ci sont **localisées** aux nœuds du réseau.

III.2 Statistiques de Bose-Einstein, Fermi-Dirac, et Maxwell-Boltzmann

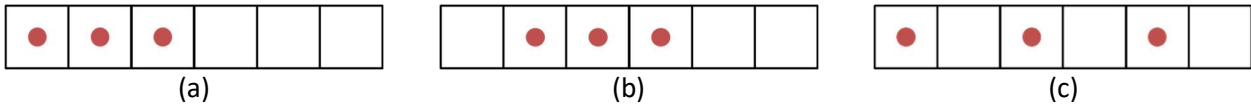
On considère donc maintenant un ensemble de N particules quantiques indiscernables. On se place dans l'hypothèse de particules qui n'interagissent pas entre elles, de sorte qu'un microétat est caractérisé par la donnée de l'état quantique de chacune des particules.

En fonction de la nature de ces particules, certaines combinaisons d'états seront impossibles. Si les particules sont des **fermions** (particules de spin demi-entier : électrons, protons...), deux particules ne peuvent se trouver dans le même état quantique (principe d'exclusion de Fermi). Une telle contrainte ne s'applique pas dans le cas où les particules sont des **bosons** (particules de spin entier). Le comptage du nombre d'états sera donc différent dans ces deux cas et donnera lieu aux statistiques de **Fermi-Dirac** (pour les fermions) et de **Bose-Einstein** (pour les bosons). Dans certaines conditions qui sont en pratique bien souvent remplies, ces deux statistiques convergent vers la même distribution limite dite de **Maxwell-Boltzmann**.

Nous allons établir ces distributions et leur limite commune dans le cas où les N particules peuvent occuper un niveau d'énergie dégénéré g fois (g « cases quantiques »). Notons que si les particules sont indiscernables, les cases quantiques ne le sont pas.

a) Statistique de Fermi-Dirac

Dans le cas des fermions, chaque case ne peut être occupée que par au maximum 1 particule. Il faut donc que le nombre de cases quantiques soit supérieur au nombre de particules : $g \geq N$. Dans l'exemple ci-dessous, on présente trois distributions possibles de 3 particules dans 6 cases quantiques :



Le nombre de microétats correspond au nombre de façons de placer les N particules indiscernables dans les g cases.

Le décompte peut se faire de la façon suivante en considérant dans un premier temps qu'on place les molécules de façon ordonnée :

- Pour la première particule, on a g possibilités
- Pour la deuxième, il reste $(g - 1)$ possibilités
- ...
- Pour la $N^{\text{ème}}$, il reste $(g - N + 1)$ cases disponibles

Le nombre de façon de placer les particules dans cet ordre est donc :

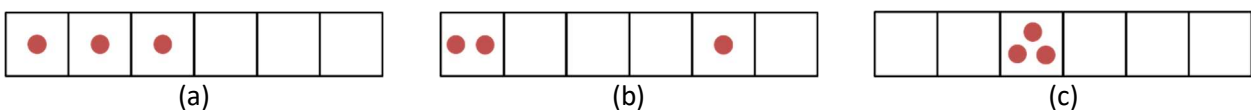
$$g \times (g - 1) \times \dots \times (g - N + 1) = \frac{g!}{(g - N)!}$$

Cependant, comme ces particules sont indiscernables, toute permutation des particules donne le même microétat. Il faut donc diviser le résultat précédent par le nombre de permutation possible des N particules, soit $N!$. On obtient alors la **statistique de Fermi-Dirac** :

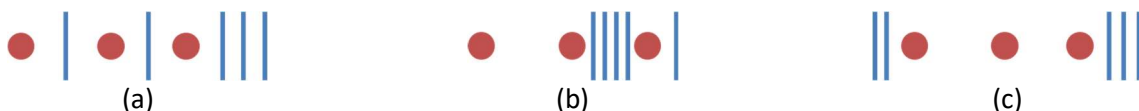
$$\Omega_{FD} = \frac{g!}{N! (g - N)!} = \binom{g}{N}$$

b) Statistique de Bose-Einstein

Dans le cas des bosons, il n'y a pas de limitation de nombre de particules dans chaque case quantique¹. Tous les arrangements envisageables pour les fermions le sont aussi pour les bosons mais pas seulement. On peut par exemple avoir, toujours pour 3 particules dans 6 cases quantiques :



L'astuce consiste à considérer qu'il y a N particules et $(g - 1)$ barres de séparation pour représenter les cases quantiques, ce qui constitue un ensemble de $(N + g - 1)$ objets. De façon schématique, on peut représenter les 3 configurations précédentes comme :



On considère dans un premier temps que les objets sont numérotés donc discernables. Il y a alors $(N + g - 1)!$ arrangements possibles. Mais en réalité les particules sont indiscernables, donc on a compté $N!$ fois trop de cas, et les « barres » sont tout aussi indiscernables, ce qui fait $(g - 1)!$ fois trop de configurations.

¹ Il n'y a donc dans ce cas-ci pas de condition sur les valeurs relatives de N et g .

On obtient la **statistique de Bose-Einstein** :

$$\Omega_{BE} = \frac{(N + g - 1)!}{N! (g - 1)!}$$

c) Statistique de Maxwell-Boltzmann

Bien souvent (nous le montrerons au paragraphe suivant), la dégénérescence g des niveaux d'énergie devient très grande devant le nombre de particules :

$$N \ll g$$

C'est ce qu'on appelle la **condition de haute dilution**.

Dans ce cas, on a, pour la statistique de Fermi-Dirac :

$$\Omega_{FD} = \frac{g!}{N! (g - N)!} = \frac{g(g - 1) \dots (g - N + 1)}{N!} \approx \frac{g^N}{N!}$$

Et pour la statistique de Bose-Einstein :

$$\Omega_{BE} = \frac{(N + g - 1)!}{N! (g - 1)!} = \frac{(N + g - 1)(N + g - 2) \dots (g + 1)g}{N!} \approx \frac{g^N}{N!}$$

Les deux statistiques de Fermi-Dirac et de Bose-Einstein tendent donc toutes les deux vers la même valeur limite appelée **statistique de Maxwell-Boltzmann** :

$$\Omega_{FD} \rightarrow \Omega_{MB} = \frac{g^N}{N!}$$

III.3 Dégénérescence et densité d'états

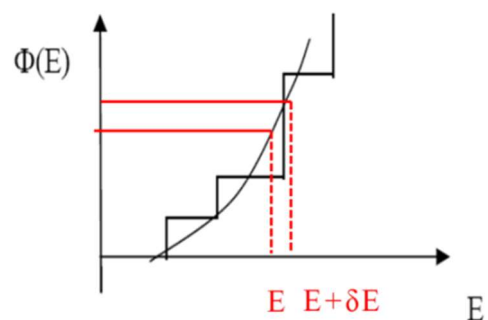
a) Définition de la densité d'états

On définit la fonction $\Phi(E)$ comme le nombre de microétats d'énergie inférieure à E . Dans le domaine quantique, cette fonction est une fonction en escalier. Dans les domaines de « haute énergie », les états d'énergie possible du système sont si rapprochés que cette fonction en escalier peut être lissée. L'énergie devient une grandeur continue. Dans de telles conditions, on ne peut pas connaître l'énergie avec une précision absolue, mais à une incertitude δE près (aussi petite que possible). Le nombre d'états accessibles au système devient :

$$\Omega(E, \delta E) = \Phi(E + \delta E) - \Phi(E) = \rho(E) \delta E$$

Où on a introduit la **densité d'état $\rho(E)$** définie comme le nombre d'états d'énergie E :

$$\rho(E) = \frac{\Phi(E + \delta E) - \Phi(E)}{\delta E} \approx \frac{\partial \Phi}{\partial E}$$



b) Application à la translation

On rappelle qu'un état de translation d'une particule dans un volume V cubique est défini en mécanique quantique par la donnée de 3 nombres quantiques de translation n_x , n_y , et n_z strictement positifs et que l'énergie de l'état vaut :

$$\varepsilon_{tr}(n_x, n_y, n_z) = \frac{h^2}{8mV^{2/3}}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

La différence d'énergie entre deux niveaux de translation est de l'ordre de grandeur de :

$$\Delta\varepsilon_{tr} \sim \frac{h^2}{8mV^{2/3}}$$

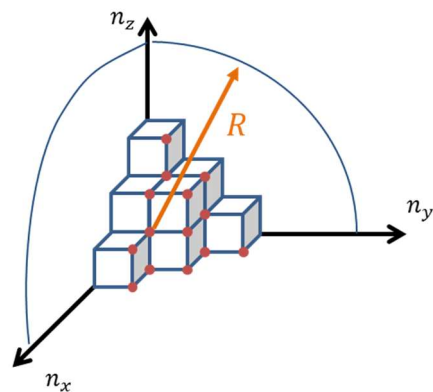
Pour une molécule de H_2 ($m = 3,34 \cdot 10^{-27}$ kg) située dans un cube de côté $1 \mu\text{m}$, on a :

$$\Delta\varepsilon_{tr} \sim 1,62 \cdot 10^{-29} \text{ J}$$

A température ambiante, cette valeur est très petite devant le quantum d'énergie thermique, qui vaut $k_B T \simeq 4,14 \cdot 10^{-21}$ J à 300K. On peut donc raisonnablement considérer l'énergie de translation comme une grandeur continue. Cette affirmation est d'autant plus vraie pour des particules de masse plus élevée ou pour des dimensions de système plus grandes.

Dans un espace à 3 dimensions définies par les valeurs possibles de n_x , n_y et n_z , chaque état quantique de translation est représenté par un nœud d'un réseau cubique régulier de paramètre de maille égal à 1. Le domaine de variation de n_x , n_y et n_z implique que seule la région correspondant aux valeurs positives est « occupée ».

Pour chaque cube de côté 1, on a 8 états quantiques (un à chaque sommet), mais chaque état quantique est impliqué dans 8 cubes. Au final, on peut donc considérer que le « volume » d'un état quantique vaut 1.



Dans cet espace à 3 dimensions, l'équation de l'énergie $\varepsilon(n_x, n_y, n_z)$ est celle d'une sphère de telle sorte que les états d'énergie inférieure à une valeur E fixée sont inclus dans une sphère de rayon :

$$R = (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)^{1/2} = \left(\frac{8mV^{2/3}E}{h^2} \right)^{1/2}$$

Le nombre d'états d'énergie inférieure à E est le rapport entre le volume du 1/8 de cette sphère (car n_x , n_y , et n_z sont strictement positifs) et le volume d'un état quantique, ce qui donne, pour une molécule :

$$\Phi_{tr}(E) = \frac{1}{8} \frac{4\pi}{3} \left(\frac{8mV^{2/3}E}{h^2} \right)^{3/2} = \frac{\pi V}{6} \left(\frac{8mE}{h^2} \right)^{3/2}$$

La densité d'état de translation est obtenue en dérivant cette expression :

$$\rho_{tr}(E) = \frac{\partial \Phi_{tr}}{\partial E} = \frac{\pi V}{4} \left(\frac{8m}{h^2} \right)^{3/2} E^{1/2}$$

A 300K, l'énergie d'une particule de H_2 en translation est de l'ordre de $E = \frac{3k_B T}{2} \simeq 6,21 \cdot 10^{-21}$ J. Le nombre de microétats de translation pour cette particule, confinée dans un cube de côté $1 \mu\text{m}$, pour cette énergie à $\delta E = 10^{-23}$ J près vaut donc :

$$\Omega(E) = \rho(E)\delta E \simeq 10^{10}$$

La dégénérescence des microétats de translation est gigantesque et augmente avec l'énergie. Mais même pour une température de 1K, le nombre de microétats de translation pour une particule pour le même système est de l'ordre de $500 \cdot 10^6$!

Si on considère N particules, on peut démontrer que la densité d'états de translation devient égale à :

$$\rho_{tr}(N, E) = \frac{V^N}{N! \Gamma(3N/2)} \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3N/2} E^{(3N/2)-1}$$

Où Γ est une fonction définie comme :

$$\Gamma(n+1) = n! \quad \text{et} \quad \Gamma\left(n + \frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi} \frac{1 \times 3 \times 5 \times \dots \times (2n-1)}{2^n}$$

Si on prend l'exemple d'un volume de 1dm^3 contenant 1 mole ($N = N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$) de H_2 à 300K, le nombre d'états de translation dans un intervalle de $\delta E = 10^{-23}$ J est de l'ordre de $10^N \sim 10^{10^{23}}$!

c) Condition de haute dilution

En considérant uniquement les états de translation, on se rend compte que la dégénérescence énergétique devient immense dans tout système macroscopique. En termes mathématiques : $N \ll g$ et on se retrouve donc quasiment toujours dans un cas où la statistique de Maxwell-Boltzmann s'applique.

Dans la majorité des applications en thermodynamique statistique, il n'est pas nécessaire de tenir compte de la nature (boson ou fermion) des particules lorsqu'on dénombre les microétats d'un système, du seul fait de la dégénérescence des états de translation.

De façon un peu plus détaillée, la condition d'application de la statistique de Maxwell-Boltzmann correspond au fait que le nombre de microétats de translation accessible à une particule est très grand devant le nombre de molécules, qu'on peut traduire comme :

$$\Phi_{tr}(E) = \frac{\pi V}{6} \left(\frac{8mE}{h^2} \right)^{3/2} \gg N$$

Si on remplace E par l'énergie thermique $\frac{3}{2}k_B T$, on peut réécrire cette condition en faisant apparaître la densité $\rho = N/V$, comme :

$$A(m, \rho, T) = \frac{6}{\pi} \rho \left(\frac{h^2}{12mk_B T} \right)^{3/2} \ll 1$$

En pratique, cette condition sera remplie dans le cas où le système contient des particules de masse importante, à température élevée, et si la densité est faible (d'où le nom de condition de « haute dilution »).

Le tableau ci-dessous présente les valeurs de $A(m, \rho, T)$ pour divers systèmes.

Particule	T (K)	$A(m, \rho, T)$
$He (g)$	4	0,11
$He (l)$	4	1,6
$Ne (g)$	27	$8,2 \cdot 10^{-5}$
$Ne (l)$	27	$1,1 \cdot 10^{-2}$
$Kr (g)$	127	$2,0 \cdot 10^{-7}$
$Kr (l)$	127	$5,4 \cdot 10^{-5}$
Electrons dans $Na(s)$ (1 électron par atome)	300	1465,0

Conclusion

Ce chapitre a permis d'expliciter le postulat d'entropie maximale qui permet de déterminer la loi de distribution de probabilités des microétats. Ce postulat a permis de montrer que tous les microétats d'un système isolé sont équiprobables, et de retrouver la formule de Boltzmann de l'entropie dans ce cadre. L'ensemble microcanonique est le premier ensemble statistique que nous voyons. Son application reste toutefois limitée (en théorie) car si on se rapporte à des situations expérimentales, peu d'entre elles correspondent à l'étude de systèmes isolés. Néanmoins, nous verrons que l'étude des autres ensembles va aboutir à des résultats relativement similaires à ceux obtenus dans ce chapitre.

Annexe : Méthode des multiplicateurs de Lagrange

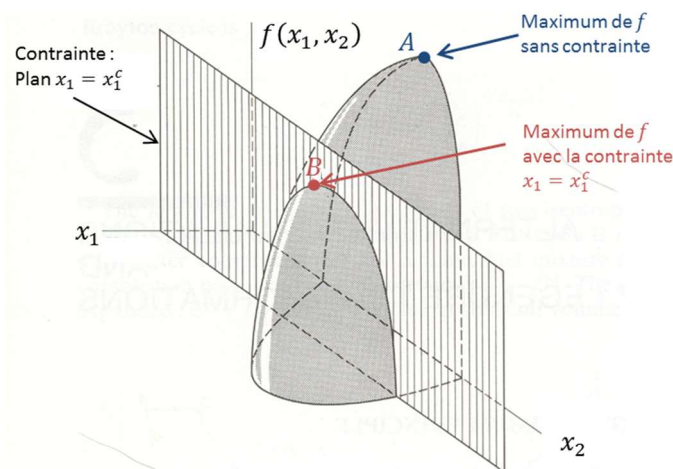
On considère une fonction f dépendant de plusieurs variables (x_1, x_2, \dots, x_n) . S'il n'existe aucune relation entre les variables (on dit qu'elles sont indépendantes), alors une condition nécessaire pour que f soit maximale est que l'ensemble des dérivées premières de f soient nulles (autrement dit que le gradient de f soit nul) :

$$\forall i \in \llbracket 1:n \rrbracket, \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)_{x_j \neq x_i} = 0$$

En revanche, cela n'est plus vrai si les variables x_n ne sont plus indépendantes, c'est-à-dire qu'il existe une contrainte entre elles qu'on peut écrire :

$$g(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0$$

Prenons l'exemple de la situation de la figure ci-dessous où f est une fonction de deux variables (x_1, x_2) .



Le maximum sans contrainte sur les variables correspond au point bleu noté A pour lequel les dérivées premières de f s'annulent :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x_1} \right)_{x_2} = 0 \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial f}{\partial x_2} \right)_{x_1} = 0$$

On cherche maintenant à trouver le maximum de f avec une contrainte telle que la variable x_1 est fixée à une valeur x_1^c . Cette contrainte peut s'écrire :

$$g(x_1, x_2) = 0 = x_1 - x_1^c$$

La figure montre la résolution géométrique du problème. La contrainte définit le plan $x_1 = x_1^c$. Le point recherché est le point B en rouge. On voit clairement sur la figure qu'en ce point $\left(\frac{\partial f}{\partial x_1} \right)_{x_2} \neq 0$.

Pour trouver analytiquement le maximum de la fonction f soumis à une contrainte $g(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0$, la première solution consiste à exprimer une des variables (par exemple x_n) en fonction des autres variables à partir de l'expression de la contrainte : $x_n = g_2(x_1, x_2, \dots, x_{n-1})$ et ensuite de remplacer x_n dans l'expression de f . La fonction f devient alors une fonction des $(n - 1)$ variables $(x_1, x_2, \dots, x_{n-1})$ indépendantes, et on peut alors en chercher le maximum en résolvant les $(n - 1)$ équations :

$$\forall i \in \llbracket 1:n - 1 \rrbracket, \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)_{x_j \neq x_i} = 0$$

On trouvera alors les variables optimales $x_1^*, x_2^*, \dots, x_{n-1}^*$. La valeur optimale de x_n sera obtenue en utilisant $x_n^* = g_2(x_1^*, x_2^*, \dots, x_{n-1}^*)$

Cette méthode n'est pas forcément facile à réaliser selon la forme de la contrainte g .

Un procédé plus général a été proposé par Lagrange. Le principe de la méthode des multiplicateurs de Lagrange est de poser une nouvelle fonction Ψ construite comme :

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_n) = f(x_1, x_2, \dots, x_n) - \lambda g(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

λ est appelé multiplicateur de Lagrange. On peut démontrer que le maximum de f sous la contrainte g correspond au maximum de Ψ en considérant qu'aucune contrainte n'existe entre les paramètres (x_1, x_2, \dots, x_n) , c'est-à-dire qu'il faut résoudre :

$$\forall i \in \llbracket 1:n \rrbracket, \left(\frac{\partial \Psi}{\partial x_i} \right)_{x_j \neq x_i} = 0$$

Le résultat donnera l'expression des variables optimales $(x_1^*, x_2^*, \dots, x_n^*)$ en fonction du paramètre λ . La valeur de λ peut alors en général être déterminée en introduisant les valeurs des x_i^* dans la contrainte $g(x_1^*, x_2^*, \dots, x_n^*) = 0$.

Nous allons démontrer la méthode du multiplicateur de Lagrange dans le cas d'une fonction f à 2 dimensions. On recherche les valeurs (x_1^*, x_2^*) des paramètres qui maximisent f avec une contrainte g s'appliquant entre les variables x_1 et x_2 , telle que :

$$g(x_1, x_2) = 0$$

Mathématiquement, dans le plan (x_1, x_2) , l'équation $g(x_1, x_2) = 0$ définit une courbe \mathcal{C} d'iso-valeur de la fonction g , c'est-à-dire que sur tous les points de cette courbe la fonction g vaut la même valeur (en l'occurrence 0). Comme la valeur de g ne change pas le long de \mathcal{C} , cela signifie que le gradient de g , $\vec{\nabla}g = \left(\frac{\partial g}{\partial x_1}, \frac{\partial g}{\partial x_2} \right)$ est orthogonal au vecteur $d\vec{l}$ tangent à \mathcal{C} :

$$\vec{\nabla}g \cdot d\vec{l} = 0$$

L'optimum de f sous la contrainte g est situé sur la courbe \mathcal{C} . Au point (x_1^*, x_2^*) de la courbe où f est optimum, un déplacement *infinitésimal* $d\vec{l}$ le long de \mathcal{C} ne doit pas faire varier f . Autrement dit, le gradient de f en ce point est perpendiculaire à $d\vec{l}$:

$$\vec{\nabla}f \cdot d\vec{l} = 0 \text{ en } (x_1^*, x_2^*)$$

Cela signifie qu'au point (x_1^*, x_2^*) les deux gradients $\vec{\nabla}g$ et $\vec{\nabla}f$ doivent être colinéaires, c'est-à-dire :

$$\vec{\nabla}f = \lambda \vec{\nabla}g$$

Ce qui donne lieu à deux équations :

$$\frac{\partial f}{\partial x_1} - \lambda \frac{\partial g}{\partial x_1} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial f}{\partial x_2} - \lambda \frac{\partial g}{\partial x_2} = 0$$

En introduisant la fonction $\Psi = f - \lambda g$, on reconnaît à travers ces deux équations que (x_1^*, x_2^*) est le point où $\vec{\nabla}\Psi$ est nul, c'est-à-dire que Ψ est maximale¹.

¹ En réalité, cette condition indique seulement que Ψ est optimale (maximale ou minimale), mais on pourrait démontrer que si f est maximale, alors Ψ aussi.

La méthode des multiplicateurs de Lagrange se généralise s'il existe plusieurs (k) contraintes $\{g_i\}_{i=1,k}$ entre les variables (x_1, x_2, \dots, x_n) . Il faut alors introduire autant de multiplicateurs que de variables et poser la fonction :

$$\Psi = f - \sum_{i=1}^k \lambda_k g_k$$

Le maximum de f sous les contraintes $\{g_i\}_{i=1,k}$ sera obtenu en recherchant le maximum de Ψ et en résolvant les $(n + k)$ équations :

$$\forall i \in \llbracket 1:n \rrbracket, \quad \frac{\partial \Psi}{\partial x_i} = 0$$

$$\forall i \in \llbracket 1:k \rrbracket, \quad g_i(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0$$

Partie 3 : Les ensembles statistiques

Introduction

Dans la plupart des expériences, le système étudié n'est pas isolé du milieu extérieur mais en équilibre avec lui de sorte que sa température et/ou sa pression par exemple sont fixées. L'ensemble microcanonique n'est donc pas adapté à l'étude de tels systèmes. Nous verrons dans ce chapitre comment décrire un système thermodynamique en physique statistique dans de telles conditions en introduisant de nouveaux ensembles statistiques.

I. Equilibre entre deux systèmes

1.1 Conditions d'équilibre thermodynamique entre deux systèmes

On considère deux systèmes Σ_α et Σ_β mis en contact et faiblement couplés¹. Les deux systèmes Σ_α et Σ_β peuvent a priori échanger **entre eux** de l'énergie, des particules, et du volume. L'ensemble des deux systèmes correspond au système Σ qui est considéré isolé du milieu extérieur de telle sorte que l'énergie interne totale $U = U_\alpha + U_\beta$, le nombre total de particules $N = N_\alpha + N_\beta$ et le volume total $V = V_\alpha + V_\beta$ sont constants. Le système total Σ étant à l'équilibre, son entropie est maximale :

$$dS = 0 = dS_\alpha + dS_\beta$$

En utilisant les différentielles de S_α et S_β , cette condition d'équilibre s'écrit :

$$0 = \left(\frac{1}{T_\alpha} dU_\alpha + \frac{p_\alpha}{T_\alpha} dV_\alpha - \frac{\mu_\alpha}{T_\alpha} dN_\alpha \right) + \left(\frac{1}{T_\beta} dU_\beta + \frac{p_\beta}{T_\beta} dV_\beta - \frac{\mu_\beta}{T_\beta} dN_\beta \right)$$

La conservation de U permet en outre d'écrire $dU = 0 = dU_\alpha + dU_\beta$ (et de même pour V et N), de sorte qu'on a :

$$0 = \left(\frac{1}{T_\alpha} - \frac{1}{T_\beta} \right) dU_\alpha + \left(\frac{p_\alpha}{T_\alpha} - \frac{p_\beta}{T_\beta} \right) dV_\alpha - \left(\frac{\mu_\alpha}{T_\alpha} - \frac{\mu_\beta}{T_\beta} \right) dN_\alpha$$

Cette relation devant être valable pour toutes les valeurs de dU_α , dV_α , et dN_α , les trois termes entre parenthèses doivent être identiquement nuls ce qui conduit aux conditions suivantes :

$$\text{Condition d'équilibre thermique : } T_\alpha = T_\beta = T$$

$$\text{Condition d'équilibre mécanique : } p_\alpha = p_\beta = p$$

$$\text{Condition d'équilibre chimique : } \mu_\alpha = \mu_\beta = \mu$$

1.2 Notion de thermostat / Réservoir

Prenons l'exemple de deux systèmes pouvant échanger de l'énergie, mais pas de volume (parois indéformables) ni de particule (parois imperméables aux particules). En négligeant les effets d'interface, l'énergie totale du système vaut $E = E_\alpha + E_\beta$. E est constante car le système entier est isolé mais E_α et E_β peuvent varier. A l'équilibre, les deux systèmes ont même température : $T_\alpha = T_\beta$.

¹ On considère que les effets d'interface entre les deux systèmes sont suffisamment petits pour être négligés.

Supposons maintenant que le système Σ_β soit beaucoup plus grand que le système Σ_α . Dans ce cas, on pourra supposer que $E_\alpha \ll E_\beta \simeq E$. **La variation** de l'énergie de Σ_β au cours du temps sera négligeable¹, de sorte qu'on pourra le traiter en première approximation dans le cadre d'un ensemble microcanonique et que sa température sera fixée. A l'équilibre entre les deux systèmes, la température du système Σ_α sera donc imposée par Σ_β .

Σ_β est ce qu'on appelle un **réservoir d'énergie** (ou **thermostat**), c'est-à-dire un système dont l'énergie peut varier sans pour autant que sa température soit affectée. La condition pour être un thermostat est que Σ_β soit beaucoup plus grand que Σ_α (la notion de thermostat est donc relative).

Un réservoir est un système (grand) qui peut échanger une variable primitive sans que sa variable thermodynamique conjuguée ne change de valeur. On définit donc de façon similaire au thermostat :

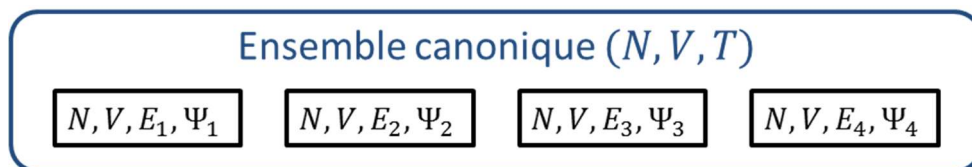
- **Réservoir de volume** ou **barostat** : système qui peut échanger du volume (donc du travail) sans pour autant voir sa pression modifiée.
- **Réservoir de particules** : système qui peut échanger des particules sans pour autant voir son potentiel chimique modifié.

II. L'ensemble canonique (N, V, T)

II.1 Les microétats de l'ensemble canonique

L'**ensemble canonique** correspond à la situation dans laquelle le système est en équilibre thermique avec un thermostat, mais avec lequel il ne peut échanger ni volume ni particules. Les paramètres extérieurs sont donc T , V , et N . Expérimentalement, l'ensemble canonique est adapté à un système possédant des parois indéformables et imperméables aux particules, mais non calorifugées.

Dans ces conditions, chacun des microétats possibles pour le système possède le même volume $V_m = V$ et le même nombre de particules $N_m = N$. En revanche, l'énergie ε_m peut varier d'un microétat à l'autre.



II.2 Loi de distribution des microétats

a) Probabilité d'un microétat et fonction de partition canonique

L'expression des probabilités \mathcal{P}_m des microétats est obtenue avec le principe d'entropie maximale. Par rapport à l'ensemble microcanonique, il existe une contrainte supplémentaire (en plus de la normalisation de la loi de probabilités) qui relie les variables \mathcal{P}_m :

$$\sum_{m=1}^{\Omega} \mathcal{P}_m \varepsilon_m = \bar{\varepsilon} = U$$

Cette contrainte traduit le fait que la loi de distribution des probabilités des microétats doit être compatible avec la valeur de l'énergie interne qui, si elle est inconnue *a priori* car non fixée par l'extérieur, prend une valeur bien définie, compte tenu des valeurs des paramètres extérieurs : $U = U(N, V, T)$.

¹ Même si les deux systèmes ne sont initialement pas à l'équilibre.

Il faut donc introduire deux multiplicateurs de Lagrange (un par contrainte) et chercher le maximum de la fonction Ψ définie comme :

$$\Psi(\{\mathcal{P}_m\}) = - \sum_{m=1}^{\Omega} \mathcal{P}_m \ln \mathcal{P}_m - \alpha \left[\sum_{m=1}^{\Omega} \mathcal{P}_m - 1 \right] - \beta \left[\sum_{m=1}^{\Omega} \mathcal{P}_m \varepsilon_m - U \right]$$

Les conditions de maximisation s'écrivent :

$$\forall m, \frac{\partial \Psi}{\partial \mathcal{P}_m} = 0 = -\ln \mathcal{P}_m - 1 - \alpha - \beta \varepsilon_m$$

Ce qui donne :

$$\mathcal{P}_m = e^{-1-\alpha} e^{-\beta \varepsilon_m}$$

La condition de normalisation de la distribution de probabilités ($\sum_{m=1}^{\Omega} \mathcal{P}_m = 1$) permet de se débarrasser du multiplicateur α et d'obtenir :

$$\mathcal{P}_m = \frac{e^{-\beta \varepsilon_m}}{\sum_{l=1}^{\Omega} e^{-\beta \varepsilon_l}}$$

On démontrera dans le paragraphe suivant que $\beta = 1/k_B T$, de sorte qu'on a :

$$\mathcal{P}_m = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_m}{k_B T}}}{\sum_{l=1}^{\Omega} e^{-\frac{\varepsilon_l}{k_B T}}}$$

Cette expression fait apparaître le résultat intuitif que plus un microétat est de basse énergie, plus son poids est important. Si on considère deux microétats du système, le rapport de leurs probabilités vaut :

$$\frac{\mathcal{P}_j}{\mathcal{P}_i} = e^{-\frac{\varepsilon_j - \varepsilon_i}{k_B T}} = e^{-\frac{\Delta \varepsilon_{ij}}{k_B T}}$$

La fonction exponentielle décroissant très rapidement, \mathcal{P}_j devient très petit devant \mathcal{P}_i dès que l'écart énergétique est plus grand que quelques $k_B T$. Ceci justifie par exemple que dans la majorité des cas, à température ambiante¹, la probabilité de trouver une molécule dans un état électroniquement ou vibrationnellement excité est quasi-nulle.

Le dénominateur dans l'expression de \mathcal{P}_m est appelé **fonction de partition canonique** :

$$Q(N, V, T) = \sum_{m=1}^{\Omega} e^{-\beta \varepsilon_m} = \sum_{m=1}^{\Omega} e^{-\frac{\varepsilon_m}{k_B T}}$$

Cette fonction de partition qui apparaît ici comme un facteur de normalisation de la loi de distribution jouera un grand rôle par la suite.

Pour conclure cette partie, notons qu'on peut réécrire la probabilité d'un microétat m comme le rapport entre la contribution de ce microétat à la fonction de partition et la fonction de partition :

$$\mathcal{P}_m = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_m}{k_B T}}}{Q(N, V, T)}$$

L'intérêt de cette formulation est qu'elle se généralise à tous les ensembles statistiques.

¹ A température ambiante : $k_B T \simeq 2,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \simeq 0,025 \text{ eV} \simeq 200 \text{ cm}^{-1}$

b) Détermination du multiplicateur de Lagrange β

La démarche est de retrouver une relation thermodynamique entre deux fonctions d'état qui fera apparaître le multiplicateur de Lagrange, et d'identifier cette relation avec une relation issue de la thermodynamique classique, de façon à identifier la valeur de β . La relation thermodynamique que nous allons retrouver est celle de la définition de la température à N et V constants :

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N}$$

Dans l'approche statistique dans l'ensemble canonique, l'énergie interne et l'entropie (thermodynamique) sont données par :

$$U = \sum_{m=1}^{\Omega} \mathcal{P}_m \varepsilon_m \quad \text{et} \quad S = -k_B \sum_{m=1}^{\Omega} \mathcal{P}_m \ln \mathcal{P}_m$$

A volume et nombre de particules fixés, l'énergie des microétats est fixée. Ainsi, les différentielles de U et S valent :

$$dU_{N,V} = \sum_{m=1}^{\Omega} \varepsilon_m d\mathcal{P}_m \quad \text{et} \quad dS_{N,V} = -k_B \sum_{m=1}^{\Omega} \ln \mathcal{P}_m d\mathcal{P}_m - k_B \sum_{m=1}^{\Omega} d\mathcal{P}_m$$

Dans l'expression de $dS_{N,V}$, la deuxième somme est nulle car la somme des probabilités est une constante (qui vaut 1). De plus, en introduisant l'expression de $\ln \mathcal{P}_m$ dans l'expression de $dS_{N,V}$, on obtient :

$$dS_{N,V} = k_B \sum_{m=1}^{\Omega} \beta \varepsilon_m d\mathcal{P}_m + k_B \sum_{m=1}^{\Omega} \ln Q(N, V, T) d\mathcal{P}_m$$

La fonction de partition Q étant une constante à (N, V, T) fixés, le second terme est nul pour la même raison que précédemment. On voit donc qu'on obtient :

$$dS_{N,V} = k_B \sum_{m=1}^{\Omega} \beta \varepsilon_m d\mathcal{P}_m = k_B \beta dU_{N,V}$$

Par identification avec la formule de thermodynamique classique, on en déduit :

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

c) Probabilité d'un macroétat

Un macroétat est défini comme une collection de microétats qui possède une caractéristique commune. La probabilité d'un macroétat est égale à la somme des probabilités de tous les microétats le constituant :

$$\mathcal{P}(X) = \sum_{m \text{ tq } x=X} \mathcal{P}_m = \frac{1}{Q(N, V, T)} \sum_{m \text{ tq } x=X} e^{-\frac{\varepsilon_m(x=X)}{k_B T}}$$

Un cas particulier dans l'ensemble canonique est de définir un macroétat d'énergie donné, qui regroupe donc tous les microétats possédant la même énergie E . La probabilité d'observer le système avec une énergie E s'écrit :

$$\mathcal{P}(E) = \sum_{m \text{ tq } \varepsilon_m=E} \mathcal{P}_m = \frac{e^{-\frac{E}{k_B T}}}{Q(N, V, T)} \times \left(\sum_{m \text{ tq } \varepsilon_m=E} 1 \right)$$

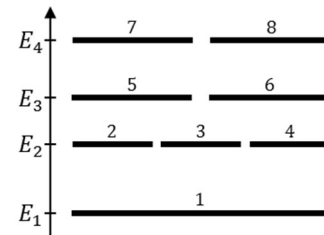
La somme qui apparaît entre parenthèses correspond au nombre de microétats possédant l'énergie E , c'est-à-dire à la dégénérescence $\Omega(N, V, E)$ de ce niveau d'énergie. On obtient alors :

$$\mathcal{P}(E) = \frac{\Omega(N, V, E) e^{-\frac{E}{k_B T}}}{Q(N, V, T)}$$

II.3 Fonction de partition canonique et dégénérescence

La fonction de partition canonique est définie comme une somme sur tous les microétats accessibles au système. L'ordre dans lequel se fait cette somme n'a pas d'importance. On peut donc choisir de « découper » cette somme en petits morceaux qui correspondent chacun à une somme sur tous les microétats possédant la même énergie.

Pour bien comprendre le principe, prenons l'exemple d'un système possédant 8 microétats répartis sur 4 niveaux d'énergie possibles (E_1 à E_4), certains microétats étant dégénérés : $g(E_1) = 1$, $g(E_2) = 3$, $g(E_3) = 2$, et $g(E_4) = 2$, comme montré sur la figure ci-contre.



La fonction de partition s'écrit :

$$Q(N, V, T) = \sum_{m=1}^8 e^{-\frac{\varepsilon_m}{k_B T}} = e^{-\frac{\varepsilon_1}{k_B T}} + e^{-\frac{\varepsilon_2}{k_B T}} + e^{-\frac{\varepsilon_3}{k_B T}} + e^{-\frac{\varepsilon_4}{k_B T}} + e^{-\frac{\varepsilon_5}{k_B T}} + e^{-\frac{\varepsilon_6}{k_B T}} + e^{-\frac{\varepsilon_7}{k_B T}} + e^{-\frac{\varepsilon_8}{k_B T}}$$

$$Q(N, V, T) = e^{-\frac{E_1}{k_B T}} + e^{-\frac{E_2}{k_B T}} + e^{-\frac{E_2}{k_B T}} + e^{-\frac{E_2}{k_B T}} + e^{-\frac{E_3}{k_B T}} + e^{-\frac{E_3}{k_B T}} + e^{-\frac{E_4}{k_B T}} + e^{-\frac{E_4}{k_B T}}$$

On peut factoriser les termes équivalents (pour les niveaux dégénérés) ce qui donne :

$$Q(N, V, T) = e^{-\frac{E_1}{k_B T}} + 3 e^{-\frac{E_2}{k_B T}} + 2 e^{-\frac{E_3}{k_B T}} + 2 e^{-\frac{E_4}{k_B T}}$$

Qu'on peut écrire sous forme condensée :

$$Q(N, V, T) = \sum_{E_i} g(E_i) e^{-\frac{E_i}{k_B T}}$$

Dans cette somme, l'indice de sommation n'est plus le microétat mais le niveau d'énergie. Afin de tenir compte du fait que les niveaux d'énergie peuvent être dégénérés, il faut donc multiplier chaque exponentielle par la dégénérescence du niveau d'énergie.

De façon générale, on a donc deux voies pour calculer la fonction de partition, selon qu'on fait la sommation sur les microétats ou sur les niveaux d'énergie :

$$Q(N, V, T) = \sum_m e^{-\frac{\varepsilon_m}{k_B T}} = \sum_E g(E) e^{-\frac{E}{k_B T}}$$

Cette relation fait apparaître un lien entre l'ensemble canonique et l'ensemble microcanonique, puisque la dégénérescence du niveau d'énergie $g(E)$ est la fonction de partition microcanonique $\Omega(N, V, E)$.¹

¹ On peut voir cela de la manière suivante : l'ensemble canonique correspond à l'ensemble des ensembles microcanoniques, chacun de ces ensembles étant pondéré en fonction de son énergie selon la statistique de Boltzmann en $e^{-\frac{E}{k_B T}}$.

Dans le cas où on peut considérer l'énergie comme une grandeur continue, la relation équivalente s'écrit sous la forme d'une intégrale qui fait apparaître la densité d'états :

$$Q(N, V, T) = \int_E \rho(E) e^{-\frac{E}{k_B T}} dE$$

II.4 Fonction de partition canonique et fonctions/variables d'état

a) Grandeurs mécaniques

Pour toutes les grandeurs mécaniques X , c'est-à-dire qui possèdent un équivalent au niveau microscopique (par exemple l'énergie, ou le volume), on peut utiliser la définition de la valeur moyenne de la grandeur :

$$X = \sum_{m=1}^{\Omega} \mathcal{P}_m X_m = \frac{1}{Q(N, V, T)} \sum_{m=1}^{\Omega} X_m e^{-\frac{\varepsilon_m}{k_B T}}$$

b) Energie interne U et capacité calorifique C_V

On peut obtenir l'énergie interne à partir de sa définition comme moyenne d'ensemble de l'énergie des microétats :

$$U = \sum_{m=1}^{\Omega} \mathcal{P}_m \varepsilon_m = \frac{1}{Q(N, V, T)} \sum_{m=1}^{\Omega} \varepsilon_m e^{-\frac{\varepsilon_m}{k_B T}}$$

Parallèlement, calculons la dérivée de la fonction de partition par rapport à T :

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_{N, V} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\sum_{m=1}^{\Omega} e^{-\frac{\varepsilon_m}{k_B T}} \right) = \sum_{m=1}^{\Omega} \frac{\varepsilon_m}{k_B T^2} e^{-\frac{\varepsilon_m}{k_B T}}$$

On voit que l'expression de U fait apparaître la dérivée de $Q(N, V, T)$, ce qui permet d'écrire :

$$U = k_B T^2 \frac{1}{Q(N, V, T)} \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_{N, V} = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_{N, V}$$

La capacité calorifique s'obtient alors selon sa définition par dérivation de l'énergie interne par rapport à la température :

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{N, V}$$

c) Entropie S

L'entropie s'obtient à partir de sa définition statistique :

$$S = -k_B \sum_{m=1}^{\Omega} \mathcal{P}_m \ln \mathcal{P}_m$$

En écrivant le logarithme de \mathcal{P}_m :

$$\ln \mathcal{P}_m = -\frac{\varepsilon_m}{k_B T} - \ln Q(N, V, T)$$

On obtient :

$$S = -k_B \left[-\frac{1}{k_B T} \sum_{m=1}^{\Omega} \mathcal{P}_m \varepsilon_m - \ln Q(N, V, T) \sum_{m=1}^{\Omega} \mathcal{P}_m \right]$$

Dans le premier terme, la **somme** fait apparaître l'énergie interne U . Dans le second terme, la **somme** correspond à la condition de normalisation des probabilités des microétats et vaut donc 1. En introduisant l'expression de U en fonction de $Q(N, V, T)$ déterminée précédemment, on obtient :

$$S = k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N, V} + k_B \ln Q$$

d) *Energie libre $F = U - TS$*

On rappelle que l'**énergie libre F** est le potentiel thermodynamique dans l'ensemble canonique et joue de ce fait un rôle particulièrement important dans ces conditions expérimentales pour déterminer les états d'équilibre et le sens d'évolution d'un système. Pour obtenir son expression, il suffit d'utiliser sa définition et de combiner les expressions obtenues précédemment pour U et S :

$$F = U - TS = -k_B T \ln Q(N, V, T)$$

Cette relation montre que le potentiel thermodynamique est directement proportionnel à la fonction de partition. Cette expression est généralisable aux autres ensembles statistiques¹.

e) *Autres variables d'état*

Les autres variables d'état encore inconnues (p et μ) sont obtenues grâce à leur définition en tant que dérivées partielles de l'énergie libre. En effet, la différentielle de F s'écrivant :

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN$$

On obtient directement :

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N} = k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{T, N} \quad \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V} = -k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N} \right)_{T, V}$$

f) *Retour sur les expressions de U et S*

Une fois qu'on connaît l'expression de l'énergie libre en fonction de $Q(N, V, T)$, la différentielle de F fait apparaître une autre façon d'obtenir l'expression de S en fonction de $Q(N, V, T)$:

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N} = k_B \ln Q + k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N, V}$$

L'énergie interne peut alors s'obtenir comme $U = F + TS$.

L'intérêt de ce « résultat » est de montrer qu'en pratique il n'est pas utile d'apprendre un nombre important de formules. En réalité, il suffit de connaître la plus simple d'entre elle reliant F à la fonction de partition canonique $Q(N, V, T)$ et l'expression de la différentielle de F (ou à défaut de la retrouver en connaissant la différentielle de U) pour pouvoir retrouver en 2-3 minutes l'ensemble des formules décrites dans cette section.

¹ A l'exception près de l'ensemble microcanonique où le facteur de proportionnalité n'est pas $(-k_B T)$ mais $(+k_B)$.

II.5 Exemple d'application : modèle à deux niveaux

On s'intéresse à un modèle simple de particules « à deux niveaux » dans lequel on considère que chaque particule du système peut se trouver dans seulement 2 états, notés $|0\rangle$ et $|1\rangle$. Cette situation peut servir de modèle à de nombreux problèmes en physico-chimie comme par exemple :

- Deux états d'un ion de spin $\frac{1}{2}$ d'un sel paramagnétique
- Deux états d'un ion de spin $\frac{1}{2}$ dans un champ magnétique

On considère que les N particules sont **identiques** et **discernables** (localisées aux nœuds d'un réseau cristallin par exemple) et les états d'énergie accessibles pour chaque particule ont pour énergie $\varepsilon_0 = 0$ et $\varepsilon_1 = \varepsilon > 0$. Par ailleurs, on suppose qu'il n'y a pas d'interaction entre les particules de sorte que l'énergie totale du système est la somme des énergies de chaque particule.

S'il y a N_1 particules dans l'état $|1\rangle$ et $N_0 = N - N_1$ particules dans $|0\rangle$, l'énergie du système vaut :

$$E = N_0 \varepsilon_0 + N_1 \varepsilon_1 = N_1 \varepsilon$$

Un microétat du système est défini par la donnée du niveau d'énergie dans lequel se trouve *chacune* des particules. Autrement dit, connaître l'énergie totale ne suffit pas, il faut aussi connaître quelles sont exactement les particules dans le niveau $|0\rangle$ et quelles sont celles dans le niveau $|1\rangle$.

Une façon d'obtenir la fonction de partition du système est d'étudier les différentes énergies que peut prendre le système et de dénombrer à chaque fois le nombre de microétats correspondant, pour *in fine* exprimer la fonction de partition à l'aide d'une somme sur les niveaux d'énergie.¹

- Le niveau de plus basse énergie correspond à $N_0 = N$: toutes les particules se trouvent dans l'état $|0\rangle$. L'énergie totale vaut $E_0 = 0$ et il n'y a qu'un seul microétat correspondant.
- Le premier niveau excité correspond à une seule particule dans l'état $|1\rangle$. L'énergie totale vaut alors $E_1 = \varepsilon$. Il y a N façons de choisir la particule qui est dans l'état $|1\rangle$, soit N microétats.
- Le deuxième niveau excité correspond à 2 particules dans l'état $|1\rangle$. L'énergie totale vaut alors $E_2 = 2\varepsilon$. Le nombre de microétats correspond au nombre de façons de choisir 2 microétats parmi N , soit $\binom{N}{2}$.
- ...
- S'il y a k particules dans l'état $|1\rangle$ ($k^{\text{ème}}$ niveau excité), l'énergie vaut $E_k = k\varepsilon$. Le nombre de microétats vaut $\binom{N}{k}$.
- ...
- Le niveau d'énergie le plus haut correspond à toutes les particules dans l'état $|1\rangle$. L'énergie vaut alors $E_N = N\varepsilon$ et il n'y a qu'un seul microétat correspondant.

La fonction de partition s'écrit donc :

$$Q(N, V, T) = \sum_E g(E) e^{-\frac{E}{k_B T}} = \sum_{k=0}^N \binom{N}{k} e^{-\frac{k\varepsilon}{k_B T}}$$

En notant que $e^{ab} = (e^a)^b$, on peut réécrire :

$$Q(N, V, T) = \sum_{k=0}^N \binom{N}{k} \left[e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}} \right]^k$$

¹ Nous verrons plus tard dans le cours une autre façon de raisonner en faisant intervenir les fonctions de partition moléculaire.

Où on fait apparaître une somme qui se calcule grâce à la formule du binôme de Newton :

$$\sum_{k=0}^N \binom{N}{k} x^k y^{N-k} = (x + y)^N$$

En posant $x = e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}}$ et $y = 1$, on obtient ainsi l'expression finale de la fonction de partition :

$$Q(N, V, T) = \left(1 + e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}}\right)^N$$

En utilisant les formules précédentes, on peut obtenir l'énergie interne du système¹ :

$$U = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_{N, V} = \frac{N \varepsilon e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}}}{\left(1 + e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}}\right)} = \frac{N \varepsilon}{\left(1 + e^{\frac{\varepsilon}{k_B T}}\right)}$$

Il est intéressant d'étudier les limites de cette expression aux basses et hautes températures pour comprendre la physique du système :

- A basse température :

$$k_B T \ll \varepsilon \text{ et } e^{\frac{\varepsilon}{k_B T}} \rightarrow \infty, \text{ donc } U \rightarrow 0$$

Il n'y a pas assez d'énergie thermique pour que les particules passent dans l'état $|1\rangle$: toutes les particules occupent l'état $|0\rangle$.

- A haute température :

$$k_B T \gg \varepsilon \text{ et } e^{\frac{\varepsilon}{k_B T}} \rightarrow 1, \text{ donc } U \rightarrow N\varepsilon/2$$

L'agitation thermique permet « aisément » aux particules de passer dans l'état $|1\rangle$, dont la probabilité d'occupation devient presque identique à celle de l'état $|0\rangle$. L'énergie interne moyenne par particule devient la moyenne arithmétique des énergies des 2 états.

La capacité calorifique est obtenue par dérivation de l'expression de U :

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{N, V} = \frac{1}{k_B T^2} \frac{N \varepsilon^2 e^{\frac{\varepsilon}{k_B T}}}{\left(1 + e^{\frac{\varepsilon}{k_B T}}\right)^2}$$

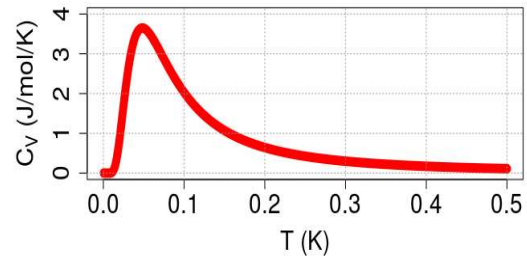
Prenons comme exemple le sel $\text{CuK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, dans lequel les ions Cu^{2+} (de spin $S = 1/2$) possèdent deux états de spin. Le réseau cristallin lève la dégénérescence de ces deux états même en absence de champ extérieur. L'écart entre les états est de l'ordre de $\varepsilon = 10^{-5} \text{ eV} \simeq 0,95 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$. L'évolution de C_V en fonction de la température pour ce système est montrée sur la figure ci-dessous. On retrouve un comportement mis en évidence expérimentalement, à savoir que la capacité thermique présente un maximum pour $T \simeq 0,045 \text{ K}$.

¹ On pourrait aussi obtenir l'énergie interne en utilisant sa définition comme une moyenne de l'énergie des microétats :

$$U = \sum_m \varepsilon_m \frac{e^{-\frac{\varepsilon_m}{k_B T}}}{Q(N, V, T)} = \sum_E E \frac{g(E) e^{-\frac{E}{k_B T}}}{Q(N, V, T)}$$

Cette stratégie nécessite un peu de manipulation algébrique pour faire apparaître de nouveau la formule du binôme de Newton. Elle sera présentée sur un autre exemple dans la partie III.5.

- A faible température, l'énergie thermique est insuffisante pour faire une transition vers un état excité : l'énergie du système ne varie pas si on augmente T .
- A haute température, la probabilité d'occupation des deux états est équivalente, de sorte que le système n'absorbe plus d'énergie.

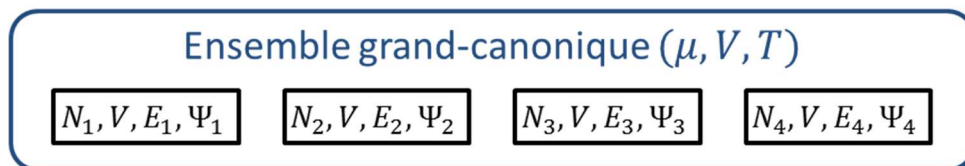


La grande capacité calorifique à basse température des substances paramagnétiques (50000 fois celle du cuivre) leur permet de jouer le rôle de thermostat pour les températures inférieures à celle de l'hélium liquide.

III. Etude des systèmes ouverts – l'ensemble grand-canonique (μ, V, T)

III.1 Description des microétats

L'**ensemble grand-canonique** est adapté à l'étude des systèmes ouverts à l'équilibre. Dans cet ensemble, le système est en équilibre avec un thermostat et un réservoir de particules, de sorte que la température T et le potentiel chimique μ sont fixés. On considère par ailleurs que les parois du système sont indéformables de sorte que le volume V est fixé également. Les paramètres extérieurs sont : μ, V , et T .



Les microétats du système sont donc tous les microétats qui ont exactement un volume $V_m = V$. En revanche, ils peuvent avoir des énergies ε_m et des nombres de particules N_m variables.

III.2 Loi de distribution et fonction de partition grand-canonique

Il existe maintenant trois contraintes reliant les probabilités des microétats :

Normalisation de la distribution des $\{\mathcal{P}_m\}$:

$$\sum_m \mathcal{P}_m = 1$$

Energie interne fixée par la donnée de (μ, V, T) :

$$\sum_m \mathcal{P}_m \varepsilon_m = \bar{\varepsilon} = U$$

Nombre de particules à l'équilibre fixé par la donnée de (μ, V, T) :

$$\sum_m \mathcal{P}_m N_m = \bar{N} = N$$

On introduit ainsi un troisième multiplicateur de Lagrange γ et on cherche le maximum de la fonction :

$$\Psi(\{\mathcal{P}_m\}) = - \sum_{m=1}^{\Omega} \mathcal{P}_m \ln \mathcal{P}_m - \alpha \left[\sum_{m=1}^{\Omega} \mathcal{P}_m - 1 \right] - \beta \left[\sum_{m=1}^{\Omega} \mathcal{P}_m \varepsilon_m - U \right] - \gamma \left[\sum_{m=1}^{\Omega} \mathcal{P}_m N_m - N \right]$$

On obtient la solution suivante (où on a déjà introduit la condition de normalisation pour se débarrasser du multiplicateur α) :

$$\mathcal{P}_m = \frac{e^{-\beta \varepsilon_m - \gamma N_m}}{\sum_l e^{-\beta \varepsilon_l - \gamma N_l}}$$

Par un raisonnement similaire à celui réalisé pour déterminer β dans l'ensemble canonique, on peut démontrer que :

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \quad \text{et} \quad \gamma = -\frac{\mu}{k_B T}$$

Ce qui donne finalement :

$$\mathcal{P}_m = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_m + \mu N_m}{k_B T}}}{\sum_l e^{-\frac{\varepsilon_l + \gamma N_l}{k_B T}}} = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_m + \mu N_m}{k_B T}}}{\Xi(\mu, V, T)}$$

$\Xi(\mu, V, T)$ est la fonction de partition dans l'ensemble grand-canonique (ou grande fonction de partition) :

$$\Xi(\mu, V, T) = \sum_m e^{-\frac{\varepsilon_m + \mu N_m}{k_B T}}$$

III.3 Lien avec l'ensemble canonique

Dans le calcul de $\Xi(\mu, V, T)$, on peut scinder la somme sur les microétats en plusieurs sommes, chacune d'entre elle ne considérant que les microétats possédant un nombre de particules N fixé :

$$\Xi(\mu, V, T) = \sum_m e^{-\frac{\varepsilon_m + \mu N_m}{k_B T}} = \sum_N \left(\sum_{m \text{ tq } N_m=N} e^{-\frac{\varepsilon_m(N) + \mu N}{k_B T}} \right)$$

Dans la **seconde somme**, chaque microétat possède le même nombre de particules, de sorte qu'on peut mettre en facteur $e^{\frac{\mu N}{k_B T}}$, qui peut sortir de la somme sur les microétats :

$$\Xi(\mu, V, T) = \sum_N e^{\frac{\mu N}{k_B T}} \left(\sum_{m \text{ tq } N_m=N} e^{-\frac{\varepsilon_m(N)}{k_B T}} \right)$$

La **somme entre parenthèses** correspond à la fonction de partition canonique du système constitué de N particules à la température T , ce qui donne finalement :

$$\Xi(\mu, V, T) = \sum_N Q(N, V, T) e^{\frac{\mu N}{k_B T}}$$

De même que les ensembles microcanoniques sont « inclus » dans l'ensemble canonique, cette relation montre que l'ensemble grand-canonique « contient » les ensembles canoniques.

III.4 Fonctions thermodynamiques

Les résultats obtenus pour l'ensemble canonique peuvent être généralisés à l'ensemble grand-canonique. Le potentiel thermodynamique de l'ensemble grand-canonique est le **grand-potentiel J** , défini par :

$$J = U - TS - \mu N$$

Il est directement proportionnel à la fonction de partition :

$$J = -k_B T \ln \Xi(\mu, V, T)$$

La différentielle de J permet de déterminer la formule reliant les autres grandeurs thermodynamiques et la fonction de partition :

$$dJ = -SdT - pdV - Nd\mu$$

On en déduit les formules reliant la fonction de partition et les variables thermodynamiques :

$$S = -\left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_{V,\mu} = k_B \ln \mathcal{E} + k_B T \left(\frac{\partial \ln \mathcal{E}}{\partial T}\right)_{V,\mu} \quad N = -\left(\frac{\partial J}{\partial \mu}\right)_{T,V} = k_B T \left(\frac{\partial \ln \mathcal{E}}{\partial \mu}\right)_{T,V}$$

$$p = -\left(\frac{\partial J}{\partial V}\right)_{T,\mu} = k_B T \left(\frac{\partial \ln \mathcal{E}}{\partial V}\right)_{T,\mu} \quad U = J + TS + \mu N$$

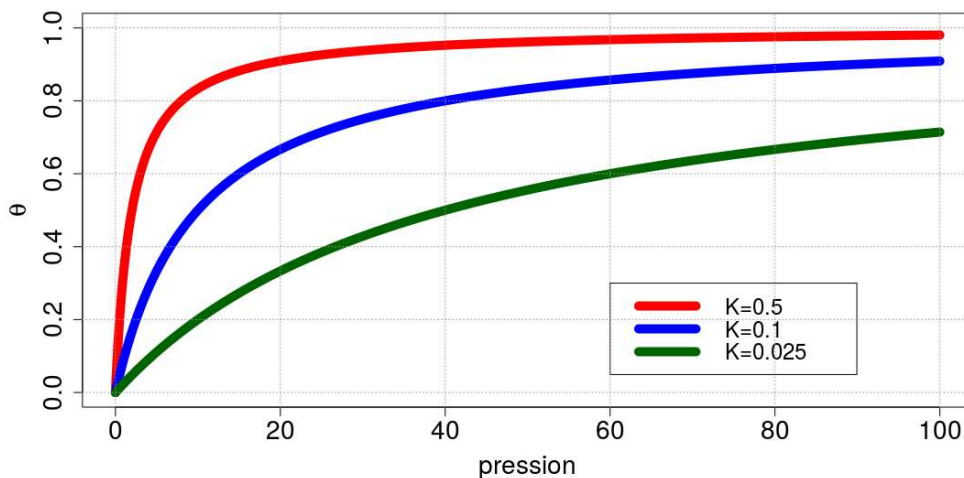
III.5 Exemple d'application : adsorption moléculaire sur une surface

Lorsqu'un solide est exposé à de la vapeur, il existe toujours une certaine quantité de molécules qui « s'accrochent » à la surface du fait des interactions molécule/surface stabilisantes : c'est le phénomène d'adsorption. Le nombre de molécules qui s'adsorbent augmente avec la pression du gaz.

Pour des systèmes « simples », il est possible de modéliser la quantité moyenne de molécules \overline{N}_a adsorbées à l'équilibre par l'équation de Langmuir :

$$\theta = \frac{Kp}{1 + Kp}$$

Où $\theta = \overline{N}_a/N_{max}$ est le taux de couverture qui vaut 0 quand aucune molécule n'est adsorbé et 1 à saturation. K est une constante qui dépend de la température et p est la pression du gaz.



Cette équation de Langmuir peut se retrouver à l'aide d'un modèle simple et des lois de la thermodynamique statistique. Les caractéristiques du modèle sont les suivantes :

- La surface du solide possède A sites *discernables* sur lesquels peuvent s'adsorber les molécules. Chaque site ne peut accueillir qu'une seule particule.
- La quantité de gaz est tellement importante que l'atmosphère de gaz joue le rôle de réservoir d'énergie et de molécules. La température et le potentiel chimique sont donc fixés par le gaz.
- Lorsqu'une molécule est adsorbée, l'énergie du système est abaissée d'une quantité ε_0 positive. Il n'y a pas d'interaction entre les molécules, de sorte que lorsque N_a molécules sont adsorbées, l'énergie du système vaut : $E = -N_a \varepsilon_0$

Le système considéré est celui des N_a **molécules adsorbées**. Comme on n'en connaît pas le nombre, l'ensemble grand-canonique est bien adapté. Un microétat est défini par le nombre de molécules fixées au solide ET leur localisation (les sites étant discernables).

La fonction de partition peut s'écrire comme :

$$\Xi(\mu, A, T) = \sum_{N_a=0}^A \left(\sum_{m \text{ tq } N_m=N_a} e^{\frac{-\varepsilon_m(N_a)+\mu N_a}{k_B T}} \right)$$

Lorsque N_a molécules sont adsorbées, l'énergie du système vaut $-N_a \varepsilon_0$, donc :

$$\Xi(\mu, A, T) = \sum_{N_a=0}^A e^{\frac{N_a(\mu+\varepsilon_0)}{k_B T}} \left(\sum_{m \text{ tq } N_m=N_a} 1 \right)$$

La somme sur les microétats correspond au nombre de microétats avec N_a molécules adsorbées, qui correspond au nombre de façons de placer N_a molécules dans A sites, soit $\binom{A}{N_a}$. On a donc, en utilisant la formule du binôme de Newton :

$$\Xi(\mu, A, T) = \sum_{N_a=0}^A \binom{A}{N_a} e^{\frac{N_a(\mu+\varepsilon_0)}{k_B T}} = \left(1 + e^{\frac{\mu+\varepsilon_0}{k_B T}} \right)^A$$

Le nombre de particules moyen adsorbé à l'équilibre peut s'obtenir de deux façons :

$$\overline{N_a} = k_B T \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right)_{A,T} \quad \text{ou} \quad \overline{N_a} = \sum_{N_a=0}^A \mathcal{P}(N_a) N_a = \sum_{N_a=0}^A \frac{\binom{A}{N_a} e^{\frac{N_a(\mu+\varepsilon_0)}{k_B T}}}{\Xi} N_a$$

La première formule donne directement le résultat, mais la deuxième voie est plus proche de la « philosophie » de la thermodynamique statistique, et nous allons la suivre ici. On remarque que la formule est proche de celle du binôme au facteur N_a près dans la somme. En développant $\binom{A}{N_a}$, et en notant que le premier terme de la somme (quand $N_a = 0$) vaut 0, on obtient :

$$\overline{N_a} = \frac{1}{\Xi} \sum_{N_a=0}^A \frac{A!}{N_a! (A - N_a)!} N_a e^{\frac{N_a(\mu+\varepsilon_0)}{k_B T}} = \frac{1}{\Xi} \sum_{N_a=1}^A \frac{A!}{(N_a - 1)! (A - N_a)!} e^{\frac{N_a(\mu+\varepsilon_0)}{k_B T}}$$

Pour se ramener à la formule du binôme de Newton, on réalise un changement de variable sur l'indice de la somme en posant $N = N_a - 1$:

$$\overline{N_a} = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{A-1} \frac{A \times (A - 1)!}{N! (A - N)!} e^{\frac{(N+1)(\mu+\varepsilon_0)}{k_B T}} = \frac{A e^{\frac{(\mu+\varepsilon_0)}{k_B T}}}{\Xi} \sum_{N=0}^{A-1} \binom{A-1}{N} e^{\frac{N(\mu+\varepsilon_0)}{k_B T}} = \frac{A e^{\frac{(\mu+\varepsilon_0)}{k_B T}}}{\Xi} \left(1 + e^{\frac{\mu+\varepsilon_0}{k_B T}} \right)^{A-1}$$

En remplaçant Ξ par l'expression déterminée plus tôt, on obtient :

$$\overline{N_a} = \frac{A e^{\frac{(\mu+\varepsilon_0)}{k_B T}}}{\left(1 + e^{\frac{\mu+\varepsilon_0}{k_B T}} \right)} = \frac{A}{\left(1 + e^{-\frac{\mu+\varepsilon_0}{k_B T}} \right)}$$

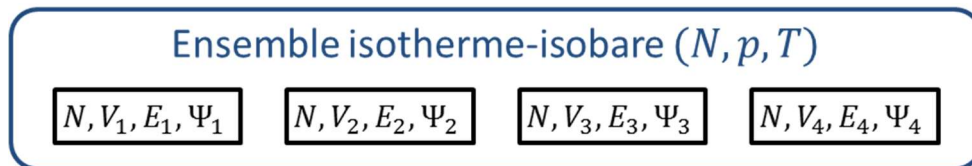
Le potentiel chimique est imposé par le gaz et est donné¹ par $\mu = \mu^0(T) + k_B T \ln p/p^0$. En remplaçant μ dans l'expression ci-dessus, on retrouve la formule de Langmuir pour le taux de couverture $\theta = \overline{N}_a/A$:

$$\theta = \frac{\frac{p}{p^0} e^{\frac{\mu^0 + \varepsilon_0}{k_B T}}}{1 + \frac{p}{p^0} e^{\frac{\mu^0 + \varepsilon_0}{k_B T}}} = \frac{Kp}{1 + Kp} \quad \text{avec} \quad K = \frac{e^{\frac{\mu^0 + \varepsilon_0}{k_B T}}}{p^0}$$

IV. Pression constante – l'ensemble isotherme-isobare (N, p, T)

IV.1 Description des microétats

Lorsque le système est en équilibre avec un thermostat et un barostat, mais que ses parois empêchent l'échange de particules, alors l'ensemble statistique adapté est l'ensemble isotherme-isobare dans lequel les paramètres extérieurs sont N, p , et T .



Les microétats accessibles possèdent tous le même nombre de particules $N_m = N$, mais leur énergie ε_m et leur volume V_m sont variables.

IV.2 Loi de distribution et fonction de partition

Les trois contraintes reliant les probabilités des microétats sont maintenant :

Normalisation de la distribution des $\{\mathcal{P}_m\}$:	$\sum_m \mathcal{P}_m = 1$
Energie interne fixée par la donnée de (N, p, T) :	$\sum_m \mathcal{P}_m \varepsilon_m = \bar{\varepsilon} = U$
Volume moyen à l'équilibre fixé par la donnée de (N, p, T) :	$\sum_m \mathcal{P}_m V_m = \bar{V} = V$

On introduit ainsi trois multiplicateurs de Lagrange et on cherche le maximum de la fonction :

$$\Psi(\{\mathcal{P}_m\}) = - \sum_{m=1}^{\Omega} \mathcal{P}_m \ln \mathcal{P}_m - \alpha \left[\sum_{m=1}^{\Omega} \mathcal{P}_m - 1 \right] - \beta \left[\sum_{m=1}^{\Omega} \mathcal{P}_m \varepsilon_m - U \right] - \delta \left[\sum_{m=1}^{\Omega} \mathcal{P}_m V_m - V \right]$$

On obtient au final :

$$\mathcal{P}_m = \frac{e^{\frac{-\varepsilon_m - pV_m}{k_B T}}}{\sum_l e^{\frac{-\varepsilon_l - pV_l}{k_B T}}} = \frac{e^{\frac{-\varepsilon_m - pV_m}{k_B T}}}{\Delta(N, p, T)}$$

Où $\Delta(N, p, T)$ est la fonction de partition isotherme-isobare.

¹ Nous démontrerons cette formule dans la partie IV.

IV.3 Fonctions thermodynamiques

Dans l'ensemble isotherme-isobare, le potentiel thermodynamique est l'**enthalpie libre** G :

$$G = U + pV - TS$$

Il est directement relié à la fonction de partition de l'ensemble isotherme-isobare par :

$$G = -k_B T \ln \Delta(N, p, T)$$

La différentielle totale exacte de G est :

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN$$

Par identification des dérivées partielles de G , on obtient donc :

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,N} = k_B \ln \Delta + k_B T \left(\frac{\partial \ln \Delta}{\partial T}\right)_{p,N} \quad \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,p} = -k_B T \left(\frac{\partial \ln \Delta}{\partial N}\right)_{T,p}$$

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,N} = -k_B T \left(\frac{\partial \ln \Delta}{\partial p}\right)_{T,N} \quad U = G + TS - pV$$

IV.4 Applications

L'ensemble isotherme-isobare correspond à de nombreuses situations expérimentales et a donc une importance notable. Néanmoins, il est rarement utilisé dans le cadre de résolutions analytiques. En revanche, il est utilisé dans des approches numériques de la thermodynamique statistique au travers des simulations moléculaires que nous aborderons dans la dernière partie de ce cours.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons mis en place les ensembles statistiques les plus couramment utilisés. L'ajout de nouveaux paramètres extérieurs rend possible la définition d'autres ensembles statistiques, en utilisant des procédures tout à fait similaires.

De nombreuses formules ont été obtenues dans ce chapitre permettant d'obtenir, en fonction de l'ensemble thermodynamique :

- La probabilité \mathcal{P}_m d'un microétat m
- Les valeurs des variables d'état non fixées par l'opérateur

Cet amoncellement de formules peut paraître « effrayant », mais en réalité, il y a très peu de formules à retenir du fait de la similitude des formules et de leur obtention. De façon un peu « exagérée », il suffit de retenir l'expression de la fonction de partition pour chacun des ensembles statistiques, et de savoir retrouver le potentiel thermodynamique associé à chacun des ensembles.

Voici la démarche générique pour retrouver toutes les autres formules très rapidement.

Soit Z la fonction de partition de l'ensemble statistique étudié. Elle s'écrit de manière générale :

$$Z = \sum_m \zeta_m$$

ζ_m représente la contribution du microétat m à la fonction de partition. Par exemple, dans l'ensemble canonique, $\zeta_m = e^{-\frac{\epsilon_m}{k_B T}}$.

La probabilité d'un microétat m est donné comme le rapport entre la contribution du microétat à la fonction de partition (ζ_m) et la fonction de partition :

$$\mathcal{P}_m = \frac{\zeta_m}{Z}$$

Le potentiel thermodynamique associé à l'ensemble statistique considéré, noté Φ , est relié à la fonction de partition par la formule¹ :

$$\Phi = -k_B T \ln Z$$

L'ensemble des valeurs des variables thermodynamiques peut ensuite être calculé à partir de la différentielle $d\Phi$ en identifiant les dérivées partielles de Φ par rapport aux paramètres extérieurs. Le tableau en annexe récapitule l'ensemble des formules à connaître et surtout savoir retrouver.

Annexe : Tableau récapitulatif des fonctions de partition et des potentiels thermodynamiques

Ensemble statistique	Fonction de partition	Potentiel thermodynamique et sa différentielle
Microcanonique (N, V, E)	$\Omega(N, V, E)$	$S = k_B \ln \Omega$ $dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$
Canonique (N, V, T)	$Q(N, V, T) = \sum_m e^{-\frac{\varepsilon_m}{k_B T}} = \sum_\varepsilon \Omega(N, V, E) e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}}$	$F = U - TS = -k_B T \ln Q$ $dF = -SdT - pdV + \mu dN$
Grand-canonique (μ, V, T)	$\Xi(\mu, V, T) = \sum_m e^{\frac{-\varepsilon_m + \mu N_m}{k_B T}} = \sum_N e^{\frac{\mu N}{k_B T}} Q(N, V, T)$	$J = U - TS - \mu N = -k_B T \ln \Xi$ $dJ = -SdT - pdV - Nd\mu$
Isotherme-isobare (N, p, T)	$\Delta(N, p, T) = \sum_m e^{\frac{-\varepsilon_m - pV_m}{k_B T}} = \sum_V e^{\frac{-pV}{k_B T}} Q(N, V, T)$	$G = U - TS + pV = -k_B T \ln \Delta$ $dG = -SdT + Vdp + \mu dN$

¹ Il y a une subtilité pour l'ensemble microcanonique où le potentiel thermodynamique communément choisi est S , qui est relié à la fonction de partition microcanonique $\Omega(N, V, E)$ par $S = k_B \ln \Omega$.

Partie 4 : Thermodynamique du gaz parfait

Introduction

La connaissance de la fonction de partition d'un système permet d'obtenir toutes les grandeurs thermodynamiques, à travers le formalisme de la thermodynamique statistique. Le problème qui se pose maintenant est donc le calcul de cette fonction de partition. En pratique, pour un système quelconque, ce calcul est bien souvent impossible¹.

L'obtention de la fonction de partition sous une forme analytique nécessite le plus souvent des hypothèses ou approximations. Parmi celles-ci, l'une des plus utiles est celle des particules indépendantes (approximation du fluide parfait). Le modèle type suivant cette hypothèse est le modèle du gaz parfait (GP) que nous étudierons dans ce chapitre. Cette étude nous permettra de retrouver des résultats bien connus de thermodynamique classique (équation d'état, énergie interne...). Nous verrons également en fin de chapitre comment la fonction de partition peut être utilisée pour déterminer des grandeurs liées à une réaction chimique (constante d'équilibre, constante de vitesse).

I. Approximation du fluide parfait

I.1 Système de particules indépendantes

Un cas important (bien que théorique en apparence) est celui d'un système dans lequel on néglige les interactions entre particules. C'est l'**approximation du fluide parfait** (modèle de type gaz parfait). Dans ce cas, l'hamiltonien s'écrit comme la somme d'hamiltoniens monoparticulaires et l'énergie d'un microétat est égale à la somme de l'énergie de chacune des particules :

$$\varepsilon_m(\{\eta_1\}, \dots, \{\eta_N\}) = \sum_{i=1}^N \varepsilon_{mi}(\{\eta_i\})$$

Où $\{\eta_i\}$ représente l'ensemble des variables ou nombres quantiques nécessaires pour décrire l'état de la particule i . ε_{mi} est l'énergie de la particule i dans le microétat m .

L'hypothèse de non-interaction entre particules est une grosse approximation. Pourtant, il existe de nombreux modèles qui permettent de traiter un système de particules en interaction dans le cadre de l'hypothèse des particules indépendantes, en utilisant des approximations de type « champ moyen » par exemple, où l'interaction entre une particule et toutes les autres est traitée de façon moyenne (méthode Hartree Fock, modèle de van der Waals...).

I.2 Fonction de partition particulaire

Du fait des propriétés de la fonction exponentielle ($e^{a+b} = e^a e^b$), si les particules sont indépendantes, la fonction de partition peut s'écrire :

$$Q(N, V, T) = \sum_m e^{-\frac{\varepsilon_m}{k_B T}} = \sum_{\{\eta_1\}} \dots \sum_{\{\eta_N\}} e^{-\frac{\sum_{i=1}^N \varepsilon_{mi}(\{\eta_i\})}{k_B T}} = \prod_{i=1}^N \left(\sum_{\{\eta_i\}} e^{-\frac{\varepsilon_{mi}(\{\eta_i\})}{k_B T}} \right)$$

¹ C'est ce qui amènera à traiter les problèmes à l'aide de méthodes numériques dans le cadre des simulations moléculaires qui seront abordées à la fin du cours.

Le **terme entre parenthèses** correspond à la somme sur tous les microétats de la particule i de $e^{-\frac{\varepsilon_{m_i}(\{\eta_i\})}{k_B T}}$, c'est-à-dire à la fonction de partition canonique d'un système constitué uniquement de la particule i , appelée **fonction de partition particulière** :

$$q_i(V, T) = \sum_{\{\eta_i\}} e^{-\frac{\varepsilon_{m_i}(\{\eta_i\})}{k_B T}}$$

Dans le cas de N particules sans interaction, on a donc démontré que la fonction de partition totale est le produit des fonctions de partition particulières :

$$Q(N, V, T) = \prod_{i=1}^N q_i(V, T)$$

L'intérêt de cette formule est qu'elle permet de découper l'étude d'un problème complexe de N particules en N problèmes *a priori* plus simples ne traitant chacun que d'une seule particule. Il est important de noter que cette formule a été établie dans le cas où les particules sont **discernables**.

Dans le cas où en plus d'être **discernables** les particules sont **identiques**, alors chacune des fonctions de partition particulières le sont également : $q_i(V, T) = q(V, T)$, et on obtient :

$$Q(N, V, T) = q(V, T)^N$$

En pratique, cette formule pourra être utilisée dans le cadre de l'étude de réseaux cristallins par exemple.

Si maintenant les particules sont **indiscernables** (et donc forcément identiques), alors le raisonnement réalisé ci-dessus fait que certains états sont comptés en trop : la permutation de l'état de deux particules compte pour deux états. Il faut donc corriger l'expression précédente du nombre de permutations possibles entre N particules, soit $N!$. Pour des particules indiscernables, on utilisera donc la formule suivante :

$$Q(N, V, T) = \frac{q(V, T)^N}{N!}$$

La correction d'indiscernabilité utilisée ci-dessus est la **correction d'indiscernabilité de Maxwell-Boltzmann**. En toute rigueur, dans le cas de l'étude de particules quantiques indiscernables, il faudrait tenir compte de la nature fermion/boson des particules considérées pour compter exactement le nombre des microétats possibles. Nous avons cependant montré dans la seconde partie du cours qu'en raison de la densité d'états de translation, les systèmes sont usuellement dans les conditions de haute dilution, qui aboutissent à la statistique de Maxwell-Boltzmann.

II. Fonction de partition canonique du Gaz Parfait

Le modèle du gaz parfait est typiquement un modèle dans lequel les particules sont identiques, indiscernables, et sans interaction entre elles. Le calcul de la fonction de partition canonique de N molécules de gaz parfait s'exprime donc en fonction de la fonction de partition d'une molécule comme :

$$Q(N, V, T) = \frac{q(V, T)^N}{N!}$$

II.1 Séparation des degrés de liberté moléculaires

Une hypothèse classique lors de l'étude d'une molécule consiste à traiter de façon séparée l'état d des noyaux et des électrons (approximation de Born-Oppenheimer). Par la suite, on va souvent écrire

l'hamiltonien nucléaire en une somme d'hamiltoniens décrivant les différents degrés de liberté : translation d'ensemble, rotation d'ensemble, et vibration interne. Ceci revient finalement à écrire l'énergie totale d'une molécule comme une somme de termes indépendants les uns des autres :

$$\varepsilon = \varepsilon_{tr}(\{\eta_{tr}\}) + \varepsilon_{rot}(\{\eta_{rot}\}) + \varepsilon_{vib}(\{\eta_{vib}\}) + \varepsilon_{el}(\{\eta_{el}\}) + \varepsilon_{nuc}(\{\eta_{nuc}\})$$

Dans cette équation, les $\{\eta_i\}$ représentent les jeux de variables (nombres quantiques) nécessaires pour décrire l'état du degré de liberté correspondant i . Le terme *nuc* correspond aux états d'énergie du noyau.

Dans le cadre de cette hypothèse d'indépendance des degrés de liberté, un raisonnement tout à fait similaire à celui réalisé dans le cadre de l'approximation des particules indépendantes permet d'écrire la fonction de partition moléculaire comme un produit des fonctions de partition relatives à chaque degré de liberté :

$$q(V, T) = q_{tr}(V, T) q_{rot}(T) q_{vib}(T) q_{el}(T) q_{nuc}(T)$$

Dans la formule précédente, on a supprimé la dépendance en V dans les fonctions de partition de rotation, vibration, électronique, et nucléaire, dans la mesure où les énergies de ces degrés de liberté ne dépendent pas de V .

II.2 Thermalisation des degrés de liberté

On dit qu'un degré de liberté i est **thermalisé** à la température T si les états excités sont accessibles à cette température. La condition pour cela est que le quantum d'énergie thermique $k_B T$ est supérieur à la différence d'énergie $\Delta\varepsilon_i$ entre deux niveaux d'énergie associés à ce degré de liberté :

$$\Delta\varepsilon_i \ll k_B T$$

Lorsque cette condition n'est pas réalisée, tous les termes de la fonction de partition sont négligeables devant le terme issu de l'état fondamental. La fonction de partition q_i de ce degré de liberté se réduit donc à une constante si on choisit l'origine des énergies pour le niveau fondamental¹, et le degré de liberté ne « participe pas » à la fonction de partition totale $q(V, T)$.

Pour chaque degré de liberté, on peut définir une température de thermalisation θ_i à partir de laquelle le degré de liberté peut être considéré comme thermalisé :

$$\theta_i = \frac{\Delta\varepsilon_i}{k_B}$$

On verra par la suite l'expression de θ_i pour la translation, la rotation, et la vibration. Le tableau ci-dessous donne des ordres de grandeur pour les différences d'énergie $\Delta\varepsilon_i$ et les températures de thermalisation θ_i typiques pour les différents degrés de liberté moléculaires :

Degré de liberté i	Translation	Rotation	Vibration	Electronique	Nucléaire
$\Delta\varepsilon_i$	$10^{-30} - 10^{-25}$ J	$0,1 - 10$ cm ⁻¹	$100 - 4000$ cm ⁻¹	$0,1 - 1$ eV	10^6 eV
θ_i	$< 0,1$ K	$0,15 - 15$ K	$150 - 5000$ K	$10^3 - 10^4$ K	$> 10^{10}$ K

¹ Si on ne choisit pas pour origine de l'énergie le niveau fondamental, alors la fonction de partition du degré de liberté q_i se réduit à $q_i = g_i e^{-\frac{\varepsilon_{i,0}}{k_B T}}$. Sa contribution à l'énergie interne est alors une constante qui vaut $\varepsilon_{i,0}$, et sa contribution à la capacité calorifique est nulle.

Pour des températures proches de la température ambiante, on peut considérer que les noyaux sont toujours dans leur état fondamental. Dans la suite, on ignorera donc la fonction de partition nucléaire q_{nuc} , qui est une constante, égale à la dégénérescence du niveau fondamental (due aux spins des noyaux).

II.3 Fonction de partition électronique

En notant ε_i les énergies des **niveaux électroniques** moléculaires et g_i leurs dégénérescences, la fonction de partition électronique s'exprime comme :

$$q_{el}(T) = g_0 e^{-\frac{\varepsilon_0}{k_B T}} + g_1 e^{-\frac{\varepsilon_1}{k_B T}} + g_2 e^{-\frac{\varepsilon_2}{k_B T}} + \dots$$

En considérant que seul l'état fondamental est peuplé, celle-ci se réduit à :

$$q_{el}(T) \simeq g_0 e^{-\frac{\varepsilon_0}{k_B T}}$$

Si on fixe le zéro de l'énergie à l'état fondamental de la molécule, alors on réduit la fonction de partition électronique à une constante valant g_0 . Cela n'a pas d'incidence majeure sur les propriétés moléculaires (décalage de ε_0 sur les énergies). Attention toutefois, dans un système contenant plusieurs types de molécules, la référence énergétique doit être la même !

II.4 Contribution de la translation

a) Fonction de partition de translation

En mécanique quantique, les microétats de translation d'une particule contenue dans un cube de volume V sont définis par trois nombres quantiques n_x , n_y , et n_z **entiers strictement positifs**. L'énergie d'un microétat de translation vaut :

$$\varepsilon_{tr}(n_x, n_y, n_z) = \frac{h^2}{8mV^{2/3}} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

La fonction de partition de translation s'écrit donc :

$$q_{tr}(V, T) = \sum_{n_x=1}^{\infty} \sum_{n_y=1}^{\infty} \sum_{n_z=1}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon_{tr}(n_x, n_y, n_z)}{k_B T}}$$

L'énergie de translation s'écrivant comme la somme de trois termes dépendants chacun individuellement d'un seul nombre quantique et ces trois nombres étant indépendants, on peut factoriser dans la fonction de partition :

$$q_{tr}(V, T) = \left(\sum_{n_x=1}^{\infty} e^{-C n_x^2} \right) \left(\sum_{n_y=1}^{\infty} e^{-C n_y^2} \right) \left(\sum_{n_z=1}^{\infty} e^{-C n_z^2} \right) = \left(\sum_{n=1}^{\infty} e^{-C n^2} \right)^3$$

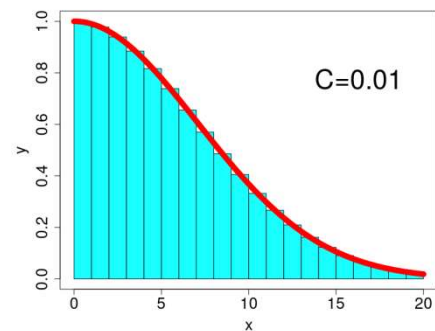
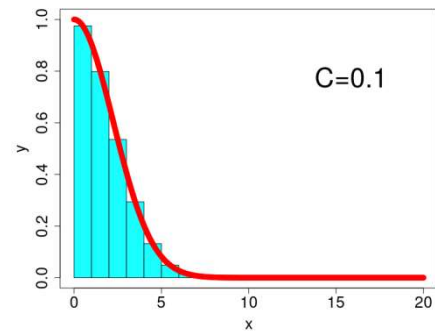
Où on a posé $C = \frac{h^2}{8mV^{2/3}k_B T}$

La somme sur n ne peut pas se calculer analytiquement mais peut s'approcher par une intégrale sur la variable n^1 :

$$\sum_{n=1}^{\infty} e^{-Cn^2} \simeq \int_1^{\infty} e^{-Cn^2} dn \simeq \int_0^{\infty} e^{-Cn^2} dn$$

Cette approximation d'une somme par une intégrale est valide si la fonction à sommer/intégrer varie peu entre 2 termes de la somme. Ici, le « pas d'intégration » dans la somme vaut $dn = 1$.

Les figures ci-contre montrent géométriquement le « résultat » de cette approximation pour deux valeurs de C . Dans le premier cas, l'erreur réalisée est assez importante. Plus C diminue, et plus l'approximation devient valide. Dans le cas qui nous concerne, C est typiquement de l'ordre de $10^{-6} - 10^{-2}$. Le passage à l'intégrale est donc justifié.



De façon générale, on pourra en pratique passer d'une somme à une intégrale pour le calcul d'une fonction de partition si la différence entre deux niveaux d'énergie est petite devant $k_B T$.

La deuxième égalité permet de se ramener à une intégrale gaussienne dont les expressions analytiques sont bien connues :

$$\int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

On obtient donc finalement pour la fonction de partition de translation :

$$q_{tr}(V, T) = \left(\frac{1}{2} \sqrt{\frac{8\pi m V^{2/3} k_B T}{h^2}} \right)^3 = V \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} = \frac{V}{\Lambda^3}$$

Où on a défini la **longueur d'onde thermique de de Broglie** Λ :

$$\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

Cette grandeur tire son nom de la longueur d'onde de de Broglie λ définie en mécanique quantique pour une particule en translation, à laquelle elle est proportionnelle (d'un facteur $\sqrt{2}$ environ) :

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{3 m k_B T}}$$

b) Retour sur la condition de haute dilution

Nous avons précédemment (voir la Partie 2) défini la condition de haute dilution par l'inégalité :

$$A(m, \rho, T) = \frac{6 N}{\pi V} \left(\frac{h^2}{12 m k_B T} \right)^{3/2} \ll 1$$

¹ C'est le processus « inverse » du calcul d'une intégrale par la méthode des rectangles

On peut faire apparaître la longueur d'onde thermique de de Broglie et transformer ainsi (en ne conservant que les ordres de grandeur) cette condition en :

$$\Lambda^3 \ll \frac{V}{N}$$

Ecrite sous cette forme, la condition de haute dilution traduit le fait que le volume « occupé » par une molécule du fait de son caractère quantique $\Lambda^3 \sim \lambda^3$ est négligeable devant le volume « disponible » pour une molécule V/N . Autrement dit, la distance typique $d = (V/N)^{1/3}$ entre deux molécules doit être beaucoup plus grande que la longueur d'onde (thermique) de de Broglie : $\Lambda \ll d$. On peut ainsi considérer les molécules comme **localisées** à cette échelle et le mouvement de translation des particules peut être traité classiquement.

Compte tenu que $\Lambda \propto m^{-1/2}$, la condition de haute dilution sera d'autant plus valide pour les « grosses » molécules. Le tableau ci-dessous donne les valeurs de Λ à température ambiante pour différentes molécules, ainsi que la concentration limite $C_{lim} = N/V$ en-dessous de laquelle la condition de haute dilution est valide (en prenant comme critère que C_{lim} doit être inférieur à 1% de Λ^3).

Molécule	Λ (pm)	Concentration « limite » ($C_{lim} = 0,01/\Lambda^3$)
H_2	71,5	45,4 mol. L ⁻¹
O_2	17,9	2895,3 mol. L ⁻¹
H_2O	23,9	1216,3 mol. L ⁻¹

En pratique on pourra toujours considérer sans risque la translation comme un mouvement classique dans des situations usuelles.

c) Propriétés thermodynamiques du gaz parfait monoatomique

Si on ne considère que les degrés de liberté de translation en ignorant la structure interne des molécules, le modèle revient à celui du gaz parfait monoatomique. Dans ce cas, la fonction de partition se réduit à la fonction de partition de translation :

$$q(V, T) = V \left(\frac{2\pi mk_B T}{h^2} \right)^{3/2} = \frac{V}{\Lambda^3} \quad \Rightarrow \quad Q(N, V, T) = \frac{q(V, T)^N}{N!} = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\Lambda^3} \right)^N$$

Cette fonction de partition permet de calculer les propriétés thermodynamiques du gaz parfait et notamment de retrouver des formules bien connues.

Energie interne et capacité calorifique

$$U = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} = \frac{3}{2} N k_B T = \frac{3}{2} n R T \quad C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N,V} = \frac{3}{2} N k_B = \frac{3}{2} n R$$

Equation d'état

L'équation d'état est obtenue, dans l'ensemble canonique, par le calcul de la pression :

$$p = k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{T,N} = \frac{N k_B T}{V}$$

On retrouve ainsi la fameuse loi du GP : $pV = nRT$

Potentiel chimique

$$\mu = -k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N} \right)_{T,V} = -k_B T \ln \frac{V}{N \Lambda^3}$$

Pour obtenir cette formule, on a utilisé (pour la première fois mais pas la dernière...) la **formule de Stirling**, valable pour de grandes valeurs de N :

$$\ln N! \approx N \ln N - N$$

En utilisant la loi des GP obtenue précédemment pour introduire la pression, on peut réécrire :

$$\mu = -k_B T \ln \frac{k_B T}{p \Lambda^3}$$

Pour retrouver une formule bien connue, on va multiplier le terme dans le logarithme par 1 sous la forme $1 = p^0/p^0$, où p^0 est une pression de référence. En utilisant les propriétés du logarithme, on peut aboutir à l'expression classique du potentiel chimique du GP comme fonction de p et T :

$$\mu = k_B T \ln \frac{p^0 \Lambda^3}{k_B T} + k_B T \ln \frac{p}{p^0} = \mu^0(T) + k_B T \ln \frac{p}{p^0}$$

Entropie : formule de Sackur-Tetrode

$$S = k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} + k_B \ln Q = \frac{3}{2} N k_B + N k_B \ln \frac{V}{\Lambda^3} - k_B (N \ln N - N)$$

On aboutit après réarrangements à la formule de Sackur-Tetrode :

$$S = \frac{5}{2} N k_B + N k_B \ln \frac{V}{N \Lambda^3}$$

II.5 Contribution de la rotation

a) Molécule diatomique hétéronucléaire

Nous considérons dans un premier temps une molécule diatomique hétéronucléaire, en rotation autour d'un axe perpendiculaire à la liaison. Un microétat de rotation est défini par la donnée de deux nombres quantiques j et m_j .¹ j est un entier positif ou nul et m_j est un entier variant entre $-j$ et $+j$. L'énergie d'un état de rotation est donnée par :

$$\varepsilon_{rot}(j, m_j) = \frac{\hbar^2}{2I} j(j+1) = B j(j+1)$$

Où I est le moment d'inertie de la molécule, qui vaut $I = \mu d^2$, avec $\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$ la masse réduite et d la distance internucléaire. La fonction de partition s'écrit donc :

$$q_{rot}(T) = \sum_{j=0}^{\infty} \left(\sum_{m_j=-j}^j e^{-\frac{Bj(j+1)}{k_B T}} \right)$$

Les $(2j+1)$ états possédant la même valeur de j sont dégénérés, de sorte qu'on peut sortir l'exponentielle de la **seconde somme** pour obtenir :

$$q_{rot}(T) = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) e^{-\frac{Bj(j+1)}{k_B T}}$$

Le calcul de cette somme nécessite de nouveau un passage à l'intégrale sur j . Celle-ci est justifiée si on a $B \ll k_B T$, car B est l'ordre de grandeur de l'écart entre deux niveaux d'énergie successifs de rotation. En

¹ j est lié à la norme du moment angulaire de rotation et m_j à sa projection sur cet axe.

d'autres termes, il faut que la température T soit plus grande que la température de thermalisation de rotation $\theta_{rot} = B/k_B$. On donne ci-dessous quelques valeurs de B et la température de thermalisation correspondante pour des molécules diatomiques :

Molécule	H_2	CO	HCl	I_2
B (cm^{-1})	59,3	1,925	10,44	0,037
θ_{rot} (K)	85,32	2,77	15,02	0,05

L'approximation du passage à l'intégrale est donc quasiment toujours justifiée, sauf lorsqu'on étudie des molécules légères à très basse température.

On a donc :

$$q_{rot}(T) = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) e^{-\frac{Bj(j+1)}{k_B T}} \simeq \int_0^{\infty} (2j+1) e^{-\frac{Bj(j+1)}{k_B T}} dj = \left[-\frac{k_B T}{B} e^{-\frac{Bj(j+1)}{k_B T}} \right]_0^{\infty}$$

Ce qui donne finalement :

$$q_{rot}^{diat,hetero}(T) = \frac{k_B T}{B} = \frac{2Ik_B T}{\hbar^2} = \frac{T}{\theta_{rot}}$$

b) Molécule diatomique homonucléaire

Du fait de l'indiscernabilité des atomes, il existe des conditions sur la symétrie des fonctions d'onde de rotation par rapport à la permutation des noyaux. Les fonctions d'onde de rotation sont des harmoniques sphériques $Y_j^{m_j}(\theta, \varphi)$ qui sont alternativement paires ou impaires en fonction de la valeur de j . Certaines valeurs de j sont donc interdites (paires ou impaires selon la nature fermion/boson des atomes), et il faudrait en tenir compte dans le dénombrement des états.

En pratique, on peut approcher le résultat réel en divisant la fonction de partition calculée sans restriction sur j par un facteur de symétrie (noté par la suite σ) qui vaut 2 pour les diatomiques homonucléaires :

$$q_{rot}^{diat,homo}(T) \simeq \frac{1}{2} q_{rot}^{diat,hetero}(T) = \frac{k_B T}{2B} = \frac{T}{\sigma \theta_{rot}}$$

c) Molécules polyatomiques

Pour une molécule polyatomique, la rotation est définie par rapport à 2 ou 3 axes d'inertie principaux, selon que la molécule est linéaire ou non. Ces axes sont obtenus par diagonalisation de la matrice d'inertie I définie comme :

$$I = \begin{bmatrix} \sum_i m_i (y_i^2 + z_i^2) & -\sum_i m_i x_i y_i & -\sum_i m_i x_i z_i \\ -\sum_i m_i x_i y_i & \sum_i m_i (x_i^2 + z_i^2) & -\sum_i m_i y_i z_i \\ -\sum_i m_i x_i z_i & -\sum_i m_i y_i z_i & \sum_i m_i (x_i^2 + y_i^2) \end{bmatrix}$$

Cette matrice est calculée dans un référentiel quelconque puis diagonalisée, ce qui donne accès aux axes d'inertie principaux (vecteurs propres) et aux moments d'inertie par rapport à ces 3 axes : I_A , I_B , et I_C .

Molécules linéaires

Dans le cas des molécules linéaires, on a $I_C = 0$ et $I_A = I_B = I$. Le traitement est identique à celui des molécules diatomiques et on obtient :

$$q_{rot}^{lin}(T) = \frac{2Ik_B T}{\sigma \hbar^2} = \frac{T}{\sigma \theta_{rot}}$$

σ est un facteur de symétrie introduit pour tenir compte de la symétrie de la molécule et corriger le décompte des états si nécessaires comme pour les diatomiques homonucléaires. Il vaut 2 pour les molécules symétriques (CO_2 par exemple), et 1 sinon.

Molécules non linéaires

Dans ce cas, on peut découper la fonction de partition en 3 contributions (une par rotation). On peut définir une température de rotation $\theta_{rot,i} = \frac{\hbar^2}{2I_i k_B}$ pour chacune. Dans l'hypothèse très souvent vérifiée où toutes ces températures sont inférieures à T , on peut démontrer :

$$q_{rot}^{nolin}(T) = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left(\frac{2I_A k_B T}{\hbar^2} \right)^{1/2} \left(\frac{2I_B k_B T}{\hbar^2} \right)^{1/2} \left(\frac{2I_C k_B T}{\hbar^2} \right)^{1/2} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left(\frac{T}{\theta_{rot,A}} \right)^{1/2} \left(\frac{T}{\theta_{rot,B}} \right)^{1/2} \left(\frac{T}{\theta_{rot,C}} \right)^{1/2}$$

σ est encore une fois un facteur de symétrie permettant de corriger le décompte des états de rotation dans le cas de molécules symétriques.

d) Contribution de la rotation à l'énergie interne et à la capacité calorifique

Pour N molécules, la fonction de partition de rotation s'écrit $Q_{rot}(N, T) = q_{rot}(T)^N$, et donc on montre facilement que $U_{rot} = N \overline{\varepsilon_{rot}}$, où $\overline{\varepsilon_{rot}}$ est l'énergie interne pour une particule obtenue à partir de la fonction de partition moléculaire $q_{rot}(T)$. Il est important de noter que le facteur d'indiscernabilité des particules a déjà été comptabilisé avec les translations et n'apparaît donc pas ici. Chaque terme provenant de la rotation autour d'un axe apporte une contribution de $1/2 k_B T$ à l'énergie interne, et on obtient donc :

- pour une molécule linéaire (en particulier diatomique) :

$$U_{rot} = Nk_B T \qquad C_V = Nk_B$$

- pour une molécule polyatomique non linéaire :

$$U_{rot} = 3Nk_B T/2 \qquad C_V = 3Nk_B/2$$

II.6 Fonction de partition de vibration

a) Molécule diatomique

Fonction de partition de vibration

Un microétat de vibration est défini dans l'approximation harmonique par la donnée d'un nombre quantique de vibration n , entier positif ou nul. Les niveaux d'énergie de vibration ne sont pas dégénérés et leur énergie vaut :

$$\varepsilon_{vib}(n) = \left(n + \frac{1}{2} \right) h\nu = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega$$

Où ν (ω) est la fréquence (pulsation) associée à la vibration¹.

¹ Cette fréquence dépend de l'état électronique dans lequel on considère la molécule.

La fonction de partition de vibration s'écrit :

$$q_{vib}(T) = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{(n+1/2)h\nu}{k_B T}} = e^{-\frac{h\nu}{2k_B T}} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{nh\nu}{k_B T}}$$

La somme se calcule directement à l'aide de la formule suivante, valable pour $x < 1$:

$$\sum_{i=0}^{\infty} x^i = 1 + x + x^2 + \dots = \frac{1}{1-x}$$

On obtient donc :

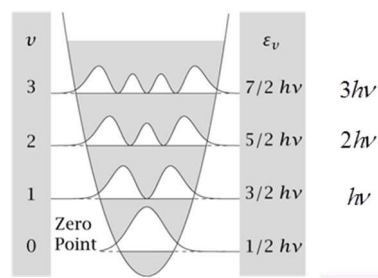
$$q_{vib}(T) = \frac{e^{-\frac{h\nu}{2k_B T}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}} = \frac{e^{-\frac{\theta_{vib}}{2T}}}{1 - e^{-\frac{\theta_{vib}}{T}}}$$

$\theta_{vib} = h\nu/k_B$ est la température caractéristique de vibration, dont l'ordre de grandeur est de quelques 100-1000 K en général.

Choix du zéro de l'énergie

Dans le calcul ci-dessus, le zéro de l'énergie est choisi au fond du puits de potentiel harmonique, et non pas pour le premier état vibrationnel (qui se trouve à une énergie de $h\nu/2$ du fond du puits : c'est l'énergie de point zéro). Si on décidait de prendre comme origine de l'énergie le premier niveau vibrationnel, on aurait :

$$q_{vib}(T) = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{nh\nu}{k_B T}} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}}$$



Traitement classique de la vibration

Cette fois-ci, nous n'avons pas fait de passage à l'intégrale pour calculer la fonction de partition. Ce traitement mathématique ne serait la plupart du temps (quand $\theta_{vib} > T$) pas correct car l'écart énergétique entre deux niveaux successifs est grand devant $k_B T$. Cela correspond au fait que les vibrations moléculaires ne peuvent en général pas être traitées de façon classique aux températures typiquement considérées, comme le montrent les valeurs de θ_{vib} reportées ci-dessous.

Molécule	H_2	CO	HCl	I_2
ν (cm^{-1})	4320	2157	2938	214
θ_{vib} (K)	6245	3103	4227	308

Limite à haute température

Si $T \gg \theta_{vib}$, on peut faire un développement limité des exponentielles dans la fonction de partition :

$$q_{vib}(T) \rightarrow \frac{T}{\theta_{vib}} = \frac{k_B T}{h\nu}$$

C'est le résultat qu'on obtiendrait si on faisait le calcul en passant à une intégrale, c'est-à-dire en traitant la vibration de façon classique.

b) Molécule polyatomique

Dans une molécule polyatomique comportant k atomes, les vibrations internes peuvent être traitées dans le cadre de l'approximation harmonique au travers des modes normaux de vibration, au nombre de $(3k - 6)$ ou $(3k - 5)$ selon que la molécule soit linéaire ou non. Chacun des modes normaux étant indépendants, on obtient (ici dans le cas d'une molécule non linéaire):

$$q_{vib}^{poly}(T) = \prod_{i=1}^{3k-6} \frac{e^{-\frac{h\nu_i}{2k_B T}}}{1 - e^{-\frac{h\nu_i}{k_B T}}}$$

c) Contribution à l'énergie interne et à la capacité calorifique

Pour une diatomique, la contribution de la vibration à U et C_V pour N particules donne :

$$U_{vib} = N \overline{\varepsilon_{vib}} = \frac{N h \nu}{2} + N h \nu \frac{e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}} \quad C_{V,vib} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N,V} = N k_B \left(\frac{h\nu}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\frac{h\nu}{k_B T}}}{\left(e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1 \right)^2}$$

A haute température, lorsque $T \gg \theta_{vib}$, on peut faire un développement limité de l'exponentielle autour de 0 qui donne :

$$U_{vib} \rightarrow \frac{N h \nu}{2} + N k_B T \sim N k_B T \quad C_{V,vib} \rightarrow N k_B$$

II.7 Données thermodynamiques et chimie quantique

Lorsqu'on réalise un calcul de chimie quantique dans lequel on demande le calcul des fréquences de vibration, le programme va retourner, en plus des fréquences de vibration, un listing donnant les grandeurs thermodynamiques du système, dans l'approximation du fluide parfait et de l'approximation harmonique pour les vibrations. On donne en annexe un exemple pour la molécule d'eau dans un calcul réalisé avec le programme Gaussian.

II.8 Energie interne et capacité calorifique d'un gaz parfait diatomique

a) Fonction de partition

Pour une molécule diatomique, la fonction de partition est donnée par :

$$q(V, T) = q_{tr}(V, T) q_{rot}(T) q_{vib}(T) q_{el}(T)$$

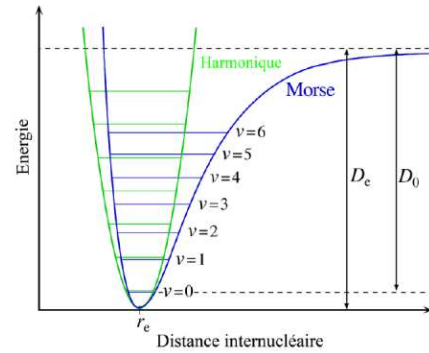
$$q(V, T) = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V \cdot \frac{2 I k_B T}{\sigma \hbar^2} \cdot \frac{e^{-\frac{h\nu}{2k_B T}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}} \cdot g_0 e^{-\frac{\varepsilon_0}{k_B T}}$$

Pour les diatomiques, le zéro de l'énergie est souvent fixé à l'énergie des atomes séparés. Dans ce cas, l'énergie de l'état électronique fondamental de la diatomique est l'énergie de fond du puits qui vaut $-D_e$, ce qui donne :

$$q(V, T) = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V \cdot \frac{2Ik_B T}{\sigma \hbar^2} \cdot \frac{e^{-\frac{h\nu}{2k_B T}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}} \cdot g_0 e^{\frac{D_e}{k_B T}}$$

On peut aussi prendre pour référence pour la vibration le premier niveau de vibration et ainsi :

$$q(V, T) = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V \cdot \frac{2Ik_B T}{\sigma \hbar^2} \cdot \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}} \cdot g_0 e^{\frac{D_0}{k_B T}}$$



$$D_e = D_0 + ZPE = D_0 + \frac{h\nu}{2}$$

b) Energie interne et capacité calorifique

L'énergie interne et la capacité calorifique sont la somme des contributions des différents degrés de liberté :

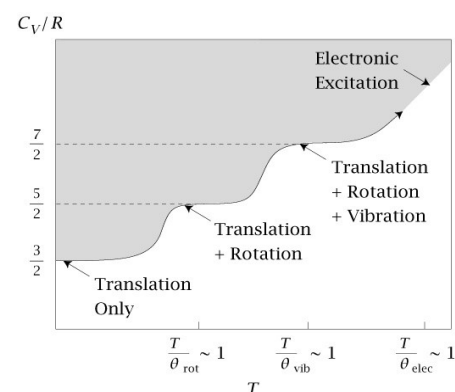
$$U = U_{tr} + U_{rot} + U_{vib} + U_{el} \quad \text{et} \quad C_V = C_{V,tr} + C_{V,rot} + C_{V,vib} + C_{V,el}$$

Pour des températures inférieures à la température de thermalisation d'un degré de liberté, la contribution de celui-ci à l'énergie interne se réduit à une constante et sa contribution à la capacité calorifique est nulle. En considérant le zéro d'énergie égal à l'énergie de point zéro, on obtient donc l'évolution suivante :

Basse température ($T \lesssim 10$ K) :	$U \simeq U_{tr} = \frac{3}{2} N k_B T$
$\theta_{rot} < T < \theta_{vib}$ ($T \simeq 300$ K) :	$U \simeq U_{tr} + U_{rot} = \frac{3}{2} N k_B T + N k_B T = \frac{5}{2} N k_B T$
$T \simeq \theta_{vib}$ ($T \simeq 1500$ K) :	$U \simeq U_{tr} + U_{rot} + U_{vib} = \frac{3}{2} N k_B T + N k_B T + \frac{N h \nu}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1}$
$T \gg \theta_{vib}$ ($T \simeq 8000$ K) :	$U \simeq U_{tr} + U_{rot} + U_{vib} \simeq \frac{3}{2} N k_B T + N k_B T + N k_B T = \frac{7}{2} N k_B T$

Les degrés de liberté sont thermalisés (« dégelés ») l'un après l'autre. La formule couramment utilisée en thermodynamique classique pour les gaz parfaits de molécules diatomiques est celle correspondant aux températures ambiantes où on considère que la vibration n'est pas thermalisée : $U = \frac{5}{2} N k_B T$

Si on trace l'évolution de la capacité calorifique en fonction de la température, on obtient la figure ci-contre. C_V est une fonction « par paliers ». Aux environs de la température de thermalisation d'un degré de liberté, C_V augmente fortement pour atteindre un nouveau palier.



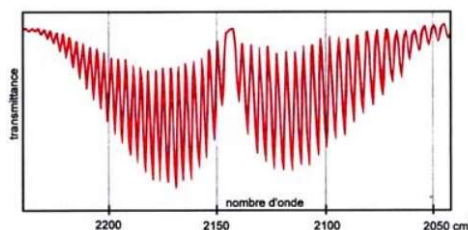
III. Applications

III.1 Forme des spectres de rotation de diatomiques hétéronucléaires

Les spectres de rotation de molécules diatomiques ont une signature bien caractéristique avec deux branches R et P en forme de « cloche », autour de la fréquence de vibration de la molécule.

L'existence de deux branches R et P provient de la règle de sélection $\Delta j = \pm 1$:

- Branche R : $\Delta j = +1$, donc une énergie de transition $\Delta E = h\nu + 2Bj$
- Branche P : $\Delta j = -1$, donc une énergie de transition $\Delta E = h\nu - 2Bj$



Spectre de rotation de CO dans son état électronique fondamental $1\Sigma^+$

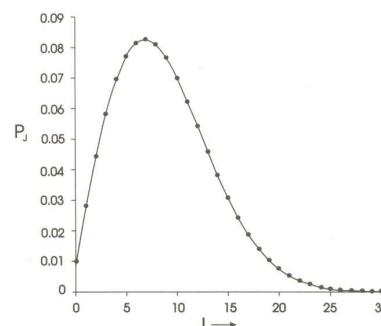
La forme « de cloche » a pour origine le fait que le niveau de rotation le plus peuplé n'est, sauf à ultra-basse température, pas le niveau fondamental correspondant à $j = 0$.¹

En effet, du fait de la dégénérescence des niveaux de rotation, la probabilité du niveau j vaut :

$$P(j) = \frac{(2j + 1)e^{-\frac{Bj(j+1)}{k_B T}}}{q_{rot}(T)}$$

Le niveau de vibration le plus peuplé est celui pour lequel $\frac{dP_j}{dj} = 0$, et correspond à une valeur de j égale à :

$$j_m = \frac{1}{2} \left[\sqrt{\frac{2k_B T}{B}} - 1 \right]$$



Population des niveaux de rotation de CO ($B = 1,9225 \text{ cm}^{-1}$) à 298 K

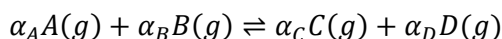
Le maximum d'absorption se trouve donc pour les transitions ($j_m \rightarrow j_m - 1$) et ($j_m \rightarrow j_m + 1$) et non pour la transition $0 \rightarrow 1$.

III.2 Constante d'équilibre chimique en phase gazeuse

La constante d'équilibre d'une réaction chimique est donnée par la loi de Guldberg et Waage (1864), ou loi d'action des masses. Cette constante d'équilibre $K(T)$ ne dépend que de la température. La thermodynamique statistique permet de démontrer cette loi et de calculer la valeur de K à partir des fonctions de partition moléculaires canoniques.

a) Condition d'équilibre pour une réaction chimique

On considère la réaction chimique suivante se déroulant à température et volume constant :



¹ Le microétat le plus bas en énergie reste le microétat le plus probable, et donc le plus peuplé. Mais on parle ici de niveau d'énergie. La dégénérescence du niveau d'énergie entre donc en compte dans le calcul.

Compte tenu des paramètres T et V fixés, la condition d'équilibre chimique s'écrit :

$$dF = 0 = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dN_i = 0$$

En introduisant l'avancement de la réaction $\xi = (N_i - N_i^0)/\nu_i$ (où $\nu_i = \pm\alpha_i$ est le coefficient stœchiométrique algébrique), cette condition se réécrit :

$$\left(\sum_i \mu_i \nu_i \right) d\xi = 0$$

On aboutit à la condition d'équilibre suivante (qui est valable aussi dans d'autres ensembles statistiques) :

$$\sum_i \mu_i \nu_i = 0$$

Dans l'exemple considéré ici, on a à l'équilibre :

$$-\alpha_A \mu_A - \alpha_B \mu_B + \alpha_C \mu_C + \alpha_D \mu_D = 0$$

b) Expression de la constante d'équilibre

Dans l'approximation de Maxwell-Boltzmann, **en supposant qu'il n'y a pas d'interaction entre les molécules**, la fonction de partition canonique du système s'écrit :

$$Q(N_A, N_B, N_C, N_D, V, T) = \frac{q_A(V, T)^{N_A}}{N_A!} \frac{q_B(V, T)^{N_B}}{N_B!} \frac{q_C(V, T)^{N_C}}{N_C!} \frac{q_D(V, T)^{N_D}}{N_D!}$$

Le potentiel chimique de l'espèce i vaut alors (en utilisant la formule de Stirling) :

$$\mu_i = -k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N_i} \right)_{V, T, N_j \neq N_i} = -k_B T \ln \frac{q_i(V, T)}{N_i}$$

En introduisant cette expression dans la condition d'équilibre, on obtient :

$$-k_B T \left(-\alpha_A \ln \frac{q_A(V, T)}{N_A} - \alpha_B \ln \frac{q_B(V, T)}{N_B} + \alpha_C \ln \frac{q_C(V, T)}{N_C} + \alpha_D \ln \frac{q_D(V, T)}{N_D} \right) = 0$$

Qui devient :

$$\ln \left(\frac{q_C(V, T)^{\alpha_C} q_D(V, T)^{\alpha_D}}{q_A(V, T)^{\alpha_A} q_B(V, T)^{\alpha_B}} \times \frac{N_A^{\alpha_A} N_B^{\alpha_B}}{N_C^{\alpha_C} N_D^{\alpha_D}} \right) = 0$$

Le terme entre parenthèses vaut donc 1, ce qui donne après réarrangement :

$$\frac{q_C(V, T)^{\alpha_C} q_D(V, T)^{\alpha_D}}{q_A(V, T)^{\alpha_A} q_B(V, T)^{\alpha_B}} = \frac{N_C^{\alpha_C} N_D^{\alpha_D}}{N_A^{\alpha_A} N_B^{\alpha_B}}$$

On peut définir la constante d'équilibre en fonction des concentrations $C_i = N_i/V$:

$$K_C = \frac{C_C^{\alpha_C} C_D^{\alpha_D}}{C_A^{\alpha_A} C_B^{\alpha_B}} = \frac{\left(\frac{q_C(V, T)}{V} \right)^{\alpha_C} \left(\frac{q_D(V, T)}{V} \right)^{\alpha_D}}{\left(\frac{q_A(V, T)}{V} \right)^{\alpha_A} \left(\frac{q_B(V, T)}{V} \right)^{\alpha_B}}$$

On sait que pour un gaz, la fonction de partition est proportionnelle à V (du fait de la translation). Chaque terme $q_i(V, T)/V$ est donc indépendant du volume et ne dépend que de la température, ce qui montre que **la constante d'équilibre ne dépend elle aussi que de T** .

En phase gazeuse, on choisit souvent par convention de définir la constante d'équilibre à partir des pressions partielles p_i . Celles-ci sont reliées aux concentrations C_i par la loi des gaz parfaits :

$$p_i = \frac{N_i k_B T}{V} = C_i k_B T$$

La constante exprimée en fonction des pressions partielles ne dépend donc elle aussi que de la température :

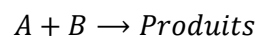
$$K_p(T) = \frac{p_C^{\alpha_C} p_D^{\alpha_D}}{p_A^{\alpha_A} p_B^{\alpha_B}} = (k_B T)^{\alpha_C + \alpha_D - \alpha_A - \alpha_B} K_C(T)$$

Remarques :

- Lors du calcul des fonctions de partition moléculaires, il faut faire très attention au zéro d'énergie qui doit être le même pour chacune des molécules !
- Les constantes définies ci-dessus sont dimensionnées. Pour les adimensionner, il suffit de diviser les concentrations (pressions) par la concentration (pression) standard.

III.3 Constante de vitesse de réaction – théorie de l'état de transition

Les fonctions de partition peuvent aussi être utilisées pour calculer des constantes de vitesse dans le cadre de la théorie de l'état de transition. Cette théorie est développée dans le cours de Cinétique et seul le résultat est donné ici pour une réaction bimoléculaire :



La constante de vitesse est donnée par :

$$k^{TST} = \frac{k_B T}{h} \frac{q_{\ddagger}(V, T)}{q_A(V, T) q_B(V, T)} e^{-\frac{\Delta E_0}{k_B T}}$$

Dans cette expression $q_A(V, T)$, $q_B(V, T)$, et $q_{\ddagger}(V, T)$ sont les fonctions de partition canoniques de A , B , et de l'état de transition T^{\ddagger} , avec comme origine de l'énergie électronique l'énergie des atomes séparés. Dans la fonction de partition $q_{\ddagger}(V, T)$, il n'y a pas de contribution de la part de la vibration de fréquence imaginaire (qui définit l'état de transition T^{\ddagger}). ΔE_0 est la différence d'énergie entre l'énergie de T^{\ddagger} et les énergies électroniques des molécules à l'état fondamental :

$$\Delta E_0 = E_0(T^{\ddagger}) - E_0(A) - E_0(B)$$

Conclusion

L'approximation du fluide parfait permet de traiter des systèmes de N particules de façon simple et analytique. Elle est assez bien vérifiée en phase gazeuse où les interactions entre particules sont faibles. On peut l'utiliser pour déterminer des fonctions de partition moléculaires qui trouvent des applications directes en spectroscopie, ou pour l'étude de la réactivité (aspects cinétiques et thermodynamiques) des espèces en phase gazeuse.

En phase condensée, on imagine aisément que l'approximation des particules indépendantes est peu réaliste. Pourtant elle peut être utilisée dans le cadre de modèles où l'interaction entre les particules est considérée de façon moyenne, permettant de se ramener à un hamiltonien décomposable en hamiltoniens particuliers. On en verra un exemple dans le cours dans le cadre de l'étude d'un fluide de van der Waals. Si de telles approches sont mises en échec, comme dans l'étude de fluides complexes, d'autres approches peuvent être utilisées (méthodes perturbatives et/ou approches numériques).

Annexe : données de thermochimie extraites du fichier log du programme Gaussian pour une molécule d'eau

```

-----
- Thermochemistry -
-----
Temperature 298.150 Kelvin. Pressure 1.00000 Atm.
Atom 1 has atomic number 1 and mass 1.00783
Atom 2 has atomic number 8 and mass 15.99491
Atom 3 has atomic number 1 and mass 1.00783
Molecular mass: 18.01056 amu.
Principal axes and moments of inertia in atomic units:
      Eigenvalues --      1      2      3
      X      1.00000  0.00000  0.00000
      Y      0.00000  1.00000  0.00000
      Z      0.00000  0.00000  1.00000
This molecule is an asymmetric top.
Rotational symmetry number 1.
Rotational temperatures (Kelvin)      38.13174      20.87731      13.49095
Rotational constants (GHZ):      794.53750      435.01305      281.10612
Zero-point vibrational energy      56104.5 (Joules/Mol)
      13.40930 (Kcal/Mol)
Vibrational temperatures:      2395.87      5468.52      5631.24
(Kelvin)

Zero-point correction=      0.021369
(Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=      0.024204
Thermal correction to Enthalpy=      0.025148
Thermal correction to Gibbs Free Energy=      0.003058
Sum of electronic and zero-point Energies=      -76.398368
Sum of electronic and thermal Energies=      -76.395533
Sum of electronic and thermal Enthalpies=      -76.394588
Sum of electronic and thermal Free Energies=      -76.416679

      E (Thermal)      CV      S
      KCal/Mol      Cal/Mol-Kelvin      Cal/Mol-Kelvin
Total      15.188      6.003      46.493
Electronic      0.000      0.000      0.000
Translational      0.889      2.981      34.608
Rotational      0.889      2.981      11.879
Vibrational      13.411      0.042      0.006

      Q      Log10(Q)      Ln(Q)
Total Bot      0.392225D-01      -1.406465      -3.238505
Total V=0      0.264614D+09      8.422612      19.393781
Vib (Bot)      0.148274D-09      -9.828936      -22.631962
Vib (V=0)      0.100032D+01      0.000141      0.000324
Electronic      0.100000D+01      0.000000      0.000000
Translational      0.300432D+07      6.477746      14.915562
Rotational      0.880492D+02      1.944725      4.477896

```


Partie 5 : Fluctuations et équivalence des ensembles

Introduction

L'hypothèse initiale de la thermodynamique statistique est que les grandeurs thermodynamiques peuvent être assimilées aux moyennes d'ensemble :

$$X = \bar{X} = \sum_m \mathcal{P}_m X_m$$

Théoriquement, la somme est réalisée sur l'ensemble des microétats possibles. Expérimentalement, l'observation du système se fait sur un temps donné, ce qui signifie que la moyenne statistique se fait sur un sous-ensemble des microétats possibles. Pour une mesure réalisée à deux instants différents, ce sous-ensemble sera différent et la valeur mesurée pour X sera différente également. X est donc en toute rigueur une grandeur qui fluctue. Nous verrons dans ce chapitre comment caractériser cette fluctuation et dans quelles conditions on peut la négliger. Ceci nous permettra d'aboutir à ce qu'on appelle l'équivalence des ensembles statistiques à la limite thermodynamique.

I. Fluctuations dans les ensembles

I.1 Caractérisation des fluctuations

La valeur moyenne \bar{X} peut être vue comme la valeur moyenne qu'on obtiendrait en faisant un nombre infini de mesures de X . Une façon de caractériser les fluctuations de la grandeur X est de connaître la variance σ_X^2 (ou l'écart-type σ_X) définie comme :

$$\sigma_X^2 = \overline{(X - \bar{X})^2} = \overline{X^2} - (\bar{X})^2$$

Si la distribution des valeurs de X est gaussienne, la donnée de \bar{X} et de σ_X^2 définit complètement cette distribution :

$$\mathcal{G}(X) = \frac{1}{\sigma_X \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(X - \bar{X})^2}{2\sigma_X^2}}$$

I.2 Fluctuation de l'énergie dans l'ensemble canonique

Dans l'ensemble canonique (N, V, T) , la moyenne de l'énergie (l'énergie interne) est définie comme :

$$\bar{\varepsilon} = U = \sum_m \mathcal{P}_m \varepsilon_m = \frac{1}{Q(N, V, T)} \sum_m \varepsilon_m e^{-\frac{\varepsilon_m}{k_B T}}$$

La capacité calorifique à volume constant s'écrit donc :

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, N} = \frac{1}{Q(N, V, T)} \sum_m \varepsilon_m \left(\frac{\varepsilon_m}{k_B T^2} e^{-\frac{\varepsilon_m}{k_B T}} \right) - \frac{\left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_{V, N}}{Q(N, V, T)^2} \sum_m \varepsilon_m e^{-\frac{\varepsilon_m}{k_B T}}$$

La dérivée de la fonction de partition Q par rapport à la température vaut :

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_{V, N} = \left(\frac{\partial}{\partial T} \sum_m e^{-\frac{\varepsilon_m}{k_B T}} \right)_{V, N} = \sum_m \frac{\varepsilon_m}{k_B T^2} e^{-\frac{\varepsilon_m}{k_B T}}$$

Ce qui permet de réécrire :

$$C_V = \frac{1}{k_B T^2} \left(\frac{1}{Q(N, V, T)} \sum_m \varepsilon_m^2 e^{-\frac{\varepsilon_m}{k_B T}} \right) - \frac{1}{k_B T^2} \left(\frac{1}{Q(N, V, T)} \sum_m \varepsilon_m e^{-\frac{\varepsilon_m}{k_B T}} \right)^2$$

Dans le premier terme on reconnaît la définition de $\overline{\varepsilon_m^2}$, et dans le **second** $(\overline{\varepsilon_m})^2$:

$$C_V = \frac{\overline{\varepsilon_m^2} - (\overline{\varepsilon_m})^2}{k_B T^2} = \frac{\sigma_\varepsilon^2}{k_B T^2}$$

Les fluctuations de l'énergie dans l'ensemble canonique sont donc proportionnelles à la capacité calorifique :

$$\sigma_\varepsilon^2 = k_B T^2 C_V$$

Ce résultat amène deux commentaires :

- σ_ε^2 étant par définition une grandeur positive (tout comme la température), la capacité calorifique C_V est forcément une grandeur positive pour un système à l'équilibre. C'est une des conditions de stabilité de l'équilibre pour un système thermodynamique.
- La capacité calorifique caractérise la réponse du système à une variation de température (qui conduit à une variation de l'énergie interne du système). La formule montre donc que la **réponse** du système à une **perturbation** de température peut être décrite par l'étude des **fluctuations** de l'énergie interne **à l'équilibre**. Cette relation fait partie des relations de **fluctuation-dissipation** qui permettent d'étudier des systèmes hors-équilibre dans le cadre de la thermodynamique des processus irréversibles, en s'appuyant sur des grandeurs définies à l'équilibre.

1.3 Généralisation aux autres ensembles

On peut généraliser la démonstration faite ci-dessus dans les autres ensembles statistiques et trouver des relations de fluctuation-dissipation qui relient des coefficients calorimétriques et thermoélastiques aux fluctuations des grandeurs fluctuantes.

Les fluctuations d'une grandeur mécanique (énergie, volume, nombre de particules) sont proportionnelles à la dérivée de la grandeur thermodynamique associée par rapport à sa variable conjuguée.

Ensemble statistique	Grandeur fluctuante et variable thermodynamique associée	Variable conjuguée	Coefficient calorimétrique ou thermoélastique	Relation de fluctuation-dissipation
(N, V, T)	Energie ε_m / U	T	$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N, V}$	$\sigma_\varepsilon^2 = k_B T^2 C_V$
(N, p, T)	Volume V_m / V	p	$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{N, T}$	$\sigma_V^2 = k_B T V \kappa$
(μ, V, T)	Nombre de particules N_m / N	μ	$\left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{V, T}$	$\sigma_N^2 = k_B T \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{V, T}$

II. La limite thermodynamique et l'équivalence des ensembles statistiques

II.1 Les fluctuations à la limite thermodynamique

Nous avons montré que dans l'ensemble canonique les fluctuations de l'énergie sont reliées à la capacité calorifique :

$$\sigma_\varepsilon^2 = k_B T^2 C_V$$

La dispersion relative de l'énergie autour de la valeur moyenne $\overline{\varepsilon_m} = U$ vaut donc :

$$\frac{\sigma_\varepsilon}{\overline{\varepsilon}} = \frac{\sqrt{k_B T^2 C_V}}{U}$$

Dans l'exemple du gaz parfait monoatomique pour lequel $U = \frac{3}{2} N k_B T$ et $C_V = \frac{3}{2} N k_B$:

$$\frac{\sigma_\varepsilon}{\overline{\varepsilon}} = \frac{\sqrt{k_B T^2 \frac{3}{2} N k_B}}{\frac{3}{2} N k_B T} = \sqrt{\frac{2}{3N}} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}$$

Les fluctuations relatives de l'énergie vont donc diminuer à mesure que le nombre de particules augmente, jusqu'à tendre vers 0 à la **limite thermodynamique** $N \rightarrow \infty$:

$$\frac{\sigma_\varepsilon}{\overline{\varepsilon}} \propto \frac{1}{\sqrt{N}} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} 0$$

En d'autres termes, on peut considérer que si N est très grand, l'énergie du système sera « toujours » égale à sa valeur moyenne $\overline{\varepsilon}$, c'est-à-dire que les autres microétats ont des probabilités négligeables.

Cette illustration ne constitue pas une démonstration générale, mais on peut en réalité généraliser le résultat à d'autres systèmes et dans d'autres ensembles :

A la limite thermodynamique ($N \rightarrow \infty$), les fluctuations deviennent négligeables. On peut considérer que les variables fluctuantes dans un ensemble thermodynamique sont fixées à leur valeur moyenne.

II.2 Equivalence des ensembles statistiques

On considère l'ensemble canonique (N, V, T) . La fonction de partition peut s'écrire :

$$Q(N, V, T) = \sum_{\varepsilon} g(\varepsilon) e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}}$$

Si on se place à la limite thermodynamique, on peut considérer que les microétats ont en pratique tous la même énergie $\overline{\varepsilon}$, ce qui revient à dire qu'on peut approcher la fonction de partition en ne conservant que le terme de la somme pour lequel $\varepsilon = \overline{\varepsilon}$:

$$Q(N, V, T) \simeq g(\overline{\varepsilon}) e^{-\frac{\overline{\varepsilon}}{k_B T}}$$

L'entropie peut alors s'écrire :

$$S = k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N, V} + k_B \ln Q = k_B \ln g(\overline{\varepsilon}) = k_B \ln \Omega(N, V, \overline{\varepsilon})$$

On reconnaît la formule de Boltzmann obtenue rigoureusement dans l'ensemble microcanonique, pour une énergie égale à $\overline{\varepsilon}$.

On peut montrer de la même façon que les valeurs obtenues pour p et μ correspondent à leur définition dans l'ensemble microcanonique. On peut également effectuer le même genre de raisonnement pour montrer l'équivalence avec l'ensemble grand-canonique.

Ceci illustre qu'à la limite des grands nombres de particules, les valeurs des variables thermodynamiques ne dépendent pas de l'ensemble statistique utilisé. On dit que **les ensembles statistiques sont équivalents à la limite thermodynamique**.

Lors de la résolution d'un problème, le choix de l'ensemble statistique pourra donc être fait en fonction de critères de praticité, plutôt que de « coller » à la situation expérimentale. Attention toutefois :

- Il faut être à la limite thermodynamique
- Il faut bien sûr qu'il y ait une correspondance entre les paramètres extérieurs d'un ensemble et les valeurs d'équilibre de la variable fluctuante équivalente dans l'autre ensemble. Par exemple, l'ensemble canonique est équivalent à l'ensemble microcanonique si la température de l'ensemble canonique a pour valeur celle obtenue comme résultat dans le traitement microcanonique (ou inversement que l'énergie fixée pour l'étude microcanonique corresponde à l'énergie moyenne obtenue lors du traitement dans l'ensemble canonique).
- L'équivalence des ensembles ne s'applique que sur les valeurs moyennes et pas sur les fluctuations ! On pourra donc par exemple comparer des énergies internes, mais pas des capacités calorifiques.

III. Illustration de l'équivalence des ensembles statistiques

III.1 Modèle de cristal paramagnétique soumis à un champ magnétique

On considère un solide cristallin composé de N atomes de spin $1/2$ portant chacun un moment magnétique $\vec{m}_i = \gamma \vec{S}_i$, où γ est le facteur gyromagnétique. La projection de \vec{m}_i sur l'axe z ne peut prendre que deux valeurs $m_{i,z} = \pm \gamma \hbar / 2$. Le moment magnétique total du solide vaut $\vec{\mathcal{M}} = \sum_{i=1}^N \vec{m}_i$.

On suppose que les moments de spin n'interagissent pas entre eux. En présence d'un champ magnétique $\vec{B} = B \vec{u}_z$ orienté selon l'axe z , l'énergie vaut :

$$E = -\vec{\mathcal{M}} \cdot \vec{B} = -\overline{\mathcal{M}}_z \cdot B = -\left(\sum_{i=1}^N m_{i,z} \right) B$$

On ajoute que le travail échangé δW_B en présence d'un champ magnétique orienté selon l'axe z vaut $\delta W_B = -\vec{\mathcal{M}} \cdot d\vec{B} = -\overline{\mathcal{M}}_z \cdot dB$, de sorte que la différentielle de l'énergie interne s'écrit :

$$dU = TdS - pdV + \mu dN - \overline{\mathcal{M}}_z \cdot dB$$

L'objectif est de déterminer la valeur moyenne $\overline{\mathcal{M}}_z$ du moment magnétique.

III.2 Etude dans l'ensemble canonique

On se place dans un premier temps dans l'ensemble canonique $(N, T, B)^1$. En fonction de son état de spin, un atome peut avoir une énergie :

$$\varepsilon = \pm \gamma B \hbar / 2 = \pm mB$$

¹ Il n'y a pas réellement de notion de volume dans ce modèle. En revanche, le champ magnétique B est un paramètre extérieur au même titre que T ou N .

La fonction de partition d'un atome vaut donc :

$$q(T, B) = e^{-\frac{mB}{k_B T}} + e^{\frac{mB}{k_B T}}$$

Le système étant cristallin, les atomes sont discernables et la fonction de partition totale vaut :

$$Q(N, T, B) = q(T, B)^N = \left(e^{-\frac{mB}{k_B T}} + e^{\frac{mB}{k_B T}} \right)^N = \left[2 \cosh \left(\frac{mB}{k_B T} \right) \right]^N$$

Le potentiel thermodynamique de cet ensemble est l'énergie libre F , dont la différentielle s'écrit :

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN - \overline{\mathcal{M}}_z dB$$

Le moment magnétique moyen est donc donné par :

$$\overline{\mathcal{M}}_z = - \left(\frac{\partial F}{\partial B} \right)_{N, T} = k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial B} \right)_{N, T}$$

On obtient après calcul :

$$\overline{\mathcal{M}}_z = Nm \tanh \left(\frac{mB}{k_B T} \right) = Nm \frac{e^{\frac{mB}{k_B T}} - e^{-\frac{mB}{k_B T}}}{e^{\frac{mB}{k_B T}} + e^{-\frac{mB}{k_B T}}}$$

L'évolution de l'aimantation $\overline{\mathcal{M}}_z$ en fonction du rapport B/T est tracée ci-contre (en unités arbitraires).

- A basse température ou haut champ magnétique :

$$mB \gg k_B T \Rightarrow e^{-\frac{mB}{k_B T}} \rightarrow 0 \Rightarrow \mathcal{M}_z \rightarrow Nm$$

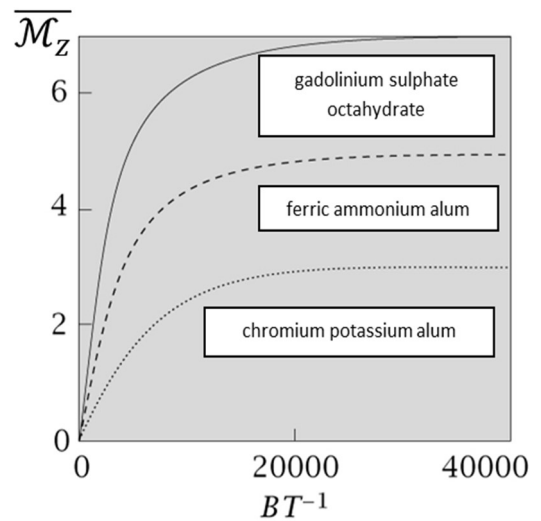
Tous les moments magnétiques s'alignent avec \vec{B} et le système est dans son état d'énergie la plus basse.

- A haute température ou champ magnétique faible :

$$mB \ll k_B T \Rightarrow e^{\pm \frac{mB}{k_B T}} \simeq 1 \pm \frac{mB}{k_B T}$$

On obtient alors la loi de Curie, montrant que l'aimantation est proportionnelle à B/T :

$$\mathcal{M}_z \rightarrow \frac{Nm^2 B}{k_B T}$$



III.3 Etude dans l'ensemble microcanonique

Pour traiter le même problème dans l'ensemble microcanonique, on suppose maintenant que l'énergie est fixée à une valeur E . Il nous faut déterminer la dégénérescence $\Omega(N, E, B)$ qui joue le rôle de fonction de partition dans l'ensemble microcanonique, c'est-à-dire le nombre de microétats accessibles.

Un microétat est défini par l'orientation du moment magnétique porté par chacun des atomes. Si on note N^+ le nombre d'atomes portant un moment ($m \vec{u}_z$) et N^- le nombre d'atomes portant un moment ($-m \vec{u}_z$), le nombre de microétats correspond au nombre de façons de choisir N^+ atomes parmi N :

$$\Omega(N, E, B) = \binom{N}{N^+} = \frac{N!}{N^+! (N - N^+)!} = \frac{N!}{N^+! N^-!}$$

La dernière égalité provient du fait que N^+ et N^- sont reliés par $N^+ + N^- = N$.

Pour exprimer $\Omega(N, E, B)$ en fonction des paramètres du problème, on note que l'énergie peut s'écrire :

$$E = N^+(-mB) + N^-(mB) = (N^- - N^+) mB$$

En couplant avec la relation $N^+ + N^- = N$, on obtient :

$$\begin{cases} N^+ = \frac{1}{2} \left(N - \frac{E}{mB} \right) \\ N^- = \frac{1}{2} \left(N + \frac{E}{mB} \right) \end{cases}$$

Dans l'ensemble microcanonique, le potentiel thermodynamique est l'entropie dont l'expression est donnée par la formule de Boltzmann :

$$S = k_B \ln \Omega(N, E, B) = k_B [\ln N! - \ln N^+! - \ln N^-!]$$

En utilisant la formule de Stirling, en notant que $N = N^+ + N^-$, et en remplaçant N^+ et N^- par leurs expressions en fonction de E et B , on obtient :

$$S = k_B \left[N \ln N - \left(\frac{N + E/mB}{2} \right) \ln \left(\frac{N + E/mB}{2} \right) - \left(\frac{N - E/mB}{2} \right) \ln \left(\frac{N - E/mB}{2} \right) \right]$$

La différentielle de S s'obtient à partir de celle de U :

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN + \frac{\overline{\mathcal{M}}_z}{T} dB$$

On obtient donc l'aimantation par la formule :

$$\frac{\overline{\mathcal{M}}_z}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial B} \right)_{E, N} = k_B \left[\frac{E}{2mB^2} \ln \left(\frac{N + E/mB}{2} \right) + \frac{E}{2mB^2} - \frac{E}{2mB^2} \ln \left(\frac{N - E/mB}{2} \right) - \frac{E}{2mB^2} \right]$$

Ce qui donne :

$$\overline{\mathcal{M}}_z = \frac{k_B T E}{2mB^2} \ln \left(\frac{N + E/mB}{N - E/mB} \right)$$

Afin de comparer ce résultat avec celui obtenu dans l'ensemble canonique, il faut remplacer E par son expression en fonction de l'aimantation $\overline{\mathcal{M}}_z$: $E = -\overline{\mathcal{M}}_z \cdot B$

$$1 = -\frac{k_B T}{2mB} \ln \left(\frac{N - \frac{\overline{\mathcal{M}}_z}{m}}{N + \frac{\overline{\mathcal{M}}_z}{m}} \right) \quad \text{soit} \quad \ln \left(\frac{N - \frac{\overline{\mathcal{M}}_z}{m}}{N + \frac{\overline{\mathcal{M}}_z}{m}} \right) = -\frac{2mB}{k_B T}$$

En passant à l'exponentielle puis en regroupant tous les termes en $\overline{\mathcal{M}}_z$, on obtient :

$$\overline{\mathcal{M}}_z = N m \frac{1 - e^{-\frac{2mB}{k_B T}}}{e^{-\frac{2mB}{k_B T}} + 1}$$

En factorisant le numérateur et le dénominateur par $e^{-mB/k_B T}$, on fait apparaître :

$$\overline{\mathcal{M}}_z = N m \frac{e^{mB/k_B T} - e^{-mB/k_B T}}{e^{-mB/k_B T} + e^{mB/k_B T}} = N m \tanh \left(\frac{mB}{k_B T} \right)$$

On a donc retrouvé (avec un peu plus de travail) le résultat obtenu dans l'ensemble canonique. On peut néanmoins remarquer que nous n'avons fait aucune hypothèse dans le traitement dans l'ensemble canonique, alors que dans l'ensemble microcanonique, nous avons eu recours à la formule de Stirling, faisant

ainsi l'hypothèse que le nombre d'atomes est très grand, c'est-à-dire qu'on s'est placé à la limite thermodynamique.

Conclusion

Cette partie a permis de comprendre pourquoi dans un système macroscopique les variables thermodynamiques ont une valeur bien définie, même si elles ne sont pas imposées par l'extérieur, en raison des fluctuations qui deviennent négligeables à la limite thermodynamique. Cette condition ouvre la possibilité d'étudier un système dans un ensemble statistique ne correspondant pas forcément aux conditions expérimentales si le traitement mathématique en est facilité.

Partie 6 : Thermodynamique statistique classique

Introduction

Jusqu'à présent, nous avons développé le formalisme de la thermodynamique statistique pour des systèmes dont les microétats sont discrets, définis par un jeu de nombres quantiques. La mécanique quantique est bien adaptée dans le cadre de l'approximation du fluide parfait. Lorsque le rôle des forces intermoléculaires devient important, le traitement devient plus complexe (bien que théoriquement envisageable). Dans ces conditions, il est souvent plus judicieux d'utiliser le formalisme de la mécanique classique pour décrire le système. Nous verrons dans ce chapitre « l'adaptation » de la thermodynamique statistique au formalisme de la mécanique classique et dans quelles conditions il est applicable. Nous nous limiterons à l'ensemble canonique, mais le formalisme peut être « traduit » pour n'importe quel ensemble statistique.

I. Fonction de partition canonique classique

1.1 Description classique – espace des phases

a) Espace des phases

En thermodynamique statistique classique, on utilise le formalisme hamiltonien pour décrire un système¹. Un microétat du système est repéré par la donnée des coordonnées généralisées $\vec{q} = \{q_i\}$ et des impulsions (ou moments conjugués) associées $\vec{p} = \{p_i\}$ de toutes les particules qui le composent. Si s est le nombre de coordonnées, il faut donc donner la valeur de $2s$ variables pour décrire entièrement un microétat du système. On appelle **espace des phases** l'ensemble des coordonnées et impulsions possibles. Un microétat du système représente un point dans l'espace des phases.

L'énergie du microétat est donnée par l'Hamiltonien classique $\mathcal{H}(\vec{q}, \vec{p})$:

$$\mathcal{H}(\vec{q}, \vec{p}) = \mathcal{K}(\vec{q}, \vec{p}) + \mathcal{V}(\vec{q})$$

\mathcal{K} est l'hamiltonien cinétique qui dépend *a priori* des impulsions et des coordonnées. \mathcal{V} est l'hamiltonien potentiel qui ne dépend que des coordonnées. Dans le cas d'un système de N particules repérées par leurs coordonnées cartésiennes, \mathcal{K} ne dépend plus que des impulsions et on a :

$$\mathcal{H}(\vec{q}, \vec{p}) = \mathcal{K}(\vec{p}) + \mathcal{V}(\vec{q}) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m_i} + \mathcal{V}(\vec{q}) = \sum_{i=1}^N \frac{p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2}{2m_i} + \mathcal{V}(\vec{q})$$

b) Validité de l'approche classique

Par définition, un système peut être décrit à l'aide de la mécanique classique lorsqu'on peut négliger les effets quantiques. En pratique, on peut énoncer le domaine de validité par deux critères :

- Lorsqu'on étudie un fluide moléculaire, on considère qu'on peut négliger les effets quantiques si on peut localiser les molécules. On retrouve la condition de haute-dilution de Maxwell-Boltzmann :

$$\Lambda^3 \ll \frac{V}{N}$$

¹ Une brève description des mécaniques newtonienne, lagrangienne, et hamiltonienne est donnée en annexe de ce chapitre.

- On peut aussi considérer qu'on peut négliger les effets quantiques quand l'énergie peut être considérée comme une grandeur continue. C'est donc le cas à « haute température »¹, quand l'écart d'énergie $\Delta\varepsilon$ entre deux niveaux successifs est négligeable devant $k_B T$:

$$\Delta\varepsilon \ll k_B T$$

1.2 Fonction de partition canonique classique

On va construire la fonction de partition canonique classique par analogie avec la formulation quantique, dans le cas où les particules sont *discernables* :

- La **somme** sur les microétats est remplacée par une **intégrale sur l'espace des phases**, c'est-à-dire sur l'ensemble des coordonnées et impulsions $\{q_i, p_i\}$ accessibles au système
- L'énergie est remplacée par l'Hamiltonien du système $\mathcal{H}(\{q_i, p_i\})$

$$Q(N, V, T) = \sum_m \exp\left(-\frac{\varepsilon_m}{k_B T}\right) \Leftrightarrow Q_{cl}(N, V, T) = A \iiint \exp\left(-\frac{\mathcal{H}(\{q_i, p_i\})}{k_B T}\right) \prod_{i=1}^s dq_i dp_i$$

Dans l'expression classique, on a fait apparaître une constante multiplicative A de façon à adimensionner la fonction de partition classique $Q_{cl}(N, V, T)$, qui sinon aurait la dimension de $(\prod_{i=1}^s dq_i dp_i)$. La valeur de cette constante est choisie de façon à retrouver les résultats obtenus dans le cadre de la mécanique quantique. On pose pour cela $A = h^s$, où s est le nombre de coordonnées définissant le système².

On obtient ainsi l'expression de la fonction de partition classique pour des particules **discernables** :

$$Q_{cl}(N, V, T) = \frac{1}{h^s} \iiint \exp\left(-\frac{\mathcal{H}(\{q_i, p_i\})}{k_B T}\right) \prod_{i=1}^s dq_i dp_i$$

Dans le cas où les particules sont **identiques et indiscernables**, il faut corriger cette formule par les permutations entre chaque particule et on obtient :

$$Q_{cl}(N, V, T) = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^s} \iiint \exp\left(-\frac{\mathcal{H}(\{q_i, p_i\})}{k_B T}\right) \prod_{i=1}^s dq_i dp_i$$

Les résultats obtenus précédemment dans le cas de systèmes de particules indépendantes peuvent être également transposés dans le formalisme classique. Si l'hamiltonien classique peut s'écrire comme une somme d'hamiltoniens particulières :

$$\mathcal{H} = \sum_{k=1}^N \mathcal{h}_k$$

Où les \mathcal{h}_k sont des hamiltoniens particulières ne dépendant que des coordonnées et impulsions de la particule k . On peut alors définir une fonction de partition particulière (moléculaire) pour la particule k :

$$q_{k,cl}(V, T) = \frac{1}{h^s} \iiint \exp\left(-\frac{\mathcal{h}_k(\{q_j, p_j\})}{k_B T}\right) \prod_{j=1}^s dq_j dp_j$$

Dans cette formule, s est le nombre de coordonnées q_j nécessaires pour décrire une particule.

¹ La condition « haute température » peut correspondre à des températures relativement faibles en pratique. Tout dépend de l'écart relatif entre deux niveaux d'énergie successifs.

² Pour retrouver l'expression de A , on peut se rappeler que chaque couple q_i/p_i est relié en mécanique quantique par le principe d'incertitude de Heisenberg : $dp_i dq_i \geq \hbar$. Le produit $\prod_{i=1}^s dq_i dp_i$ a donc la dimension de h^s .

Si toutes les particules sont identiques, la fonction de partition totale est obtenue selon :

$$Q_{cl}(N, V, T) = q_{cl}(V, T)^N \quad \text{pour des particules *discernables*}$$

$$Q_{cl}(N, V, T) = \frac{q_{cl}(V, T)^N}{N!} \quad \text{pour des particules *indiscernables*}$$

1.3 Probabilité d'un microétat et densité de probabilité

Pour un système caractérisé par des microétats discrets, la probabilité d'un microétat m est donnée par :

$$\mathcal{P}_m = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_m}{k_B T}}}{Q(N, V, T)}$$

Pour un système décrit par la mécanique classique, la probabilité d'un microétat spécifique (\vec{q}, \vec{p}) est donnée de façon similaire par :

$$\mathcal{P}(\vec{q}, \vec{p}) \prod_{i=1}^s dq_i dp_i = \frac{\frac{1}{N!} \frac{1}{h^s} \exp\left(-\frac{\mathcal{H}(\vec{q}, \vec{p})}{k_B T}\right) d\vec{q} d\vec{p}}{Q_{cl}(N, V, T)} = \frac{\exp\left(-\frac{\mathcal{H}(\vec{q}, \vec{p})}{k_B T}\right) d\vec{q} d\vec{p}}{\iiint \exp\left(-\frac{\mathcal{H}(\vec{q}, \vec{p})}{k_B T}\right) d\vec{q} d\vec{p}}$$

Le facteur $\frac{1}{N!}$ n'apparaît que dans le cas où les particules sont indiscernables, mais se simplifie de toutes façons dans la dernière égalité.

$\mathcal{P}(\vec{q}, \vec{p})$ est appelée **densité de probabilité** et a la dimension de l'inverse d'un élément de « volume » de l'espace des phases (soit la dimension de $1/h^s$).

1.4 Probabilité d'un macroétat

On s'intéresse à un macroétat caractérisé par une grandeur mécanique fixée (par exemple une certaine valeur de l'énergie) :

$$X(\vec{q}, \vec{p}) = X_0$$

La probabilité de ce macroétat est égale à la « somme » des probabilités des microétats compatibles. Mathématiquement, il faut intégrer la densité de probabilité des microétats sur l'espace des phases en ne conservant que les microétats tels que $X(\vec{q}, \vec{p}) = X_0$:

$$\mathcal{P}(X = X_0) = \iiint \mathcal{P}(\vec{q}, \vec{p}) \delta(X(\vec{q}, \vec{p}) - X_0) d\vec{q} d\vec{p}$$

Où $\delta(x)$ est la fonction de Dirac qui vaut 1 pour $x = 0$ et 0 sinon.

1.5 Moyenne statistique dans l'espace des phases

Dans le cas de microétats discrets, les moyennes d'ensemble d'une grandeur X se calculent selon :

$$\bar{X} = \sum_i \mathcal{P}_m X_m$$

Où X_m est la valeur de la variable microscopique associée à X dans le microétat m .

L'adaptation de cette formule pour un système traité par la mécanique classique correspond à remplacer la sommation sur les microétats par une intégration sur l'espace des phases, la grandeur discrète X_m devenant une fonction des coordonnées et des impulsions $X(\vec{q}, \vec{p})$:

$$\bar{X} = \iiint X(\vec{q}, \vec{p}) \mathcal{P}(\vec{q}, \vec{p}) d\vec{q} d\vec{p}$$

En remplaçant la densité de probabilité par son expression obtenue précédemment, on obtient :

$$\bar{X} = \frac{\iiint X(\vec{q}, \vec{p}) \exp\left(-\frac{\mathcal{H}(\vec{q}, \vec{p})}{k_B T}\right) d\vec{q} d\vec{p}}{\iiint \exp\left(-\frac{\mathcal{H}(\vec{q}, \vec{p})}{k_B T}\right) d\vec{q} d\vec{p}}$$

1.6 Remarques sur les coordonnées

a) Coordonnées cartésiennes

Lorsqu'on étudie des systèmes moléculaires, il est souvent naturel d'utiliser les **coordonnées cartésiennes** $\vec{r} = \{\vec{r}_i\}$. Ce système de coordonnées a notamment l'avantage que l'énergie cinétique ne dépend que des impulsions et qu'elle s'exprime simplement en fonction des impulsions :

$$\mathcal{H}(\vec{r}, \vec{p}) = \mathcal{K}(\vec{p}) + \mathcal{V}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m_i} + \mathcal{V}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \frac{p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2}{2m_i} + \mathcal{V}(\vec{r})$$

Dans le cas de N particules indiscernables, il a $3N$ coordonnées cartésiennes et la fonction de partition canonique s'écrit :

$$Q(N, V, T) = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \iiint \exp\left(-\frac{\mathcal{H}(\vec{r}, \vec{p})}{k_B T}\right) \prod_{i=1}^N dx_i dy_i dz_i dp_{xi} dp_{yi} dp_{zi}$$

La séparation de l'hamiltonien permet par ailleurs de séparer l'intégration sur les impulsions de celle sur les coordonnées :

$$Q(N, V, T) = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \left(\iiint \exp\left(-\frac{\mathcal{K}(\vec{p})}{k_B T}\right) d\vec{p} \right) \left(\iiint \exp\left(-\frac{\mathcal{V}(\vec{r})}{k_B T}\right) d\vec{r} \right)$$

Le terme dans la **première parenthèse** correspond à la partie cinétique Q_{cin} de la fonction de partition, qui se calcule aisément. Le terme dans la seconde parenthèse est appelé **intégrale configurationnelle**, notée Z_N , qui est souvent la partie la plus délicate à évaluer.

b) Changement de système de coordonnées

Le choix d'utiliser la mécanique hamiltonienne et les coordonnées et les impulsions pour décrire un microétat (plutôt que la mécanique newtonienne et les coordonnées et les vitesses) se « justifie » par l'invariance du volume élémentaire de l'espace des phases par changement de système de coordonnées :

$$d\tau = \prod_{i=1}^s dq_i dp_i = \prod_{i=1}^s dq'_i dp'_i$$

Où $\{q_i, p_i\}$ et $\{q'_i, p'_i\}$ sont deux jeux de coordonnées/impulsions différents. Par exemple, pour les coordonnées cartésiennes $\{x, y, z\}$ et sphériques $\{r, \theta, \varphi\}$, on a :

$$dx dy dz dp_x dp_y dp_z = dr d\theta d\varphi dp_r dp_\theta dp_\varphi$$

L'expression de la fonction de partition ou de la densité de probabilité des microétats ne dépend pas du système de coordonnées choisies dans le cadre de la mécanique hamiltonienne.

Attention ! C'est bien l'élément de volume de l'espace des phases qui est conservé, pas l'élément de volume de l'espace des coordonnées (appelé aussi espace des configurations) :

$$\prod_{i=1}^s dq_i \neq \prod_{i=1}^s dq'_i$$

Si on reprend l'exemple des coordonnées cartésiennes et sphériques, on a en fait :

$$dx dy dz = r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi$$

II. Applications

II.1 Fonctions de partition moléculaires d'une diatomique

On se place dans l'hypothèse d'indépendance des degrés de liberté internes des molécules, de sorte que l'hamiltonien peut s'écrire :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{tr} + \mathcal{H}_{rot} + \mathcal{H}_{vib}$$

a) Mouvement de translation

Le mouvement de translation d'une molécule est repéré par le mouvement de son centre de masse de coordonnées (x, y, z) . L'énergie d'une molécule en translation se réduit à son énergie cinétique :

$$\mathcal{H}_{tr}(x, y, z, p_x, p_y, p_z) = \mathcal{K}(p_x, p_y, p_z) = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m}$$

La fonction de partition de translation s'écrit donc :

$$q_{tr}(V, T) = \frac{1}{h^3} \iiint dx dy dz \iiint_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{p_x^2}{2mk_B T} - \frac{p_y^2}{2mk_B T} - \frac{p_z^2}{2mk_B T}\right) dp_x dp_y dp_z$$

La première intégrale est égale au volume :

$$\iiint dx dy dz = V$$

La seconde intégrale se sépare en 3 intégrales gaussiennes identiques valant chacune :

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{p^2}{2mk_B T}\right) dp = \sqrt{2\pi mk_B T}$$

On retrouve le résultat obtenu dans la Partie 4 pour la fonction de partition de translation quantique :

$$q_{tr}(V, T) = V \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2}$$

Le fait de retrouver exactement le même résultat n'est pas surprenant, car pour résoudre le problème lors du calcul de la fonction de partition quantique, nous avons fait un passage d'une somme vers une intégrale, qui correspond à traiter la translation de façon classique.

b) Rotation d'une diatomique

Après séparation du mouvement de translation du centre de masse, l'orientation de la molécule diatomique peut être repérée par 2 angles d'Euler θ et φ .

L'Hamiltonien classique de rotation ne comprend qu'une partie cinétique et vaut :

$$\mathcal{H}_{rot} = \frac{1}{2I} \left(p_{\theta}^2 + \frac{p_{\varphi}^2}{\sin^2 \theta} \right)$$

Où I est le moment d'inertie : $I = \mu d^2$, avec d la distance inter-atomique.

La fonction de partition de rotation s'écrit donc :

$$q_{rot}(T) = \frac{1}{h^2} \int_{\theta=0}^{\pi} \left(d\theta \int_{\varphi=0}^{2\pi} \left(d\varphi \int_{p_{\theta}=-\infty}^{\infty} \left(dp_{\theta} \int_{p_{\varphi}=-\infty}^{\infty} \exp \left(-\frac{1}{2Ik_B T} \left(p_{\theta}^2 + \frac{p_{\varphi}^2}{\sin^2 \theta} \right) \right) dp_{\varphi} \right) \right) \right)$$

On ne peut pas comme dans le cas de la translation séparer complètement les intégrales, car les intégrales sur θ et p_{φ} doivent être imbriquées en raison du second terme de l'hamiltonien de rotation :

$$q_{rot}(T) = \frac{1}{h^2} \left(\int_{\theta=0}^{\pi} d\theta \int_{p_{\varphi}=-\infty}^{\infty} \exp \left(-\frac{p_{\varphi}^2}{2I \sin^2 \theta k_B T} \right) dp_{\varphi} \right) \left(\int_{p_{\theta}=-\infty}^{\infty} \exp \left(-\frac{p_{\theta}^2}{2Ik_B T} \right) dp_{\theta} \right) \left(\int_{\varphi=0}^{2\pi} d\varphi \right)$$

Les intégrales sur les impulsions sont des intégrales gaussiennes bien connues. L'intégration sur p_{θ} donne :

$$\int_{p_{\theta}=-\infty}^{\infty} \exp \left(-\frac{p_{\theta}^2}{2Ik_B T} \right) dp_{\theta} = \sqrt{2\pi k_B T}$$

L'intégration sur p_{φ} (à θ constant) donne :

$$\int_{p_{\varphi}=-\infty}^{\infty} \exp \left(-\frac{p_{\varphi}^2}{2I \sin^2 \theta k_B T} \right) dp_{\varphi} = \sin \theta \sqrt{2\pi k_B T}$$

On peut ainsi réécrire, en ne conservant que les intégrales sur les coordonnées :

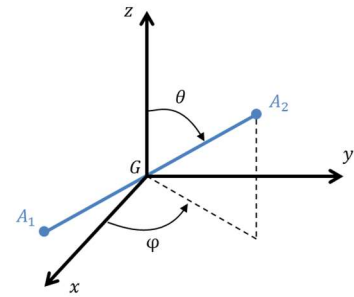
$$q_{rot}(T) = \frac{2I\pi k_B T}{h^2} \int_{\theta=0}^{\pi} \sin \theta d\theta \int_{\varphi=0}^{2\pi} d\varphi = \frac{2I\pi k_B T}{h^2} \times 2 \times 2\pi$$

On retrouve au final le résultat obtenu en traitant la rotation de façon quantique:

$$q_{rot}(T) = \frac{2Ik_B T}{h^2}$$

Remarque :

Il est intéressant de noter que l'intégration sur les impulsions a fait apparaître l'élément de volume « physique » $dV = \sin \theta d\theta d\varphi$ et un facteur proportionnel à $(\sqrt{T})^s$ où $s=2$ est le nombre de coordonnées décrivant le système. Ce résultat est assez général. Plutôt que de faire l'intégration sur l'espace des phases, on peut se limiter à ne considérer dans la fonction de partition que l'intégration sur les coordonnées en utilisant l'élément de volume « physique » de l'espace des configurations et en multipliant le résultat par $(\sqrt{T})^s$. Le résultat obtenu est la fonction de partition à une constante multiplicative près. La valeur de cette constante multiplicative a en général peu d'importance car c'est $\ln Q$ qui a une signification physique. La valeur de la constante multiplicative est équivalente au choix du 0 de l'énergie.



c) Vibration d'une diatomique

La vibration d'une molécule diatomique est souvent traitée dans le cadre du modèle de l'oscillateur harmonique. Dans un traitement classique, l'état de vibration est repéré par une coordonnée x et l'impulsion associée $p_x = \mu \dot{x}$, où μ est la masse réduite de la molécule diatomique. L'hamiltonien de vibration s'écrit :

$$\mathcal{H}_{vib} = \frac{p_x^2}{2\mu} + \frac{kx^2}{2} = \frac{p_x^2}{2\mu} + \frac{\mu\omega^2 x^2}{2}$$

Où on a introduit la pulsation de l'oscillateur harmonique reliée à la constante de force k par $\omega = \sqrt{k/\mu}$. La fonction de partition de vibration s'écrit donc :

$$q_{vib}(T) = \frac{1}{h} \int_{p_x=-\infty}^{\infty} \int_{x=-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{p_x^2}{2\mu k_B T}\right) \exp\left(-\frac{\mu\omega^2 x^2}{2k_B T}\right) dx dp_x$$

Les 2 intégrales sont séparables et font apparaître des intégrales gaussiennes, donnant au final :

$$q_{vib}(T) = \frac{1}{h} \times \sqrt{2\pi\mu k_B T} \times \sqrt{\frac{2\pi k_B T}{\mu\omega^2}} = \frac{2\pi k_B T}{h\omega} = \frac{k_B T}{h\nu}$$

Cette fois-ci, le résultat n'est identique à celui obtenu dans le cas de l'oscillateur harmonique quantique que dans la limite des hautes températures, pour lesquelles on peut considérer l'énergie de vibration comme continue car $\Delta\varepsilon_{vib} \ll k_B T$. L'approximation classique pour traiter la vibration des molécules est donc souvent mauvaise d'un point de vue thermodynamique.

II.2 Théorème d'équipartition de l'énergie

On considère un système de s degrés de liberté pour lequel l'hamiltonien peut s'écrire :

$$\mathcal{H}(q_1, \dots, q_s, p_1, \dots, p_s) = \mathcal{H}_1(p_1) + \mathcal{H}'(q_1, \dots, q_s, p_2, \dots, p_s)$$

Où l'hamiltonien \mathcal{H}_1 s'écrit comme un terme quadratique en p_1 :

$$\mathcal{H}_1(p_1) = ap_1^2$$

Du fait de la séparation de l'hamiltonien, la fonction de partition peut s'écrire :

$$Q = Q_1 \times Q' = \left(\frac{1}{h^{1/2}} \int_{p_1=-\infty}^{\infty} e^{-\frac{ap_1^2}{k_B T}} dp_1 \right) \left(\frac{1}{h^{s-1/2}} \iiint e^{-\frac{\mathcal{H}'(q_1, \dots, q_s, p_2, \dots, p_s)}{k_B T}} dp_2 \dots dp_s dq_1 \dots dq_s \right)$$

L'intégrale sur p_1 est une intégrale gaussienne ce qui donne :

$$Q_1 = \sqrt{\frac{\pi k_B}{ah}} \times \sqrt{T}$$

La contribution de la « coordonnée » p_1 à l'énergie interne est donnée par :

$$U_1 = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Q_1}{\partial T} \right) = \frac{k_B T}{2}$$

Le raisonnement effectué en isolant la variable p_1 peut être mené de façon identique avec toute autre coordonnée ou impulsion, ce qui amène au théorème d'équipartition de l'énergie :

Pour un système à l'équilibre thermodynamique à température T , chaque terme quadratique indépendant dans l'hamiltonien contribue pour $k_B T/2$ à l'énergie moyenne du système.

II.3 Energie cinétique et température

Si on choisit le système de coordonnées cartésiennes, l'hamiltonien de N particules identiques de masse m peut s'écrire :

$$\mathcal{H}(\vec{p}, \vec{r}) = \mathcal{K}(\vec{p}) + \mathcal{V}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \mathcal{V}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \frac{p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2}{2m} + \mathcal{V}(\vec{r})$$

L'énergie cinétique moyenne s'obtient en sommant les contributions de tous les termes qui dépendent de l'impulsion :

$$\bar{\mathcal{K}} = \sum_{i=1}^N \frac{\overline{p_{ix}^2} + \overline{p_{iy}^2} + \overline{p_{iz}^2}}{2m}$$

D'après le théorème d'équipartition, chacun de ces termes a pour moyenne $k_B T/2$, ce qui donne :

$$\bar{\mathcal{K}} = \frac{3}{2} N k_B T$$

Cette équation montre le lien entre la température et l'énergie cinétique moyenne des particules (l'agitation thermique). Elle permet de calculer la température d'un système au cours de simulations moléculaires.

II.4 Distribution canonique des vitesses

On considère une particule dont le mouvement est repéré par les coordonnées cartésiennes. On cherche à connaître la distribution des vitesses de la particule dans l'ensemble canonique.

La probabilité d'un microétat vaut :

$$\mathcal{P}(\vec{p}, \vec{r}) d\vec{p} d\vec{r} = \frac{\exp\left(-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mk_B T}\right) \exp\left(-\frac{\mathcal{V}(x, y, z)}{k_B T}\right) dp_x dp_y dp_z dx dy dz}{\iiint \exp\left(-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mk_B T}\right) \exp\left(-\frac{\mathcal{V}(x, y, z)}{k_B T}\right) dp_x dp_y dp_z dx dy dz}$$

La probabilité d'avoir une valeur fixée du vecteur impulsion \vec{p} s'obtient en fixant cette valeur et en faisant varier les valeurs de toutes les coordonnées, ce qui mathématiquement revient à intégrer sur \vec{r} . Du fait de la séparation de l'hamiltonien en une partie cinétique ne dépendant que de \vec{p} et une partie potentielle ne dépendant que de \vec{r} , l'intégrale sur \vec{r} est la même au numérateur et au dénominateur et se simplifie :

$$\mathcal{P}(\vec{p}) d\vec{p} = \frac{\exp\left(-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mk_B T}\right) dp_x dp_y dp_z \times \iiint \exp\left(-\frac{\mathcal{V}(x, y, z)}{k_B T}\right) dx dy dz}{\iiint \exp\left(-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mk_B T}\right) dp_x dp_y dp_z \times \iiint \exp\left(-\frac{\mathcal{V}(x, y, z)}{k_B T}\right) dx dy dz}$$

Ce qui donne :

$$\mathcal{P}(\vec{p}) d\vec{p} = \frac{\exp\left(-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mk_B T}\right) dp_x dp_y dp_z}{\iiint \exp\left(-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mk_B T}\right) dp_x dp_y dp_z}$$

Ce résultat est remarquable car il montre qu'en coordonnées cartésiennes, la distribution des impulsions (et donc des vitesses car $\vec{p} = m\vec{v}$ en coordonnées cartésiennes) est indépendante des interactions au sein du système et ne dépend que de la température et de la masse des particules.

Vitesse selon un axe (x) et vitesse quadratique moyenne

La probabilité $\mathcal{P}(p_x)dp_x$ d'avoir une valeur particulière de p_x s'obtient en fixant cette valeur et en intégrant par rapport à toutes les autres variables. La séparation de l'hamiltonien conduit ainsi à :

$$\mathcal{P}(p_x)dp_x = \frac{\exp\left(-\frac{p_x^2}{2mk_B T}\right) dp_x}{\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{p_x^2}{2mk_B T}\right) dp_x} = \sqrt{\frac{1}{2\pi mk_B T}} \exp\left(-\frac{p_x^2}{2mk_B T}\right) dp_x$$

La vitesse selon x est proportionnelle à l'impulsion $p_x = mv_x$. En réalisant un changement de variable $p_x \rightarrow v_x$ (avec $dp_x = mdv_x$), on obtient :

$$\mathcal{P}(v_x)dv_x = \mathcal{P}(p_x)dp_x = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) dv_x$$

La loi de distribution des vitesses selon x est donc donnée par une loi gaussienne de moyenne nulle et d'écart-type $\sigma = \sqrt{k_B T/m}$:

$$\mathcal{P}(v_x) = \frac{1}{\sqrt{k_B T/m} \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{v_x^2}{2k_B T/m}\right) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(v_x - \bar{v}_x)^2}{2\sigma^2}\right)$$

De cette expression, on peut tirer directement plusieurs informations :

- Vecteur vitesse moyen :

La vitesse selon l'axe x est donc nulle en moyenne : $\bar{v}_x = 0$. Un calcul tout à fait identique donne de même $\bar{v}_y = \bar{v}_z = 0$.

Au final, le vecteur vitesse est nul en moyenne.

- Vitesse quadratique moyenne :

La vitesse quadratique moyenne est définie par $\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\overline{(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}}$

A partir de la définition de la variance $\sigma^2 = \overline{(v_x - \bar{v}_x)^2} = \overline{v_x^2} - (\bar{v}_x)^2$, on peut directement extraire la valeur de $\overline{v_x^2} = k_B T/m$. Un résultat identique pour $\overline{v_y^2}$ et $\overline{v_z^2}$ permet de déduire la vitesse quadratique moyenne :

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$$

Loi de distribution de la norme de la vitesse

Le vecteur vitesse et l'impulsion en coordonnées cartésiennes sont reliées par $\vec{p} = m\vec{v}$. A partir de la probabilité du vecteur \vec{p} , la probabilité du vecteur vitesse \vec{v} s'obtient par le changement de variable $\vec{p} \rightarrow \vec{v}$:

$$\mathcal{P}(\vec{v}) d\vec{v} = \mathcal{P}(\vec{p}) d\vec{p} = \left(\sqrt{\frac{1}{2\pi mk_B T}}\right)^3 \exp\left(-\frac{mv_x^2 + mv_y^2 + mv_z^2}{2k_B T}\right) mdv_x mdv_y mdv_z$$

qui se réécrit :

$$\mathcal{P}(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = \left(\sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}}\right)^3 \exp\left(-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2k_B T}\right) dv_x dv_y dv_z$$

Pour obtenir la loi de distribution de la norme de la vitesse $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$, on effectue un nouveau changement de variable. Plutôt que d'utiliser les coordonnées cartésiennes (v_x, v_y, v_z) pour repérer le vecteur vitesse, on va utiliser des vitesses en coordonnées sphériques (v, θ, φ) .

Sachant que $dv_x dv_y dv_z = v^2 \sin \theta dv d\theta d\varphi$, on obtient :

$$\mathcal{P}(v, \theta, \varphi) dv d\theta d\varphi = \mathcal{P}(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = \left(\sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \right)^3 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) v^2 \sin \theta dv d\theta d\varphi$$

En intégrant sur θ (entre 0 et π) et sur φ (entre 0 et 2π), on obtient la loi de distribution de la norme de la vitesse :

$$\mathcal{P}(v) dv = 4\pi \left(\sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \right)^3 v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) dv$$

Cette formule peut être utilisée en simulation moléculaire pour vérifier que l'échantillonnage de l'espace des phases est conforme à l'ensemble canonique.

Conclusion

Nous avons vu dans ce chapitre comment il est possible d'adapter le formalisme de la thermodynamique statistique à l'étude de systèmes décrits par les lois de la mécanique classique. Nous avons étudié les conditions dans lesquelles un système peut être traité par la mécanique classique, permettant de retrouver les mêmes résultats que le formalisme quantique. Le grand attrait de la description classique réside dans sa commodité pour traiter les interactions entre molécules, permettant l'étude de systèmes moléculaires complexes, qui sera mise à profit dans la prochaine partie.

Annexe : Mécaniques newtonienne, lagrangienne et hamiltonienne

La mécanique lagrangienne et la mécanique hamiltonienne sont des reformulations de la mécanique newtonienne qui généralisent l'étude de la dynamique d'un système à l'aide de coordonnées généralisées, qui ne correspondent pas forcément aux coordonnées cartésiennes. Le but de ce paragraphe est d'introduire simplement les grandeurs utilisées dans les formalismes de Lagrange et Hamilton et de faire le lien avec la mécanique newtonienne dans le cadre des coordonnées cartésiennes. On s'intéresse uniquement à des systèmes moléculaires où toutes les forces sont conservatives, dérivant d'un potentiel \mathcal{V} qui ne dépend que des coordonnées.

Mécanique newtonienne

En mécanique newtonienne, on décrit un système par la donnée des vecteurs positions $\vec{r} = \{\vec{r}_i\}$ et des vecteurs vitesses $\vec{v} = \{\vec{v}_i\}$. La dynamique du système est donnée par les équations (pour la particule i) :

$$\vec{v}_i = \frac{d\vec{r}_i}{dt} \qquad \frac{d\vec{p}_i}{dt} = \frac{d(m\vec{v}_i)}{dt} = -\vec{\nabla}_i \mathcal{V}$$

Où on a défini la quantité de mouvement $\vec{p}_i = m\vec{v}_i$, et $\vec{\nabla}_i$ est le gradient par rapport aux coordonnées de la particule i .

Pour une particule de masse m décrite par une coordonnée cartésienne x , on a $p_x = mv_x$ et les équations décrivant la dynamique du système sont :

$$\frac{dx}{dt} = v_x = \frac{p_x}{m} \qquad \frac{dp_x}{dt} = -\frac{d\mathcal{V}}{dx}$$

Mécanique de Lagrange

En mécanique lagrangienne, on repère un état du système par un jeu de coordonnées $\vec{q} = \{q_i\}$ et leurs vitesses correspondantes $\dot{\vec{q}} = \{\dot{q}_i = \frac{dq_i}{dt}\}$. Les coordonnées sont dites généralisées, car elles ne correspondent pas forcément aux coordonnées cartésiennes.

On définit le Lagrangien \mathcal{L} du système par :

$$\mathcal{L}(\{q_i, \dot{q}_i\}) = \mathcal{K}(\{q_i, \dot{q}_i\}) - \mathcal{V}(\{q_i\})$$

Où \mathcal{K} est l'énergie cinétique dont l'expression dépend des vitesses généralisées et éventuellement des coordonnées, et \mathcal{V} est l'énergie potentielle qui ne dépend que des coordonnées.

On définit l'impulsion p_i associée à la coordonnée q_i comme :

$$p_i = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i}$$

L'étude de la dynamique dans le formalisme lagrangien repose sur le principe de moindre action, qui aboutit aux équations d'Euler-Lagrange :

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} \right) = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_i}$$

Pour une particule de masse m décrite par une coordonnée cartésienne x , on a $q = x$ et $\dot{q} = v_x$. Le Lagrangien et l'impulsion s'écrivent donc :

$$\mathcal{L}(x, p_x) = \frac{1}{2} m v_x^2 - \mathcal{V}(x) = \frac{1}{2} m \dot{q}^2 - \mathcal{V}(x) \qquad p = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}} = m \dot{q} = m v_x = p_x$$

On trouve ici que l'impulsion est égale à la quantité de mouvement. Ceci est vrai en coordonnées cartésiennes mais faux en règle générale.

L'équation d'Euler-Lagrange donnant la dynamique du système est alors identique à l'équation de Newton :

$$\frac{dp_x}{dt} = -\frac{d\mathcal{V}}{dx}$$

Mécanique hamiltonienne

En mécanique hamiltonienne, on utilise pour définir l'état d'un système les coordonnées généralisées $\{q_i\}$ et les impulsions $\{p_i\}$. On définit l'Hamiltonien du système par :

$$\mathcal{H}(\{q_i, p_i\}) = \sum_i p_i \dot{q}_i - \mathcal{L}(\{q_i, p_i\})$$

L'Hamiltonien correspond à l'énergie du système. Nous allons le montrer dans le cas d'une particule de masse m décrite par une coordonnée cartésienne x . Nous avons montré plus haut qu'on a alors :

$$q = x \qquad \dot{q} = \dot{x} = v_x \qquad p = p_x = mv_x$$

L'Hamiltonien s'écrit donc :

$$\mathcal{H} = p_x \dot{x} - \mathcal{L}(x, p_x) = \frac{p_x^2}{m} - \left(\frac{1}{2} m v_x^2 - \mathcal{V}(x) \right) = \frac{p_x^2}{2m} + \mathcal{V}(x) = \mathcal{K} + \mathcal{V}$$

La dynamique du système est donnée par les équations de Hamilton :

$$\dot{q}_i = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \qquad \dot{p}_i = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i}$$

Dans l'exemple de notre particule à une dimension, la réécriture de ces équations redonne les équations de Newton :

$$\dot{x} = \frac{p_x}{m} \qquad \frac{dp_x}{dt} = -\frac{d\mathcal{V}}{dx}$$

Partie 7 : Etude statistique des fluides classiques

Introduction

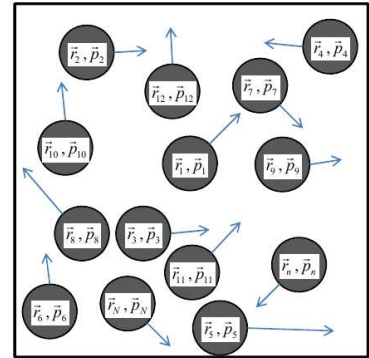
Ce chapitre est une introduction à la description des fluides dans le formalisme de la thermodynamique statistique. Nous verrons dans ce chapitre comment il est possible de relier la structure d'un fluide avec ses propriétés thermodynamiques au travers des fonctions de distribution spatiale. Puis nous aborderons la théorie des perturbations en thermodynamique qui permet d'étudier des fluides complexes. Enfin, nous nous intéresserons au fluide de van der Waals qui permet d'aborder la transition de phase liquide/vapeur.

I. Le fluide classique dans le formalisme statistique

1.1 Description du fluide classique

Nous utiliserons différentes hypothèses tout au long de ce chapitre :

- Nous considérerons un corps pur, constitué de N particules « mono-atomiques » indiscernables de masse m (c'est-à-dire que nous ne tiendrons pas compte de la « forme » des molécules ni des degrés de liberté interne).
- Nous utiliserons une description classique des molécules. Un microétat du système est donc décrit par la donnée des coordonnées $\vec{r}^N = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ et des impulsions $\vec{p}^N = (\vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N)$ de toutes les particules.



- Nous utiliserons les coordonnées cartésiennes, de telle sorte que le hamiltonien classique du système est décomposable en une énergie cinétique qui ne dépend que des impulsions et une énergie potentielle qui ne dépend que des coordonnées :

$$\mathcal{H}(\vec{r}^N, \vec{p}^N) = \mathcal{K}(\vec{p}^N) + \mathcal{V}(\vec{r}^N) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \mathcal{V}(\vec{r}^N)$$

- Nous nous placerons dans l'ensemble canonique (N, V, T) .

1.2 Fonction de partition

La fonction de partition classique canonique est donnée par :

$$Q(N, V, T) = \frac{1}{h^{3N} N!} \iiint \exp\left(-\frac{\mathcal{H}(\vec{r}^N, \vec{p}^N)}{k_B T}\right) d\vec{r}^N d\vec{p}^N$$

L'hamiltonien étant séparable, on obtient :

$$Q(N, V, T) = \frac{1}{h^{3N} N!} \iiint \exp\left(-\frac{\mathcal{K}(\vec{p}^N)}{k_B T}\right) d\vec{p}^N \iiint \exp\left(-\frac{\mathcal{V}(\vec{r}^N)}{k_B T}\right) d\vec{r}^N$$

La première intégrale est indépendante du fluide considéré et se calcule aisément :

$$Q_{cin} = (2\pi m k_B T)^{\frac{3N}{2}}$$

En introduisant cette expression dans la fonction de partition totale et en faisant apparaître la longueur d'onde de de Broglie $\Lambda = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi mk_B T}}$ on obtient :

$$Q(N, V, T) = \frac{1}{\Lambda^{3N} N!} \iiint \exp\left(-\frac{\mathcal{V}(\vec{r}^N)}{k_B T}\right) d\vec{r}^N = \frac{1}{\Lambda^{3N} N!} Z_N$$

Pour terminer le travail, il reste la dernière intégrale Z_N à calculer, nommée **intégrale configurationnelle**. Son calcul dépend de la nature des interactions entre les particules et il n'est le plus souvent pas possible de calculer analytiquement sa valeur. La difficulté provient du fait que l'énergie potentielle ne peut en général pas s'écrire comme une somme de termes indépendants, ne dépendant chacun que des coordonnées d'une seule particule. En d'autres termes, la difficulté vient de la corrélation entre les positions des différentes particules.

1.3 Fluide idéal

Un des seuls cas où l'intégrale configurationnelle est calculable analytiquement est celui du fluide idéal (ou gaz parfait) déjà vu dans les chapitres précédents. Dans ce cas, l'énergie potentielle est nulle pour tous les microétats et l'intégrale configurationnelle vaut simplement V^N . On retrouve alors la fonction de partition du gaz parfait :

$$Q_{id}(N, V, T) = \frac{V^N}{\Lambda^{3N} N!}$$

II. Structure de la matière – Fonctions de distribution spatiale

II.1 Fonction de densité de k particules

Tous les microétats accessibles au système ne sont pas équiprobables. La densité de probabilité d'un microétat dans l'ensemble canonique est donnée par :

$$\mathcal{P}(\vec{r}^N, \vec{p}^N) = \frac{1}{h^{3N} N!} \frac{\exp(-\beta \mathcal{H}(\vec{r}^N, \vec{p}^N))}{Q(N, V, T)}$$

La probabilité de trouver la particule 1 en \vec{r}_1 avec une impulsion \vec{p}_1 , la particule 2 en \vec{r}_2 avec une impulsion \vec{p}_2, \dots , et la particule N en \vec{r}_N avec une impulsion \vec{p}_N est donnée par :

$$\mathcal{P}(\vec{r}^N, \vec{p}^N) d\vec{r}^N d\vec{p}^N = \frac{1}{h^{3N} N!} \frac{\exp(-\beta \mathcal{H}(\vec{r}^N, \vec{p}^N)) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N d\vec{p}_1 \dots d\vec{p}_N}{Q(N, V, T)}$$

Si on cherche la probabilité de trouver les particules en \vec{r}^N , indépendamment de la valeur des impulsions, il suffit d'intégrer l'expression précédente sur les impulsions. Après simplification par la partie cinétique de la fonction de partition, on obtient :

$$\mathcal{P}(\vec{r}^N) d\vec{r}^N = \frac{\exp(-\beta \mathcal{V}(\vec{r}^N)) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N}{Z_N}$$

Si on cherche la probabilité de trouver la particule 1 autour de \vec{r}_1 , la particule 2 autour de \vec{r}_2, \dots , et la particule k autour de \vec{r}_k , quelle que soit la position des $(N - k)$ autres particules, il suffit d'intégrer sur la position de ces dernières. On obtient :

$$\mathcal{P}_N^{(k)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_k) d\vec{r}^k = \frac{d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_k \iint \exp(-\beta\mathcal{V}(\vec{r}^N)) d\vec{r}_{k+1} \dots d\vec{r}_N}{Z_N}$$

Les particules étant indiscernables, une quantité plus pertinente est la **fonction de densité de k particules** qui correspond à la densité de probabilité de trouver une particule (n'importe laquelle !) autour de \vec{r}_1 , une particule autour de \vec{r}_2, \dots , et une particule autour de \vec{r}_k , qui est obtenue à partir de la formule précédente en considérant toutes les façons de choisir k particules parmi N :

$$\rho_N^{(k)}(\vec{r}^k) = \frac{N!}{(N - k)!} \mathcal{P}_N^{(k)}(\vec{r}^k)$$

La condition de normalisation de cette fonction de densité de k particules est donnée par :

$$\iint \rho_N^{(k)}(\vec{r}^k) d\vec{r}^k = \frac{N!}{(N - k)!}$$

II.2 Cas $n = 1$: Densité

Observons le cas particulier de la fonction de densité de une particule $\rho_N^{(1)}(\vec{r}^1)$. Celle-ci est proportionnelle à la probabilité de trouver une particule autour de $\vec{r}_1 = \vec{r}$, c'est-à-dire à la densité locale de particule. La condition de normalisation de cette fonction s'exprime :

$$\int \rho_N^{(1)}(\vec{r}) d\vec{r} = N$$

Dans le cas d'un fluide homogène, la probabilité de trouver une particule autour d'une certaine position est identique sur tout le volume : $\rho_N^{(1)}(\vec{r}) = \rho_N^{(1)}$. En intégrant cette information dans la condition de normalisation, on obtient :

$$\int \rho_N^{(1)}(\vec{r}) d\vec{r} = \rho_N^{(1)} \int d\vec{r} = \rho_N^{(1)} V = N$$

La fonction de densité de une particule pour un fluide homogène est donc la densité : $\rho_N^{(1)} = \rho = N/V$.

II.3 Cas $n = 2$: Fonction de distribution radiale

Regardons maintenant la fonction de densité de 2 particules :

$$\rho_N^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = N(N - 1) \mathcal{P}_N^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \simeq N^2 \mathcal{P}_N^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

La probabilité $\mathcal{P}_N^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ de trouver la particule 1 autour de \vec{r}_1 et la particule 2 autour de \vec{r}_2 peut se réécrire selon :

$$\mathcal{P}_N^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \mathcal{P}_N^{(1)}(\vec{r}_1) \times \mathcal{P}_N(\vec{r}_2 | \vec{r}_1)$$

où $\mathcal{P}_N(\vec{r}_2 | \vec{r}_1)$ est la probabilité de trouver la particule 2 autour de \vec{r}_2 sachant que la particule 1 est autour de \vec{r}_1 . $\rho_N^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ mesure ainsi la corrélation spatiale entre les positions des 2 particules, corrélation qui provient des interactions existant entre les particules.

Dans le cas où il n’y a pas d’interaction entre les particules (cas du fluide idéal), alors $\mathcal{P}_N(\vec{r}_2|\vec{r}_1)$ ne dépend pas de la position de la première particule et est égal à $\mathcal{P}_N^{(1)}(\vec{r}_2) = \mathcal{P}_N^{(1)}(\vec{r}_1) = \rho/N$. On a alors :

$$\rho_{N,id}^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = N^2 \mathcal{P}_N^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \rho^2$$

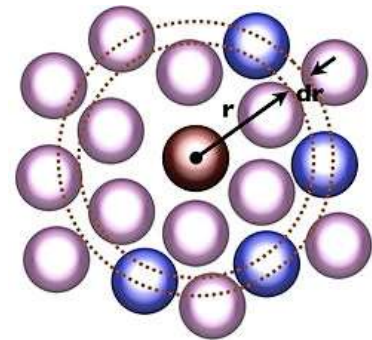
On définit alors la **fonction de distribution spatiale** pour quantifier l’écart entre la distribution des particules dans le fluide réel et celle dans le fluide idéal :

$$g(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{\rho_N^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{\rho_{N,id}^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)} = \frac{\rho_N^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{\rho^2}$$

Dans le cas d’un fluide isotrope, cette **fonction de distribution de paires** ou **fonction de corrélation de paires** ne dépend que de la séparation entre deux particules $r = r_{12} = |\vec{r}_2 - \vec{r}_1|$. On peut alors se ramener à l’étude de **la fonction de distribution radiale**, notée $g(r)$. Cette grandeur sans dimension est une mesure de la probabilité de trouver deux particules à une distance r l’une de l’autre. On peut donner quelques clés de lecture de cette grandeur :

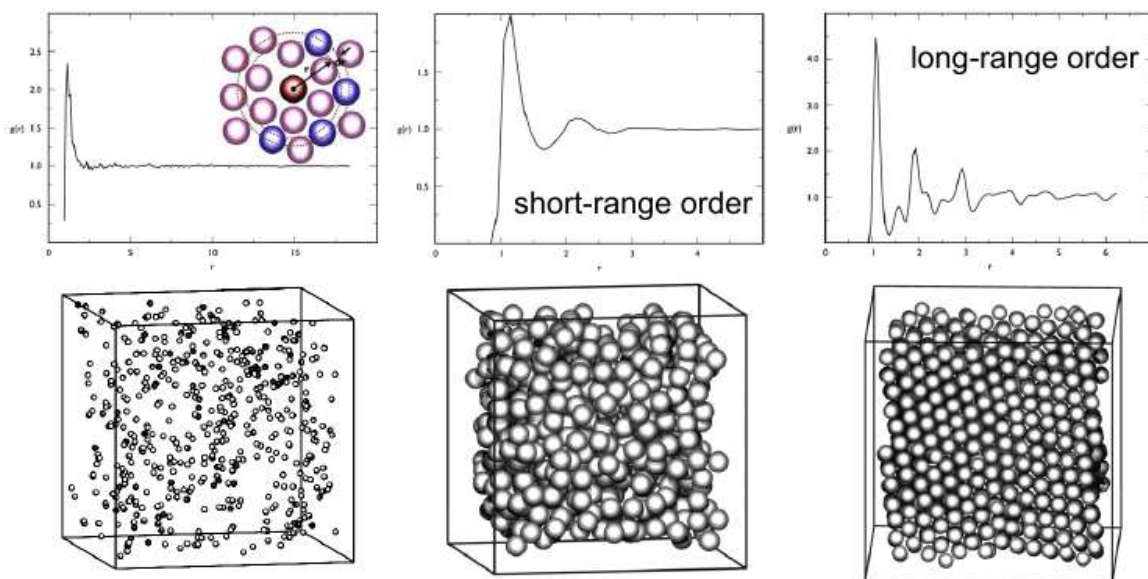
- Le nombre de particules situées à une distance comprise entre r et $(r + dr)$ d’une particule « centrale » est donnée par :

$$n(r) = \rho g(r) 4\pi r^2 dr$$
- $g(r) < 1$: la position est « défavorisée »
- $g(r) > 1$: la position est « favorisée »
- $g(r) \xrightarrow{r \rightarrow 0} 0$: les particules ont un certain volume et ne peuvent pas se chevaucher.
- Dans un fluide, $g(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} 1$: la corrélation de la position de 2 particules diminue lorsque la distance augmente.



II.4 Fonction de distribution radiale et états de la matière

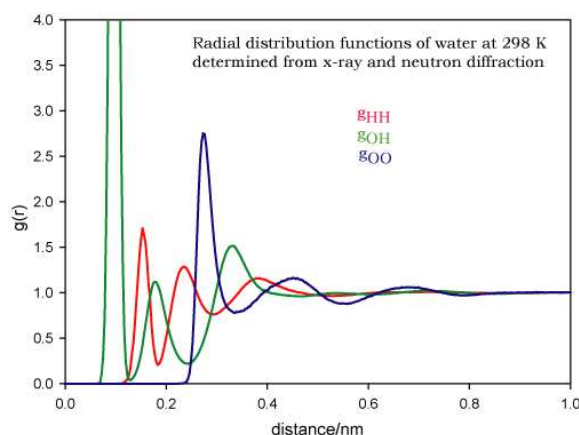
La fonction de distribution radiale est une grandeur qui caractérise la structure de la matière à l’état microscopique. Sur la figure ci-dessous sont représentées les fonctions de distribution radiale schématiques correspondant aux trois états « traditionnels » de la matière.



- Etat gazeux (à gauche) : mis à part à proximité immédiate d'une particule, il n'y a pas de position favorisée. Autrement dit, il n'y a pas d'ordre.
- Etat liquide (au milieu) : on observe quelques (typiquement 2 ou 3) distances favorables. Entre ces distances favorables, il y a des zones défavorisées. Ceci correspond aux « couches de solvation ». Il y a un ordre à courte distance, mais à longue distance, la fonction de distribution radiale tend vers 1.
- Etat solide (à droite) : il y a des positions nettement favorisées et d'autres nettement défavorisées, et ce sur une très longue distance. Ceci correspond à une structure très ordonnée. Dans un solide parfait cristallin, la fonction de distribution radiale serait composée de pics ultra-fins pour certaines distances qui dépendraient de la maille de cristallisation.

La fonction de distribution radiale est accessible expérimentalement pour des systèmes réels par diffraction des rayons X ou par diffusion de neutrons. Plus précisément, la fonction de distribution radiale est obtenue à partir d'une transformée de Fourier des **facteurs de structure**, qui sont les quantités mesurées expérimentalement. Pour des systèmes modèles pour lesquels on définit l'expression du potentiel d'interaction entre les particules, on peut accéder à la fonction de distribution radiale à partir de simulations moléculaires. Il suffit pour cela de comptabiliser le nombre de particules situées autour d'une particule centrale et de moyenniser le résultat sur un ensemble de configurations représentatives du système.

Lorsque les molécules sont polyatomiques, on peut définir (et déterminer expérimentalement) des fonctions de distribution radiale par paires de types d'atome. La figure ci-dessous montre par exemple les fonctions de distribution radiale accessibles pour l'eau liquide.



III. Structure et thermodynamique

III.1 Potentiels de paires

Il est toujours formellement possible de décomposer l'énergie potentielle d'un système sous la forme :

$$v(\vec{r}^N) = \sum_i u_i(\vec{r}_i) + \sum_i \sum_{j>i} u_{ij}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} u_{ijk}(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) + \dots$$

La première somme correspond aux termes à un corps, qui proviennent des degrés de liberté intramoléculaires et des interactions de la molécule avec un champ extérieur (magnétique ou électrique par exemple). Le second terme correspond aux interactions à 2 corps, le troisième aux interactions à 3 corps, etc...

Dans l'étude des fluides, on fait souvent l'hypothèse qu'on peut ne considérer que les termes à 2 corps et négliger tous les termes d'ordre supérieur. Dans un système homogène, les termes à un corps seront constants et peuvent ne pas être considérés. On écrit alors l'énergie potentielle d'une configuration comme :

$$\mathcal{V}(\vec{r}^N) = \sum_i \sum_{j>i} u_{ij}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} u_{ij}(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$$

Le facteur 1/2 dans la deuxième égalité apparaît pour ne pas compter deux fois la même interaction. L'interaction $u_{ij}(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$ est appelée **potentiel de paires**. L'utilisation de potentiels de paires est fréquente pour décrire des interactions en physique. On peut citer par exemple :

- Le potentiel coulombien pour une interaction entre 2 particules chargées :

$$u_{\text{coul}}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

- Le potentiel de Lennard-Jones pour décrire les forces de van der Waals et la répulsion à courte distance entre 2 particules :

$$u_{\text{LJ}}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right]$$

Cette simplification de l'écriture de l'énergie potentielle revient à dire que l'interaction entre deux particules est indépendante de la position de toutes les autres. Cette approximation n'est *a priori* pas justifiée pour des molécules, car la présence d'une troisième molécule à proximité d'une paire de molécules va polariser leurs nuages électroniques et ainsi modifier l'interaction entre ces 2 molécules. Néanmoins, ces effets de polarisation peuvent être incorporés de façon effective dans les paramètres empiriques (ϵ et σ pour le potentiel de Lennard-Jones) qui apparaissent dans les potentiels de paires, et qui sont calibrés pour reproduire des données expérimentales. Au final, l'écriture de l'énergie potentielle comme une somme de potentiel de paires marche relativement bien, dans la mesure où les fluctuations de la densité sont faibles.

Dans la suite du chapitre, nous ferons l'hypothèse que l'énergie potentielle peut s'écrire comme une somme de potentiels de paires. Le système n'étant composé que d'un seul type de particule, ces potentiels de paires seront tous identiques et on aura :

$$\mathcal{V}(\vec{r}^N) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} u(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$$

Dans ce cadre, nous allons voir que les grandeurs thermodynamiques peuvent s'exprimer comme des intégrales faisant intervenir la fonction de distribution de paires et le potentiel de paires $u(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$.

III.2 Energie interne

L'énergie interne U est obtenue en faisant la moyenne d'ensemble de l'énergie :

$$U = \langle \mathcal{K} + \mathcal{V} \rangle = \langle \mathcal{K} \rangle + \langle \mathcal{V} \rangle$$

Le terme cinétique correspond au fluide idéal (gaz parfait) et vaut $\frac{3Nk_B T}{2}$.

La partie configurationnelle se calcule comme :

$$\langle \mathcal{V} \rangle = \frac{1}{Z_N} \iint d\vec{r}^N \mathcal{V}(\vec{r}^N) e^{-\frac{\mathcal{V}(\vec{r}^N)}{k_B T}}$$

En introduisant l'écriture de l'énergie potentielle moyenne comme une somme de potentiels de paires, on obtient :

$$\langle \mathcal{V} \rangle = \sum_i \sum_{j>i} \iint d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N u(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \frac{e^{-\frac{\mathcal{V}(\vec{r}^N)}{k_B T}}}{Z_N} = \sum_i \sum_{j>i} \iint u(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \mathcal{P}(\vec{r}^N) d\vec{r}^N$$

Chacun des termes dans la somme est la moyenne de l'interaction entre deux particules i et j . Les particules étant identiques, ces termes sont tous égaux et on peut écrire :

$$\langle \mathcal{V} \rangle = \frac{N(N-1)}{2} \iint d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N u(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \frac{e^{-\frac{\mathcal{V}(\vec{r}^N)}{k_B T}}}{Z_N}$$

Le potentiel de paires ne dépendant que des positions des particules 1 et 2, on peut décomposer (attention, ce n'est pas une séparation de variables !) l'intégrale pour obtenir :

$$\langle \mathcal{V} \rangle = \frac{1}{2} \iint u(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \left(N(N-1) \iint d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N \frac{e^{-\frac{\mathcal{V}(\vec{r}^N)}{k_B T}}}{Z_N} \right)$$

Le terme entre parenthèses est la densité de probabilité réduite de deux particules $\rho_N^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ définie précédemment. On peut donc faire apparaître dans cette expression la fonction de distribution de paires $g(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \rho_N^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) / \rho^2$:

$$\langle \mathcal{V} \rangle = \frac{\rho^2}{2} \iint u(\vec{r}_1, \vec{r}_2) g(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

Dans le cas d'un fluide isotrope, on peut introduire la fonction de distribution radiale qui ne dépend que de $r = r_{12}$. Après un peu de travail mathématique¹, on obtient :

$$\langle \mathcal{V} \rangle = \frac{\rho^2 V}{2} \int_0^\infty u(r) g(r) 4\pi r^2 dr$$

III.3 Autres grandeurs thermodynamiques

Avec un peu plus de travail, il est possible d'exprimer les autres grandeurs thermodynamiques en fonction d'intégrales impliquant la fonction de distribution de paires (ou plus simplement la fonction de distribution radiale dans le cas d'un fluide isotrope). Par exemple, la pression peut s'écrire comme :

$$p = \rho k_B T - \frac{\rho^2}{6} \int_0^\infty g(r) r \frac{du}{dr} 4\pi r^2 dr$$

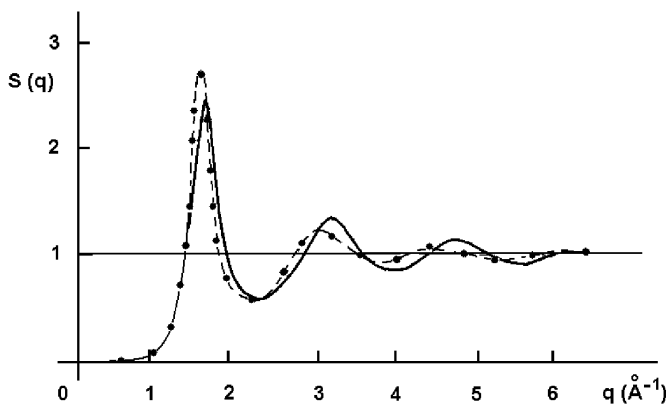
Le premier terme de cette expression correspond au fluide idéal sans interaction. Le second terme est une contribution à la pression qui provient des interactions entre les particules. On peut montrer que ce terme est toujours négatif car les potentiels sont « globalement » attractifs, de telle sorte qu'à densité égale, un fluide réel a une pression plus faible qu'un gaz parfait.

¹ changement de variable $((\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rightarrow (\vec{r}_1, \vec{r} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1))$, intégration sur \vec{r}_1 , passage aux coordonnées sphériques pour \vec{r} , puis intégration sur les angles θ et φ .

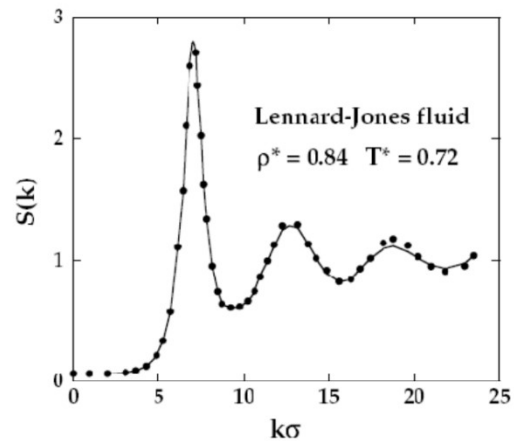
En conclusion, on voit qu'il est théoriquement possible d'obtenir les grandeurs thermodynamiques à l'aide « uniquement » de la fonction de distribution radiale et de l'expression du potentiel de paires. Ces expressions élégantes semblent plus simples que le calcul de la fonction de partition totale, mais en réalité, le problème est juste déplacé à l'obtention de $g(r)$.

III.4 Introduction à la théorie des perturbations en thermodynamique

Lorsqu'on s'intéresse à des molécules relativement sphériques, on peut observer que les fonctions de distribution radiale obtenues expérimentalement ou par des simulations sont très similaires à celles du fluide de sphère dure (voir figures ci-dessous).



Facteurs de structure expérimentaux du sodium liquide à 373K (points), comparés à ceux d'un fluide de sphères dures obtenus par simulation moléculaire



Facteurs de structure d'un fluide décrit par un potentiel de Lennard-Jones comparés à ceux d'un fluide de sphères dures

Ce résultat remarquable indique que la structure d'empilement des molécules dans un fluide est principalement dictée par la répulsion entre les molécules. La partie attractive du potentiel va donc avoir un impact important sur les propriétés énergétiques, mais faible en ce qui concerne la structuration du fluide. On pourra donc le traiter d'une certaine façon comme une perturbation.

Dans la théorie des perturbations en thermodynamique, on va ainsi écrire le potentiel d'interaction comme :

$$v(\vec{r}^N) = v_0(\vec{r}^N) + v_1(\vec{r}^N)$$

Dans cette expression, $v_0(\vec{r}^N)$ est le potentiel d'un système de référence (par exemple un potentiel de sphères dures) et $v_1(\vec{r}^N)$ est une perturbation (petite) de ce potentiel (par exemple une faible attraction entre les particules). Dans l'ensemble canonique, l'énergie libre du système est donnée par :

$$F = -k_B T \ln Q = -k_B T \ln \left(\iint \exp(-\beta \mathcal{H}(\vec{r}^N, \vec{p}^N)) d\vec{r}^N d\vec{p}^N \right)$$

La différence d'énergie libre avec le système de référence est ainsi donnée par :

$$\Delta F = F - F_0 = -k_B T \ln \frac{Q}{Q_0} = -k_B T \ln \frac{Z_N}{Z_0}$$

Les parties cinétiques des deux systèmes étant identiques, il ne reste en effet que le rapport des intégrales de configuration. Celui peut s'exprimer comme :

$$\frac{Z_N}{Z_0} = \frac{\iint \exp(-\beta \mathcal{V}(\vec{r}^N)) d\vec{r}^N}{\iint \exp(-\beta \mathcal{V}_0(\vec{r}^N)) d\vec{r}^N} = \frac{\iint \exp(-\beta \mathcal{V}_0(\vec{r}^N)) \exp(-\beta \mathcal{V}_1(\vec{r}^N)) d\vec{r}^N}{\iint \exp(-\beta \mathcal{V}_0(\vec{r}^N)) d\vec{r}^N}$$

On peut « intégrer » Z_0 dans l'intégrale du numérateur pour obtenir :

$$\frac{Z_N}{Z_0} = \iint \frac{\exp(-\beta \mathcal{V}_0(\vec{r}^N))}{Z_0} \exp(-\beta \mathcal{V}_1(\vec{r}^N)) d\vec{r}^N = \iint \mathcal{P}_0(\vec{r}^N) \exp(-\beta \mathcal{V}_1(\vec{r}^N)) d\vec{r}^N$$

$\mathcal{P}_0(\vec{r}^N)$ est la densité de probabilité des microétats dans le système de référence. On voit ainsi que l'intégrale à calculer est la moyenne d'ensemble de la quantité $\exp(-\beta \mathcal{V}_1(\vec{r}^N))$ dans le système de référence. Ainsi, on peut écrire l'énergie libre du système comme :

$$F = F_0 - k_B T \ln \langle \exp(-\beta \mathcal{V}_1) \rangle_0$$

Comme on considère \mathcal{V}_1 comme une perturbation, on peut faire un développement limité de l'exponentielle puis par la suite du logarithme¹ pour obtenir, en regroupant les termes en puissance de β :

$$F = F_0 + \langle \mathcal{V}_1 \rangle_0 - \frac{\beta}{2} (\langle \mathcal{V}_1^2 \rangle_0 - \langle \mathcal{V}_1 \rangle_0^2) + \frac{\beta^2}{6} (\langle \mathcal{V}_1^3 \rangle_0 - 3\langle \mathcal{V}_1^2 \rangle_0 \langle \mathcal{V}_1 \rangle_0 + 2\langle \mathcal{V}_1 \rangle_0^3) + \dots$$

Dans le cadre de l'expression de \mathcal{V}_1 comme une somme de potentiel de paires $u_1(\vec{r})$ isotropes, on peut démontrer (par un raisonnement tout à fait similaire à celui effectué dans les sections précédentes) que le premier terme de cette expansion peut s'obtenir par :

$$\langle \mathcal{V}_1 \rangle_0 = \frac{\rho^2 V}{2} \int_0^\infty u_1(r) g_0(r) 4\pi r^2 dr$$

La différence par rapport à l'expression obtenue précédemment est que la fonction de distribution radiale $g_0(r)$ qui apparaît dans l'intégrale est maintenant celle du système de référence (qui est supposée connue) et non celle du système étudié. Les termes d'ordre supérieur en β dans l'expression de F sont plus difficiles à évaluer. Une fois obtenue l'expression de l'énergie libre, on peut accéder à toutes les grandeurs thermodynamiques par les formules classiques utilisant les dérivées de F .

IV. Le fluide de van der Waals

L'équation d'état du gaz de van der Waals est une des équations d'état les plus simples pour décrire un fluide non idéal :

$$\left(p + \frac{N^2 a}{V^2} \right) (V - Nb) = N k_B T$$

Elle a tout d'abord été déterminée empiriquement. Nous montrerons ici comment on peut la retrouver par un traitement statistique dans le cadre d'un modèle d'interaction simple entre particules.

¹ Cette expansion correspond donc à une approximation dite de haute température.

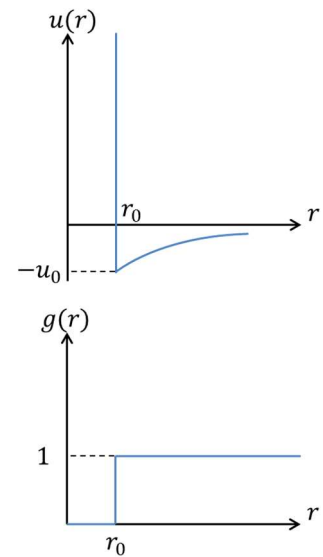
IV.1 Modèle d'interaction et hypothèses

Le fluide de van der Waals est décrit par des sphères dures de rayon r_0 qui s'attirent faiblement.

L'interaction entre les particules peut par exemple être décrite par le potentiel de paires suivant :

- Pour $r < r_0$, $u(r) = +\infty$
- Pour $r \geq r_0$, $u(r) = -u_0 \left(\frac{r_0}{r}\right)^6$

Par ailleurs, on fait l'hypothèse que la fonction de distribution radiale est nulle pour $r < r_0$ (2 particules ne peuvent pas se chevaucher), et vaut 1 sinon (il n'y a pas de corrélation entre les positions des particules). Cette approximation est acceptable dans le cas où le système est suffisamment dilué.



IV.2 Fonction de partition du fluide de van der Waals

L'obtention de la fonction de partition du fluide de van der Waals nécessite le calcul de l'intégrale de configuration $Z_N = \iiint \exp\left(-\frac{\mathcal{V}(\vec{r}^N)}{k_B T}\right) d\vec{r}^N$. Le calcul analytique de cette intégrale n'est pas possible avec le choix de potentiel de paires réalisé ici. Afin de faire ce calcul, il faut introduire une approximation de champ moyen :

$$\mathcal{V}(\vec{r}^N) = \sum_i \sum_{j>i} u(\vec{r}_{ij}) = \sum_i \bar{u}(\vec{r}_i)$$

On suppose donc qu'une particule i se déplace dans un champ moyen $\bar{u}(\vec{r}_i)$ créé par les autres particules. De plus, le fluide étant homogène, ce champ moyen ne dépend pas de la position de la particule ($\bar{u}(\vec{r}_i) = \bar{u}$), et donc on a $\mathcal{V}(\vec{r}^N) = N\bar{u}$. L'intégrale de configuration peut ainsi se réécrire comme :

$$Z_N = \iiint \exp\left(-\frac{N\bar{u}}{k_B T}\right) d\vec{r}^N = \exp\left(-\frac{N\bar{u}}{k_B T}\right) \iiint d\vec{r}^N$$

Dans le cas du gaz parfait, la dernière intégrale donnait V^N , avec V le volume du système. Mais ici, tout le volume n'est pas accessible pour une particule, en raison de l'impossibilité pour deux particules de se chevaucher. Ainsi, le volume accessible par une particule s'écrira $(V - V_{ex})$ où V_{ex} est le volume exclu, inaccessible pour la particule du fait de la présence des autres particules.

En combinant Z_N avec la partie cinétique Q_{cin} de la fonction de partition, on obtient la fonction de partition canonique du fluide de van der Waals :

$$Q(N, V, T) = \frac{(V - V_{ex})^N}{\Lambda^{3N} N!} \exp\left(-\frac{N\bar{u}}{k_B T}\right)$$

IV.3 Équation d'état de van der Waals

L'équation d'état de van der Waals est obtenue en calculant la pression :

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{N,T} = k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_{N,T} = \frac{Nk_B T}{V - V_{ex}} - N \left(\frac{\partial \bar{u}}{\partial V}\right)_{N,T}$$

Après réarrangement, on obtient :

$$\left(p + N \frac{\partial \bar{u}}{\partial V}\right) (V - V_{ex}) = Nk_B T$$

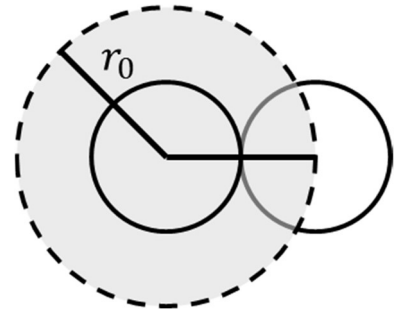
Afin de retrouver l'équation d'état de van der Waals bien connue, il reste à estimer \bar{u} et V_{ex} .

Estimation de V_{ex} :

Pour estimer le volume exclu, considérons tout d'abord une paire de particules. Comme représenté sur la figure ci-contre, le volume inaccessible pour une particule du fait de la présence de l'autre est une sphère de rayon r_0 , donc de volume $(4\pi r_0^3)/3$. Si on considère l'ensemble des $N(N-1)/2$ paires de particules dans le système, le volume exclu total vaut donc :

$$V_{ex,tot} = \frac{N(N-1)}{2} \times \frac{4\pi r_0^3}{3} \simeq N^2 \times \frac{2\pi r_0^3}{3} = NV_{ex}$$

Le volume exclu pour une particule est donc $V_{ex} = Nb$, avec $b = \frac{2\pi r_0^3}{3}$.



Estimation de \bar{u} :

On utilise la relation qui lie l'énergie potentielle moyenne à la fonction de distribution radiale, ce qui donne :

$$\bar{u} = \frac{\langle \mathcal{V} \rangle}{N} = \frac{\rho^2 V}{2N} \int_0^\infty u(r) g(r) 4\pi r^2 dr = \frac{\rho}{2} \int_0^\infty u(r) g(r) 4\pi r^2 dr = -\rho a$$

Le paramètre a peut être calculé dans le cadre du modèle d'interaction décrit plus haut. La fonction à intégrer est nulle pour $r < r_0$ car on a alors $g(r) = 0$. Pour des valeurs de r supérieures à r_0 , on a $g(r) = 1$. Au final, on a donc :

$$a = -\frac{1}{2} \int_0^\infty u(r) g(r) 4\pi r^2 dr = -\frac{1}{2} \int_{r_0}^\infty -u_0 \left(\frac{r_0}{r}\right)^6 4\pi r^2 dr = \frac{2\pi r_0^3}{3} u_0 = bu_0$$

Equation d'état de van der Waals

En réintroduisant les valeurs de \bar{u} et V_{ex} ainsi déterminées, on retrouve l'équation d'état du gaz de van der Waals :

$$\left(p + \frac{N^2 a}{V^2}\right) (V - Nb) = Nk_B T$$

L'obtention de l'équation d'état pour le fluide de van der Waals¹ a nécessité un certain nombre d'approximations qui font qu'elle est rapidement mise en défaut quand la densité augmente. La raison principale est l'estimation du volume exclu pour un fluide de sphères dures faite ici, qui considère comme additive la contribution de chaque paire. Néanmoins, sur le plan qualitatif, ce modèle est intéressant et suffisant pour prédire la transition de phase liquide/vapeur.

¹ On peut également obtenir l'équation d'état du fluide de van der Waals par la méthode des perturbations thermodynamiques en prenant comme référence un fluide de sphères dures, en traitant le terme attractif comme une perturbation, et en supposant que la fonction de distribution radiale du fluide de sphères dures vaut 0 pour $r < r_0$ et 1 sinon.

V. La transition de phase liquide-vapeur

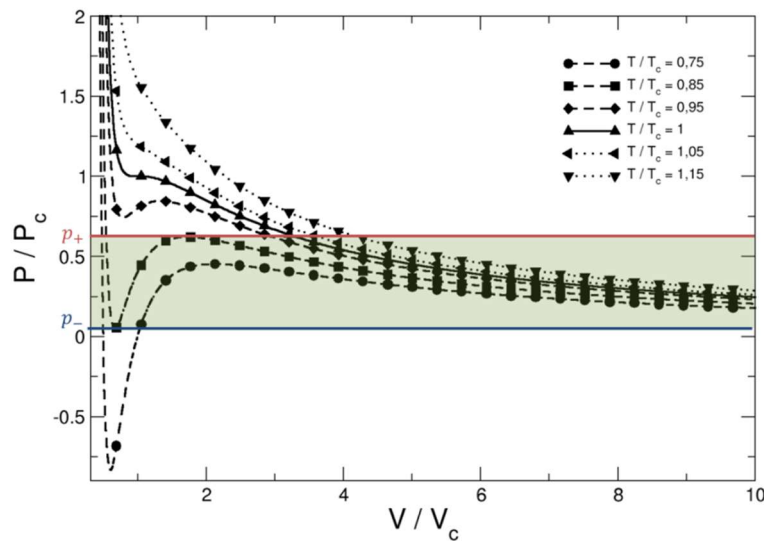
L'objectif de cette partie est de décrire de façon qualitative la transition de phase liquide/vapeur, qui est un modèle de transition de phase du premier ordre, dans le cadre du modèle de van der Waals.

V.1 Les isothermes de van der Waals

Réécrivons l'équation d'état en isolant la pression :

$$p = \frac{Nk_B T}{V - Nb} - \frac{N^2 a}{V^2}$$

La courbe donnant l'évolution de $p = f(V)$ à température fixée est appelée isotherme de van der Waals. La figure ci-dessous montre ces isothermes pour différentes températures, en utilisant des coordonnées réduites p/p_c , V/V_c , et T/T_c .



On observe trois comportements :

- A haute température ($T > T_c$), l'isotherme décroît de façon monotone. Le volume augmente lorsque la pression diminue, correspondant à un coefficient de compressibilité isotherme, défini par $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{N,T}$, positif.
- A basse température ($T < T_c$), l'isotherme présente un minimum et un maximum.
- Pour $T = T_c$, l'isotherme est monotone mais présente un point d'inflexion au point (V_c, p_c) .

Les paramètres p_c , V_c , et T_c sont appelés coordonnées critiques. Leurs expressions sont obtenues en utilisant le point d'inflexion de l'isotherme pour $T = T_c$. En effet en ce point, on peut écrire trois relations reliant p_c , V_c , et T_c :

- Equation d'état : $\left(p_c + \frac{N^2 a}{V_c^2} \right) (V_c - Nb) = Nk_B T_c$
- Tangente horizontale : $\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T=T_c, V=V_c} = 0$
- Point d'inflexion : $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_{T=T_c, V=V_c} = 0$

La résolution de ces équations permet d'obtenir :

$$T_c = \frac{8a}{27bk_B} \quad p_c = \frac{a}{27b^2} \quad V_c = 3Nb$$

V.2 Condition de stabilité

Analysons l'isotherme pour $T/T_c = 0,85$. On peut distinguer 3 domaines :

- A haute pression ($p/p_c > p_+$), le système a un volume faible, c'est-à-dire une densité élevée : le système est sous forme liquide.
- A basse pression ($p/p_c < p_-$), le système a un volume élevé, c'est-à-dire une densité basse : le système est gazeux.
- A pression intermédiaire, 3 valeurs du volume satisfont l'équation d'état. Pour le volume intermédiaire, la compressibilité est négative.

Dans le domaine des pressions intermédiaires, l'isotherme de van der Waals ne peut donc pas décrire le comportement du fluide. En effet, elle correspond à un état instable du système, car sa compressibilité isotherme est négative¹. Une façon de lever la contradiction est de considérer que dans cette gamme de pression intermédiaire et lorsque la compressibilité est négative, le système ne reste pas homogène mais se sépare en deux phases (elles-mêmes homogènes), l'une de faible densité et l'autre de haute densité : c'est la transition de phase liquide/vapeur.

V.3 La transition de phase liquide/vapeur

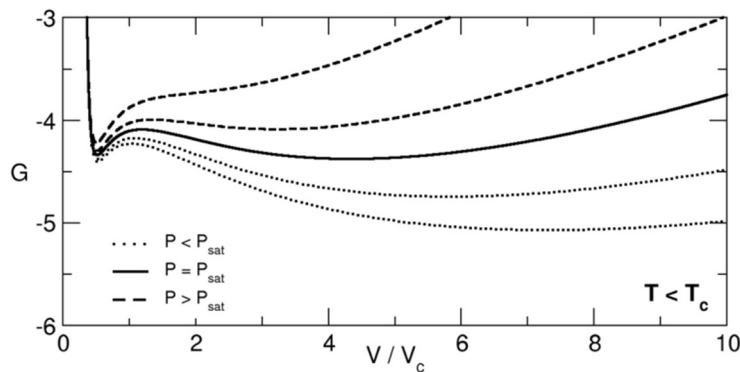
Pour étudier cette transition, nous allons nous placer dans l'ensemble isotherme-isobare. Ceci correspond à la situation expérimentale où le fluide est enfermé dans un cylindre fermé par un piston coulissant qui permet de contrôler la pression. Les parois du cylindre sont perméables à la chaleur de manière à ce que la température soit fixée par le milieu extérieur, mais imperméable aux particules de sorte que leur nombre reste constant.

Dans cet ensemble statistique, le potentiel thermodynamique est l'enthalpie libre $G = F + pV$. L'expression de F peut être obtenue à partir de la fonction de partition canonique du fluide de van der Waals, et on peut alors obtenir une expression pour G :

$$G = -k_B T \ln Q + pV = -Nk_B T \ln(V - Nb) - \frac{aN^2}{V} + pV + Nk_B T w(T)$$

où $w(T)$ est une fonction ne dépendant que de la température.

Par définition du potentiel thermodynamique, le volume du système sera tel que l'enthalpie libre sera minimale. La figure ci-dessous présente l'enthalpie libre du système en fonction du volume pour une température inférieure à T_c et pour différentes valeurs de p .

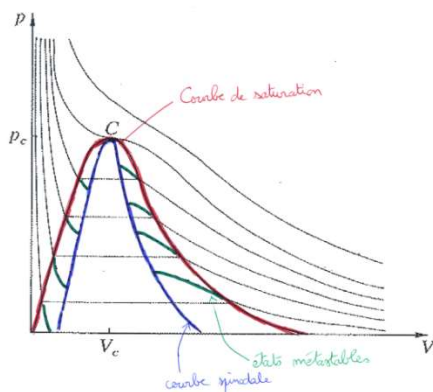


¹ Le coefficient de compressibilité isotherme est forcément positif pour un système stable. Une façon de le montrer est de noter qu'il est proportionnel aux fluctuations de volume dans l'ensemble isotherme-isobare : $\sigma_V^2 = k_B T V \kappa_T$

Notons l'évolution de ces courbes lorsqu'on diminue la pression :

- A très haute pression, il n'y a qu'un minimum qui correspond à une phase de faible volume. Il n'y a donc qu'un seul état stable : l'état liquide.
- Pour des pressions intermédiaires, on voit apparaître un second minimum qui correspond à un état de grand volume : la phase gaz. Au fur et à mesure que la pression diminue, le minimum correspondant à l'état gazeux devient de plus en plus profond. Pour une pression appelée pression de vapeur saturante $p_{sat}(T)$ les deux minima ont même valeur de G . La phase liquide et la phase gazeuse ont alors même stabilité. Lorsqu'on continue à diminuer la pression, la phase gazeuse devient plus stable que la phase liquide (pour laquelle on a toujours néanmoins un minimum de G).
- A très basse pression, le minimum correspondant à la phase liquide va disparaître. Il n'y aura qu'une seule phase stable : la phase gazeuse.

L'existence de deux minima sur une gamme de pression est une caractéristique d'une transition de phase dite du premier ordre. La transition de phase apparaît lorsque les deux minima correspondent à la même valeur de G . Lorsqu'on fixe la pression égale à p_{sat} , les deux phases liquide et vapeur peuvent coexister dans des proportions quelconques, puisqu'un transfert de particules d'une phase à l'autre ne changera pas la valeur de l'enthalpie libre totale.¹ La présence de deux minima de l'enthalpie libre même pour des pressions différentes de p_{sat} explique qu'il est possible d'observer un liquide sur-détendu ou un gaz surcomprimé. L'ensemble des informations discutées ci-dessus peut être résumé sur la figure suivante en revenant à un diagramme (p, V) .

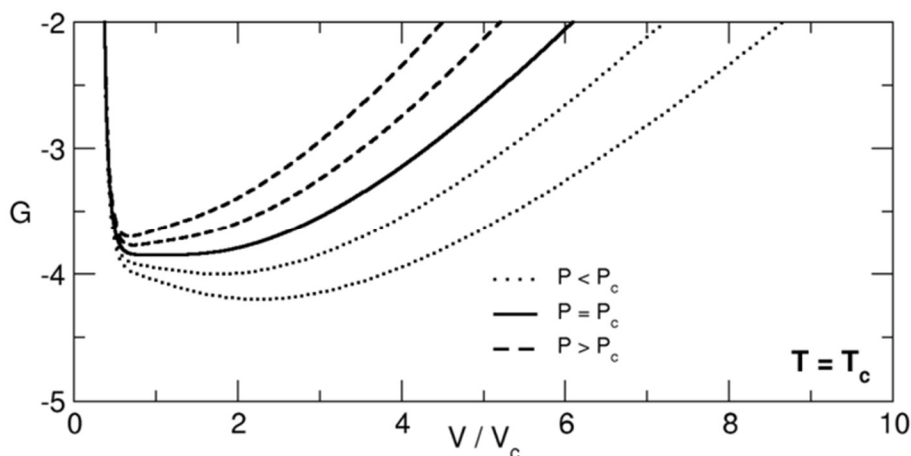


- Les isothermes pour les températures inférieures à T_c présentent une portion horizontale qui correspond à la pression de vapeur saturante.
- Les portions vertes correspondent à la partie des isothermes de van der Waals correspondant aux états métastables.
- La courbe (rouge) reliant les états stables lors des transitions de phase est appelée courbe de saturation.
- La courbe (bleue) reliant la limite de métastabilité est appelée courbe spinodale.
- Le point C correspond au point critique de coordonnées (p_c, T_c, V_c) .

¹ Par contre, le volume total du système va varier, puisque les deux phases n'ont pas la même densité. On dit parfois qu'une transition de phase du premier ordre est caractérisée par une discontinuité d'une dérivée première du potentiel thermodynamique, ici le volume. En réalité, ce qui est discontinu, c'est la valeur du volume *dans le cas où le système resterait monophasique à chaque instant*. En pratique, lors de la transition de phase, le volume « physique » total du système (somme du volume de la phase gaz et de la phase liquide) va rester continu au cours de la transition de phase.

V.4 La transition critique

Il est intéressant de regarder les courbes $G = f(V)$ pour la température critique T_c et pour différentes valeurs de la pression.



Pour chaque pression, il n'y a qu'un seul minimum, donc un seul état stable pour le système. Pour une pression égale à la pression critique, la courbe $G = f(V)$ est très « plate » autour du minimum. En conséquence, la valeur du volume du système est très mal définie, et la densité du système peut fluctuer énormément. C'est ce qui donne lieu au phénomène d'opalescence critique.¹

Conclusion

Nous avons vu dans ce chapitre comment il est possible d'étudier les fluides moléculaires dans le cadre de la thermodynamique statistique et d'aller au-delà de l'approximation de type gaz parfait. Le formalisme développé fait intervenir une quantité importante pour décrire la structure du fluide, accessible expérimentalement : la fonction de distribution de paires.

Afin de dépasser l'impossibilité de calculer analytiquement les fonctions de partition pour des potentiels d'interaction complexe, nous avons introduit les méthodes de perturbation en thermodynamique. Celles-ci sont utilisées encore aujourd'hui pour développer des équations d'état fondées sur une description moléculaire (allant au-delà de l'hypothèse « mono-atomique » des molécules réalisée ici) et une approche statistique. Il est à noter que cette démarche n'est pas complètement analytique dans la plupart des cas et nécessite de calculer numériquement certaines intégrales.

L'approche développée ici repose sur la détermination de l'énergie libre du système grâce à l'utilisation d'approximations. Alternativement, la simulation moléculaire est une autre approche qui s'affranchit de ces hypothèses et permet de calculer directement (et numériquement) les propriétés thermodynamiques d'un système.

¹ Le système prend une allure « brouillardeuse » car les fluctuations de densité macroscopiques font varier l'indice optique et donc la diffusion de la lumière.

Partie 8 : Introduction à la simulation moléculaire

Introduction

Ce chapitre est une introduction aux techniques de simulation moléculaire, qui sont devenues un outil indispensable pour l'étude de systèmes complexes, complémentaire des approches analytiques et des approches expérimentales. L'objectif des simulations moléculaires est à la fois de permettre de rationaliser des observations expérimentales macroscopiques à l'aide d'une interprétation microscopique, mais aussi de réaliser des prédictions. De nombreux ouvrages et/ou de ressources en lignes (abordables) traitent en détail des méthodes de simulation (voir bibliographie pour quelques exemples). Le but de ce chapitre n'est pas de donner une vision exhaustive des simulations mais d'en décrire les grandes lignes pour en comprendre les principes et les enjeux (au prix parfois de simplifications).

I. Approche numérique de la thermodynamique statistique

I.1 Limitations de l'approche analytique

Nous avons vu que la connaissance de la fonction de partition d'un système permet d'accéder à toutes les grandeurs macroscopiques d'équilibre. On peut donc dire formellement que toute la difficulté de la thermodynamique statistique repose sur le calcul de la fonction de partition. Dans le cadre d'un système moléculaire, dans lequel on décrit les particules par leurs coordonnées $\vec{r} = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ et leurs impulsions $\vec{p} = (\vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N)$, on rappelle que la fonction de partition canonique peut s'exprimer selon :

$$Q(N, V, T) = \frac{1}{\Lambda^{3N} N!} \iiint \exp\left(-\frac{\mathcal{V}(\vec{r})}{k_B T}\right) d\vec{r}^N = \frac{1}{\Lambda^{3N} N!} Z_N$$

La réelle difficulté réside donc dans l'évaluation de la partie configurationnelle Z_N de la fonction de partition. Nous avons vu que même dans le cas de potentiels d'interaction très simples entre les particules (comme le modèle de van der Waals), il est nécessaire de réaliser des approximations parfois importantes pour obtenir une expression analytique de Z_N . Une autre approche consiste à calculer numériquement la fonction de partition (ou plutôt directement des grandeurs thermodynamiques). C'est cette approche qui est appelée simulation (moléculaire). La simulation n'est pas seulement une façon de dépasser les limites de l'approche analytique, mais elle permet également de faire le lien entre une théorie simplifiée (modèle d'interaction + approximations) et les résultats expérimentaux.

I.2 Approche numérique directe

L'objectif est donc de calculer la valeur d'une grandeur thermodynamique A , définie comme :

$$A = \langle a(\vec{r}, \vec{p}) \rangle = \iiint a(\vec{r}, \vec{p}) \mathcal{P}(\vec{r}, \vec{p}) d\vec{r} d\vec{p}$$

Dans cette équation, $\mathcal{P}(\vec{r}, \vec{p})$ est la densité de probabilité des microétats dans l'ensemble statistique considéré¹, et $a(\vec{r}, \vec{p})$ est la quantité microscopique associée à A . L'approche numérique directe exhaustive correspondrait à modéliser tous les microétats accessibles au système.

¹ Par exemple, dans l'ensemble canonique $\mathcal{P}_{NVT}(\vec{r}, \vec{p}) = \exp(-\beta E(\vec{r}, \vec{p})) / Q(N, V, T)$

Imaginons par exemple un système de 2 particules, chacune pouvant se trouver dans 2 états (1/2). Dans une approche exhaustive, il faudrait calculer l'énergie des 4 états possibles et calculer (dans l'ensemble canonique) :

$$Q(N, V, T) = \exp(-\beta E_{1,1}) + \exp(-\beta E_{1,2}) + \exp(-\beta E_{2,1}) + \exp(-\beta E_{2,2})$$

La probabilité de chacun des microétats est $\mathcal{P}(i, j) = \exp(-\beta E_{i,j}) / Q(N, V, T)$, puis on a :

$$A = a(1,1)\mathcal{P}(1,1) + a(1,2)\mathcal{P}(1,2) + a(2,1)\mathcal{P}(2,1) + a(2,2)\mathcal{P}(2,2) = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 a(i, j)\mathcal{P}(i, j)$$

Si on avait maintenant 100 particules, le nombre de termes à calculer dans la somme finale deviendrait égal à $2^{100} \simeq 1,3 \cdot 10^{30}$. Même si on pouvait calculer chacun des termes en une attoseconde (10^{-18} s),¹ il faudrait 400 millions d'années pour obtenir A . Cette stratégie directe exhaustive est donc vouée à l'échec et il faut renoncer à reproduire tous les microétats (configurations) et se limiter à un nombre restreint (échantillon) pour obtenir une estimation des grandeurs recherchées.

Supposons donc qu'on génère **aléatoirement** un nombre M de microétats possibles \mathcal{C}_m pour le système. A partir de cet ensemble de configurations, on peut calculer une valeur approchée de la probabilité de chacun de ces microétats puis une approximation de A :

$$\tilde{\mathcal{P}}(\mathcal{C}_m) \simeq \frac{\exp(-\beta E_m)}{\sum_{k=1}^M \exp(-\beta E_k)} \quad \rightarrow \quad \tilde{A} \simeq \sum_{m=1}^M a(\mathcal{C}_m)\tilde{\mathcal{P}}(\mathcal{C}_m)$$

Cette approche directe est tout à fait justifiée et à mesure qu'on augmente M , l'estimation obtenue \tilde{A} se rapproche de la vraie valeur A . Néanmoins, en pratique, la convergence de ce calcul en fonction de M est très lente. La raison en est que la majorité des configurations ont une probabilité $\mathcal{P}(\mathcal{C}_m)$ négligeable, de sorte que les échantillons, de taille réduite, obtenus ne sont pas représentatifs de la loi de distribution \mathcal{P} .

1.3 Les méthodes de simulation moléculaire

Le principe des méthodes de simulation moléculaire est de générer un échantillon de microétats **représentatifs** du système. Autrement dit, elles permettent de générer des configurations \mathcal{C}_m du système avec une fréquence qui correspond à leur probabilité $\mathcal{P}(\mathcal{C}_m)$ dans l'ensemble statistique considéré. Le calcul de la grandeur moyenne d'intérêt dans ce cas est réalisé par une moyenne arithmétique « simple » :

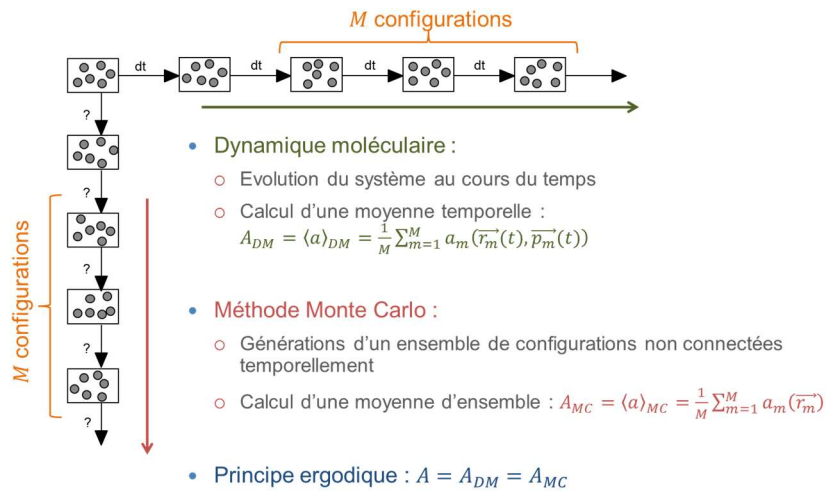
$$\tilde{A} \simeq \frac{1}{M} \sum_{m=1}^M a(\mathcal{C}_m)$$

Les deux méthodes de simulation moléculaire les plus utilisées qui permettent de générer de tels échantillons sont :

- la méthode Monte Carlo (MC) : dans cette méthode, une succession de configurations est générée, qui ne sont pas connectées entre elles par des lois physiques. On calcule alors « réellement » une moyenne d'ensemble.
- la dynamique moléculaire (DM) : dans le cadre de cette méthode, les configurations successivement générées sont connectées entre elles par les lois de la mécanique newtonienne. La moyenne réalisée est donc une moyenne temporelle.

¹ En pratique, le superordinateur le plus puissant au monde en 2016 est capable de réaliser « seulement » $100 \cdot 10^{15}$ opérations à la seconde.

L'équivalence entre les deux approches repose sur le principe d'ergodicité, qui postule l'équivalence des moyennes temporelles et d'ensemble.



Les premières simulations moléculaires ont été réalisées dès la mise à disposition des ordinateurs pour des applications non militaires. Metropolis, Rosenbluth et Teller ont effectué la première simulation Monte Carlo d'un liquide (modélisé par des particules de sphères dures) en 1953. La première simulation de dynamique moléculaire d'un fluide de « disques durs » date de 1956 (Alder et Wainright). En 1964, Rahman a réalisé la première simulation de DM d'un liquide simple (argon). Depuis lors, l'augmentation de la puissance des calculateurs ainsi que des développements algorithmiques ont permis d'étudier des systèmes de plus en plus gros (jusqu'à plusieurs centaines de milliers d'atomes) et complexes (mélanges, biomolécules...), et la simulation moléculaire est devenue incontournable dans de nombreux domaines de la physique, de la chimie et de la biologie.

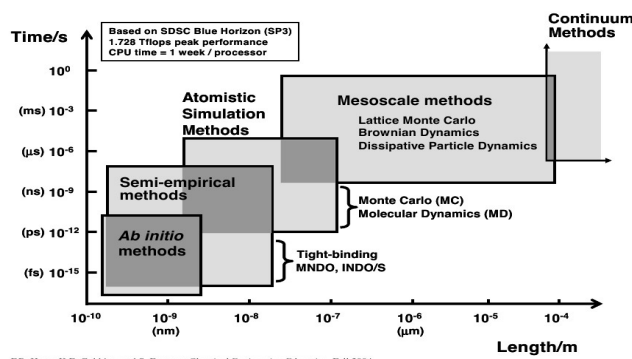
II. Description d'un système moléculaire

II.1 Les différentes échelles de description

Il existe différents niveaux de représentation d'un système physique, allant d'une description à l'échelle sub-atomique à une description macroscopique continue. En fonction du niveau de description utilisé, les théories physiques permettant de décrire le système vont être différentes et les processus physiques/chimiques accessibles seront différents.

Niveau de description	Théorie physique correspondante	Processus accessibles	Ordres de grandeur
Electronique : noyaux+électrons	Mécanique quantique	Transferts de charge, rupture/formation de liaison	$\text{Å} - nm$ ≤ 1000 atomes
Atomique : noyaux (e^- implicites)	Mécanique classique newtonienne	Grandeurs thermophysiques, interactions moléculaires « fines », équilibres de phases...	$nm - \mu m$ $\leq 10^6$ atomes
Mésoscopique : « Grappe » d'atomes/molécules	Mécanique de Langevin	Grandeurs thermophysiques, équilibres de phases...	$\mu m - mm$ $\leq 10^6$ particules
Macroscopique : milieu continu	Mécanique des milieux continus	Résistance de matériaux...	$mm - m$

Un point important est que plus la description du système est détaillée, plus le nombre de particules va être grand et les temps de calcul importants. Ceci implique que l'utilisation d'une description détaillée limite les échelles de taille et de temps accessibles dans une simulation moléculaire, ce que qui est souvent représenté dans un diagramme « diagonal », comme celui-ci-contre.



Le choix de la représentation à utiliser dépend donc : (i) de la propriété qui veut être calculée, et (ii) d'un compromis entre échantillonnage et précision. Le deuxième point est important : l'utilisation d'une représentation détaillée permet d'avoir une meilleure évaluation des propriétés des configurations C_m , mais en contrepartie, le nombre M de configurations qui pourront être générées sera limité, et donc la moyenne calculée sera plus incertaine.

II.2 Représentation à l'échelle atomique

Dans la suite, on choisira de représenter les systèmes moléculaires à l'échelle atomique. On décrira une configuration du système par la position de tous les atomes $\vec{r} = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ et, dans le cas de la dynamique moléculaire, leurs impulsions $\vec{p} = (\vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N)$. On se placera par ailleurs dans l'approximation de Born-Oppenheimer, de telle sorte qu'on ne considèrera qu'un seul état électronique (en général l'état fondamental).

On définit couramment l'**espace des phases** comme l'ensemble des microétats accessibles à un système, définis par les coordonnées et les impulsions $\{\vec{r}, \vec{p}\}$. L'**espace des configurations** lui définit l'ensemble des configurations $\{\vec{r}\}$ possibles. La surface d'énergie potentielle est l'énergie potentielle du système en fonction des coordonnées des atomes. Ainsi, à tout point de l'espace des configurations correspond un point sur la surface d'énergie potentielle (SEP).

II.3 Les champs de force

L'utilisation de la mécanique quantique pour définir l'énergie d'un système est très coûteuse en temps/puissance de calcul. Ceci implique que la taille des systèmes pouvant être traités par la mécanique quantique (QM) est typiquement limitée à quelques centaines d'atomes et sur des échelles de temps de l'ordre de quelques dizaines de picosecondes. Lorsqu'on est intéressé aux calculs de grandeurs thermodynamiques, cette limitation est problématique, car un échantillonnage important est nécessaire pour obtenir une bonne précision sur ces grandeurs.

Dans la suite on utilisera donc, sauf mention contraire, une représentation atomique dans laquelle les électrons ne sont pas considérés explicitement pour le calcul de l'énergie des configurations. On parle de Mécanique Moléculaire (MM).

Dans une approche MM, une molécule est décrite comme une collection d'atomes portant une charge partielle et reliés par des liaisons chimiques. L'énergie d'un système est exprimée de façon simple comme la somme de différents termes :

$$E = E_{\text{électrostatique}} + E_{\text{dispersion-repulsio}} + E_{\text{liaison}} + E_{\text{angle}} + E_{\text{torsion}}$$

On distingue les **interactions entre atomes liés** (c'est-à-dire séparés par au maximum 3 liaisons) et les interactions entre atomes non-liés. Une expression « classique » des différents termes, pour un système comptant N atomes est la suivante :

$$E = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \\ + \sum_{b=1}^{Nb} k_b (l_b - l_{0,b})^2 + \sum_{a=1}^{Na} k_a (\theta_a - \theta_{0,a})^2 + \sum_{\tau=1}^{N\tau} \sum_{n=1}^4 \frac{V_n}{2} [1 + \cos(n\varphi_\tau - \delta_\tau)]$$

Interactions entre atomes non liés (ou potentiels intermoléculaires) :

- $E_{\text{électrostatique}}$: il s'agit de l'interaction entre les charges partielles (q_i et q_j) portées par les différents atomes. Elle est classiquement calculée à l'aide d'un potentiel de type coulombien. Ce terme est bien sûr primordial lorsqu'on étudie des molécules chargées ou polaires. Cette interaction est dite de longue portée car elle reste grande même pour des distances interatomiques de quelques dizaines d'angströms.
- $E_{\text{dispersion-répulsion}}$: cette contribution énergétique contient deux termes. Le premier, attractif (en $(1/r_{ij})^6$) correspond à l'interaction de dispersion attractive qui est l'une des contributions des forces de van der Waals (interaction de London). La seconde partie, répulsive, (en $(1/r_{ij})^{12}$), correspond à la répulsion à courte portée due à la non-interpénétrabilité des nuages électroniques. La somme de ces deux termes (dispersion et répulsion exprimés de cette façon) est communément appelée potentiel de Lennard-Jones. Contrairement aux interactions électrostatiques, les interactions de dispersion-répulsion sont à très courte portée et deviennent très faibles pour des distances supérieures à 10-15 angströms. Pour autant, elles jouent un rôle fondamental puisqu'elles sont présentes dans toutes les molécules.

Interactions entre atomes liés (ou potentiels intramoléculaires) :

- E_{liaison} : ce terme correspond à la contribution des liaisons représentées par un potentiel harmonique. La constante de force k_b permet de caractériser la force de la liaison et $l_{0,b}$ sa longueur à l'équilibre.
- E_{angle} : ce terme est la contribution à l'énergie due à la valeur des angles de valence. Il est aussi typiquement représenté par un potentiel harmonique.
- E_{torsion} : ce terme permet de reproduire la variation de l'énergie lors de la rotation des atomes autour d'une liaison. Ce potentiel a la particularité d'être périodique (*a minima* avec une périodicité de 360°).

On nomme **champ de forces** (« forcefield » en anglais) l'expression analytique permettant le calcul de l'énergie du système ainsi que la valeur des différents paramètres qui y apparaissent (charges partielles, constantes de force...).¹ L'environnement chimique d'un atome est encodé par la notion de « **types d'atomes** », qui possèdent des caractéristiques différentes. Par exemple, un carbone sp^2 sera typiquement décrit par des paramètres (charges partielles, constantes de force des liaisons dans lesquelles il est impliqué) différents de ceux d'un carbone sp^3 . Le nombre et la nature des types d'atomes dépendent du champ de forces. On peut par exemple considérer que tous les atomes de carbone sp^2 sont chimiquement équivalents et n'utiliser qu'un type d'atome ou au contraire considérer qu'un carbone d'un groupement

¹ Deux champs de force peuvent par exemple correspondre à la même expression analytique mais différés par la valeur des paramètres.

carbonyle est très différent d'un carbone éthylénique et utiliser des types différents pour ces deux situations. Plus il y a de types d'atomes différents, plus le champ de forces sera précis, car le nombre d'environnements chimiques pris en compte est plus grand. Néanmoins, augmenter le nombre de types d'atomes peut nuire à la **transférabilité** du champ de forces. La transférabilité consiste à pouvoir réutiliser des paramètres d'un type d'atome déjà connu pour décrire un atome dans un environnement chimique proche. Cette notion de transférabilité est donc importante dans la perspective de pouvoir faire des **prédictions** sur des molécules nouvelles. Il faut donc faire un choix entre une description très précise des environnements chimiques pour décrire au mieux une molécule ou bien au contraire une description « moyenne » permettant de reproduire un plus grand nombre de situations, au prix d'une moindre précision pour une molécule donnée.

De la même manière qu'il existe plusieurs méthodes de calcul de l'énergie en mécanique quantique, il existe de nombreux champs de forces. Certains champs de force utilisent des termes supplémentaires à ceux présentés ici dans le calcul de l'énergie. C'est notamment le cas des champs de force polarisables qui incluent un terme tenant compte explicitement de la déformation du nuage électronique d'un atome lorsqu'il est soumis au champ électrostatique créé par les autres atomes. L'ajout de termes améliore la description du système au prix d'un temps de calcul supplémentaire (qui va donc limiter la taille de l'échantillonnage possible). Ce surcoût est parfois nécessaire lorsque par exemple on étudie des systèmes très polarisables. Le choix du champ de forces résulte donc d'un compromis entre précision du calcul et taille de l'échantillonnage.

L'utilisation d'un champ de forces pour décrire l'énergie d'un système présente donc des avantages par rapport à l'utilisation de la mécanique quantique mais également des limitations. L'avantage principal consiste en son faible coût en temps/puissance de calcul qui permet d'étudier des systèmes beaucoup plus grands (quelques centaines de milliers contre quelques centaines d'atomes) et sur des échelles de temps beaucoup plus grandes (jusqu'à quelques μs contre quelques centaines de ps). En revanche, il n'est pas possible d'étudier des processus dans lesquels il y a des ruptures/formations de liaison, ou bien des changements d'état électronique. Pour pallier en partie ces limitations, il est possible de réaliser des simulations dites multi-échelles QM/MM dans lesquelles une petite partie du système (celle où se déroule la réactivité) est décrite au niveau QM et le reste du système est décrit au niveau MM. Le prix Nobel de chimie 2013 est d'ailleurs venu récompenser trois pionniers de ces simulations multi-échelles (M. Karplus, M. Levitt, et A. Warshel).

III. La méthode Monte Carlo

Le but de la méthode Monte Carlo est de calculer la part des propriétés thermodynamiques qui provient des interactions entre molécules, l'intégration sur la partie cinétique pouvant être conduite analytiquement. Ainsi, on cherche à calculer (la dernière équation concerne l'ensemble canonique) :

$$A = \langle a(\vec{r}) \rangle = \iiint a(\vec{r}) \mathcal{P}(\vec{r}) d\vec{r} = \frac{\iiint a(\vec{r}) \exp(-\beta E(\vec{r})) d\vec{r}}{\iiint \exp(-\beta E(\vec{r})) d\vec{r}}$$

Le problème se « réduit » donc mathématiquement au calcul d'intégrales. Avant de présenter la méthode Monte Carlo dans le cadre des simulations moléculaires, nous allons présenter succinctement le principe de l'intégration par la méthode Monte Carlo sur l'exemple du calcul d'une intégrale en une dimension :

$$I = \int_a^b f(x) dx$$

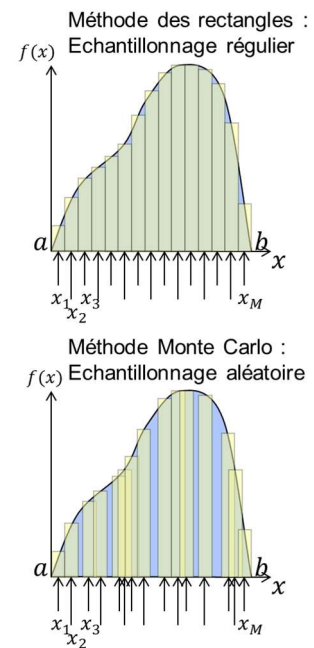
III.1 Calcul d'une intégrale par la méthode Monte Carlo

L'une des méthodes les plus simples pour calculer l'intégrale I est la méthode des rectangles, schématisée ci-contre. Il suffit de découper l'intervalle $[a; b]$ en M segments réguliers de largeur $\Delta x = (b - a)/M$ et d'approcher I par la somme des aires de tous les rectangles :

$$I \simeq \sum_{i=1}^M f(x_i) \Delta x = (b - a) \times \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M f(x_i) = (b - a) \times \overline{f(x)}$$

La valeur obtenue sera d'autant plus précise que le nombre de segments M est grand.

Dans la dernière égalité, $\overline{f(x)}$ désigne la moyenne arithmétique des M valeurs $f(x_i)$. Le principe de la méthode Monte Carlo est de calculer cette moyenne non pas en prenant les points x_i exactement équidistants les uns des autres, mais en choisissant M valeurs de x_i **aléatoires mais issues d'une distribution uniforme** sur $[a; b]$. On peut montrer que les deux approches convergent vers la même valeur de I pour une grande valeur de points M .



L'avantage de la méthode Monte Carlo par rapport à la méthode des rectangles tient dans ses propriétés de convergence en fonction du nombre de points M lorsqu'on calcule des intégrales pour une fonction de plusieurs dimensions. On peut en effet montrer que pour une fonction en d dimensions, l'erreur sur la valeur de l'intégrale est proportionnelle à $M^{-2/d}$ dans la méthode des rectangles tandis qu'elle est proportionnelle à $M^{-1/2}$ (donc indépendante de d) dans la méthode Monte Carlo. En pratique, l'utilisation de la méthode Monte Carlo est donc plus efficace à partir du moment où $d > 4$.

III.2 L'échantillonnage préférentiel

Si on applique la méthode Monte Carlo décrite ci-dessus au calcul d'une grandeur thermodynamique dans l'ensemble canonique, on obtient :

$$A = \frac{\iiint a(\vec{r}) \exp(-\beta E(\vec{r})) d\vec{r}}{\iiint \exp(-\beta E(\vec{r})) d\vec{r}} \simeq \frac{\sum_{i=1}^M a(\mathcal{C}_i) \exp(-\beta E_i)}{\sum_{i=1}^M \exp(-\beta E_i)} = \sum_{i=1}^M a(\mathcal{C}_i) \tilde{\mathcal{P}}(\mathcal{C}_i)$$

où \mathcal{C}_i correspond à une configuration du système prise de façon aléatoire et E_i son énergie. La méthode Monte Carlo marche d'autant mieux que la fonction à intégrer varie peu sur l'intervalle d'intégration¹. Malheureusement, dans le cas du calcul d'une grandeur thermodynamique, le nombre de microétats pour lesquels $\tilde{\mathcal{P}}(\mathcal{C}_i)$ est non-négligeable est très faible par rapport au nombre de configurations possibles. Ceci rend la méthode en pratique assez peu efficace.

Revenons à notre intégrale I en une dimension. Pour améliorer l'évaluation de I , il est en réalité préférable de maximiser le nombre d'évaluations de la fonction f dans les zones où celle-ci prend des valeurs importantes. C'est ce qu'on appelle **l'échantillonnage préférentiel** (« importance sampling » en anglais). Dans l'échantillonnage préférentiel, au lieu de choisir les points x_i dans une distribution uniforme entre a et b , on va les choisir selon une loi de distribution $\rho(x)$, de telle sorte qu'on va évaluer la fonction f plus

¹ Le cas limite étant une fonction constante pour laquelle on obtient la bonne valeur quel que soit l'échantillon des M points.

souvent pour les valeurs de x où $f(x)$ est grand. Dans ce cas, on peut démontrer que I peut se calculer comme¹ :

$$I \simeq \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \frac{f(x_i)}{\rho(x_i)}$$

En appliquant cette formule au calcul de A , on obtient :

$$A \simeq \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \frac{a(\mathcal{C}_i) \mathcal{P}(\mathcal{C}_i)}{\rho(\mathcal{C}_i)}$$

On voit alors que pour que chaque terme de la somme soit « non-négligeable », il « suffit » d'échantillonner les configurations selon une distribution telle que $\rho(\mathcal{C}_i) = \mathcal{P}(\mathcal{C}_i)$. On pourra alors calculer la valeur de A par une moyenne arithmétique non pondérée des $a(\mathcal{C}_i)$ sur l'ensemble des configurations testées :

$$A \simeq \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M a(\mathcal{C}_i)$$

III.3 Chaînes de Markov et micro-réversibilité

La question qui reste en suspens est de réussir à générer des configurations \mathcal{C}_i du système telles que leur distribution corresponde à la distribution de Boltzmann $\mathcal{P}(\mathcal{C}_i)$. La méthode utilisée dans le cadre des simulations Monte Carlo est de créer une succession de configurations formant une chaîne de Markov².

Une chaîne de Markov est constituée d'une succession de configurations $\{\mathcal{C}(t)\}_{t=1,M}$ qui suit une loi de distribution $\rho(\mathcal{C})$ donnée avec les caractéristiques suivantes :

- Soit \mathcal{C}_i la configuration au pas t : $\mathcal{C}(t) = \mathcal{C}_i$
- Au pas $(t + 1)$, la configuration sera :
 - Soit une nouvelle configuration : $\mathcal{C}(t + 1) = \mathcal{C}_k$ avec une probabilité $W(\mathcal{C}_i \rightarrow \mathcal{C}_k)$
 - Soit la même configuration $\mathcal{C}(t + 1) = \mathcal{C}_i$ avec une probabilité $(1 - \sum_{k \neq i} W(\mathcal{C}_i \rightarrow \mathcal{C}_k))$
- La probabilité de transition $W(\mathcal{C}_i \rightarrow \mathcal{C}_k)$ de \mathcal{C}_i vers \mathcal{C}_k :
 - Ne dépend que de \mathcal{C}_i , \mathcal{C}_k , et de la loi de distribution $\rho(\mathcal{C})$
 - Ne dépend pas des configurations précédentes $\{\mathcal{C}(\tau)\}_{\tau=1,t}$ de la chaîne

Il reste à définir la loi de passage $W(\mathcal{C}_i \rightarrow \mathcal{C}_k)$ de telle sorte à ce que les configurations de la chaîne de Markov suivent la loi de distribution $\rho(\mathcal{C})$. Pour cela, écrivons la probabilité d'être dans la configuration \mathcal{C}_i au pas $(t + 1)$:

$$P(\mathcal{C}_i, t + 1) = \left[P(\mathcal{C}_i, t) - \sum_{k \neq i} P(\mathcal{C}_i, t) W(\mathcal{C}_i \rightarrow \mathcal{C}_k) \right] + \sum_{k \neq i} P(\mathcal{C}_k, t) W(\mathcal{C}_k \rightarrow \mathcal{C}_i)$$

Le **premier terme** correspond à la probabilité de rester dans la configuration \mathcal{C}_i , tandis que le **second terme** correspond à la probabilité d'arriver dans la configuration \mathcal{C}_i depuis une autre configuration \mathcal{C}_k . Au bout d'un certain nombre de pas, la chaîne atteint un équilibre stationnaire, c'est-à-dire que la probabilité

¹ Dans la formule ci-dessous, on retrouve bien l'expression obtenue à la section précédente pour une loi de distribution uniforme $\rho(x) = C^{te} = 1/(b - a)$.

² On devrait appeler en toute rigueur ces simulations MCMC (pour Markov Chain Monte Carlo), mais dans le contexte des simulations moléculaires, on parle simplement de simulations Monte Carlo.

d'observer la configuration \mathcal{C}_i ne doit plus dépendre de t , mais seulement de sa probabilité : $P(\mathcal{C}_i, t + 1) = P(\mathcal{C}_i, t) = \rho(\mathcal{C}_i)$. On a alors :

$$\sum_{k \neq i} \rho(\mathcal{C}_i) W(\mathcal{C}_i \rightarrow \mathcal{C}_k) = \sum_{k \neq i} \rho(\mathcal{C}_k) W(\mathcal{C}_k \rightarrow \mathcal{C}_i)$$

Cette équation traduit le fait que la probabilité de « détruire » la configuration \mathcal{C}_i est égale à la probabilité de « créer » cette même configuration. Cette condition impose des contraintes sur la loi de passage $W(\mathcal{C}_i \rightarrow \mathcal{C}_k)$ en fonction de la distribution $\rho(\mathcal{C})$ des configurations souhaitée. En pratique, on choisit d'imposer une condition plus stricte (suffisante mais pas nécessaire), qui assure qu'on a cette égalité :

$$\forall i, \forall k, \rho(\mathcal{C}_i) W(\mathcal{C}_i \rightarrow \mathcal{C}_k) = \rho(\mathcal{C}_k) W(\mathcal{C}_k \rightarrow \mathcal{C}_i)$$

Cette condition est appelée condition de **micro-réversibilité** (ou **balance détaillée**). Elle traduit le fait que la probabilité de « créer » la configuration \mathcal{C}_k à partir de la configuration \mathcal{C}_i est égale à la probabilité de « créer » la configuration \mathcal{C}_i à partir de la configuration \mathcal{C}_k , pour tout couple de configurations $\{\mathcal{C}_i, \mathcal{C}_k\}$.

III.4 Le critère de Metropolis

Dans le cadre des simulations moléculaires, on souhaite que la distribution des configurations $\rho(\mathcal{C})$ soit égale à la distribution de Boltzmann $\mathcal{P}(\mathcal{C})$ dans l'ensemble statistique considéré. L'algorithme de Metropolis permet de déterminer la loi de passage $W(\mathcal{C}_i \rightarrow \mathcal{C}_k)$ permettant de réaliser cette condition dans le cadre de la condition de micro-réversibilité. Cette condition impose, pour tout i et tout k :

$$\frac{W(\mathcal{C}_i \rightarrow \mathcal{C}_k)}{W(\mathcal{C}_k \rightarrow \mathcal{C}_i)} = \frac{\rho(\mathcal{C}_k)}{\rho(\mathcal{C}_i)} = \frac{\mathcal{P}(\mathcal{C}_k)}{\mathcal{P}(\mathcal{C}_i)}$$

En pratique, la construction d'une chaîne de Markov se fait selon la procédure suivante :

1. A partir d'une configuration \mathcal{C}_i au pas t , on génère une nouvelle configuration \mathcal{C}_k , avec une probabilité $P_{gen}(\mathcal{C}_i \rightarrow \mathcal{C}_k)$.
2. On accepte la nouvelle configuration \mathcal{C}_k pour le pas $(t + 1)$ avec une probabilité $P_{acc}(\mathcal{C}_i \rightarrow \mathcal{C}_k)$

Ces deux étapes étant indépendantes, on a :

$$W(\mathcal{C}_i \rightarrow \mathcal{C}_k) = P_{gen}(\mathcal{C}_i \rightarrow \mathcal{C}_k) \times P_{acc}(\mathcal{C}_i \rightarrow \mathcal{C}_k)$$

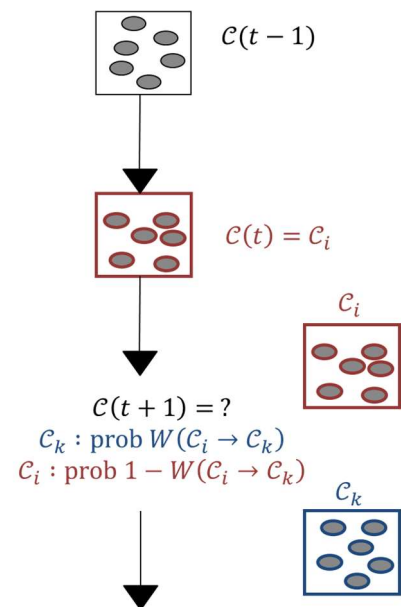
On considèrera par la suite que la probabilité de générer une configuration à partir d'une autre est indépendante des deux configurations considérées : $P_{gen}(\mathcal{C}_i \rightarrow \mathcal{C}_k) = P_{gen}(\mathcal{C}_k \rightarrow \mathcal{C}_i)$.

On a alors :

$$\frac{P_{acc}(\mathcal{C}_i \rightarrow \mathcal{C}_k)}{P_{acc}(\mathcal{C}_k \rightarrow \mathcal{C}_i)} = \frac{\mathcal{P}(\mathcal{C}_k)}{\mathcal{P}(\mathcal{C}_i)}$$

Pour satisfaire cette équation, Metropolis a proposé d'utiliser les formules suivantes :

- Si $\mathcal{P}(\mathcal{C}_k) > \mathcal{P}(\mathcal{C}_i)$, $P_{acc}(\mathcal{C}_i \rightarrow \mathcal{C}_k) = 1$
- Si $\mathcal{P}(\mathcal{C}_k) < \mathcal{P}(\mathcal{C}_i)$, $P_{acc}(\mathcal{C}_i \rightarrow \mathcal{C}_k) = \frac{\mathcal{P}(\mathcal{C}_k)}{\mathcal{P}(\mathcal{C}_i)}$



De façon condensée, le critère de Metropolis peut s'écrire :

$$P_{acc}(C_i \rightarrow C_k) = \min\left(1, \frac{\mathcal{P}(C_k)}{\mathcal{P}(C_i)}\right)$$

Cela signifie que si la nouvelle configuration est plus probable que l'ancienne, on acceptera cette nouvelle configuration. Sinon, on l'acceptera ou pas, l'acceptation étant d'autant plus probable que les probabilités des deux configurations sont proches.

Prenons le cas de l'ensemble canonique. Dans cet ensemble, on a :

$$\mathcal{P}_{NVT}(C_j) = \frac{1}{\Lambda^{3N} N!} \times \frac{\exp(-\beta E_j)}{Z_N} \quad \Rightarrow \quad P_{acc}(C_i \rightarrow C_k) = \min(1, \exp(-\beta(E_k - E_i)))$$

La nouvelle configuration C_k sera donc automatiquement acceptée si son énergie est inférieure à celle de C_i . Sinon, la probabilité deviendra rapidement faible. En pratique, une simulation Monte Carlo tendra donc à « visiter » les configurations possédant une énergie faible¹.

III.5 Création des configurations : les mouvements Monte Carlo

L'algorithme de Metropolis permet donc de générer un ensemble de configurations qui suivront la distribution de Boltzmann dans l'ensemble considéré. Néanmoins, si on génère les nouvelles configurations de façon aléatoire, il est fort probable de générer très souvent des configurations d'énergie élevée et donc qui seront très fréquemment rejetées. L'efficacité de la simulation sera donc très faible.

En pratique, la configuration possible C_k au pas $(t + 1)$ sera donc générée à partir de la configuration C_i au pas t , à l'aide d'une modification appelée **mouvement Monte Carlo**. Les mouvements les plus classiques correspondent à la translation d'une molécule, à sa rotation, ou bien à une petite modification de la géométrie interne d'une molécule. Néanmoins, un mouvement MC n'est pas nécessairement un mouvement réaliste (au sens « physique » du terme).

Avant de commencer une simulation MC, il faut choisir les types de mouvements qui pourront être réalisés au cours de la simulation. La condition à laquelle il faut faire attention est que **l'ensemble des configurations possibles du système doit être accessible grâce au(x) mouvement(s) choisi(s)**.

Dans le cas d'une simulation dans l'ensemble canonique (N, V, T) par exemple, il va falloir être capable de générer toutes les positions possibles pour les constituants du système, dans toutes les orientations envisageables :

- si le système étudié est un fluide monoatomique (exemple de l'argon), il est suffisant de n'utiliser que des mouvements de translation.
- si le système est constitué de molécules rigides (par exemple un gaz de dioxygène), il faut aussi considérer les différentes orientations possibles des molécules, et donc permettre des mouvements de rotation des molécules.
- Si le système est constitué de molécules flexibles (par exemple de « longues » molécules d'alcane), il faut pouvoir également générer les différentes conformations des molécules, et faire des mouvements de type « rotation autour d'une liaison », « élongation de liaison », ...

¹ Attention ! Cela ne veut pas dire que la méthode MC est une méthode de minimisation de l'énergie. L'énergie peut augmenter entre deux pas Monte Carlo. Mais globalement, comme « prévu » par la distribution de Boltzmann dans l'ensemble canonique, les configurations de basse énergie seront plus fréquemment visitées.

III.6 L'algorithme d'une simulation Monte Carlo en pratique

On peut résumer le principe de fonctionnement d'une simulation Monte Carlo (dans l'ensemble canonique) par l'algorithme suivant, pour un nombre de pas fixé t_{max} :

1. Initialisation :
 - a. $t = 0$
 - b. Création d'une configuration initiale : $\mathcal{C}_i = \mathcal{C}(0)$
 - c. Calcul de l'énergie de \mathcal{C}_i : $E_i = E(0)$
2. Création d'une nouvelle configuration \mathcal{C}_k :
 - a. Sélection d'un mouvement MC parmi ceux possibles
 - b. Application du mouvement à la configuration \mathcal{C}_i pour obtenir \mathcal{C}_k
 - c. Calcul de l'énergie E_k de \mathcal{C}_k
3. Définition de la configuration au pas $(t + 1)$:
 - a. Calcul de $Q(\mathcal{C}_i \rightarrow \mathcal{C}_k) = \exp(-\beta(E_k - E_i))$
 - b. Tirage d'un nombre aléatoire \mathcal{R} compris entre 0 et 1.
 - c. Incrémentement de la chaîne de Markov :
Si $\mathcal{R} \leq Q(\mathcal{C}_i \rightarrow \mathcal{C}_k)$: $\mathcal{C}(t + 1) = \mathcal{C}_k$ et $E(t + 1) = E_k$
Si $\mathcal{R} > Q(\mathcal{C}_i \rightarrow \mathcal{C}_k)$: $\mathcal{C}(t + 1) = \mathcal{C}_i$ et $E(t + 1) = E_i$
4. Terminaison du cycle :
 - a. $t = t + 1$
 - b. $\mathcal{C}_i = \mathcal{C}(t)$ et $E_i = E(t)$
 - c. Si $t < t_{max}$, retour au point 2. Sinon, arrêt de la simulation

III.7 Monte Carlo et ensembles statistiques

La méthode Monte Carlo a tout d'abord été développée pour une utilisation dans l'ensemble canonique (N, V, T) . Dans ce cas, les mouvements nécessaires correspondent à des déplacements de molécules et éventuellement à des modifications de leurs conformations, tout en conservant l'ensemble dans un volume fixé.

Il est cependant tout à fait possible de réaliser des simulations MC dans d'autres ensembles statistiques, notamment l'ensemble grand-canonique (μ, V, T) ou l'ensemble isotherme-isobare (N, p, T) .¹ Pour cela, il suffit :

- d'utiliser dans le critère de Metropolis la probabilité de Boltzmann associée à l'ensemble souhaité.
- d'ajouter les mouvements MC nécessaires pour permettre de générer l'ensemble des configurations possibles du système dans cet ensemble.

¹ Les simulations MC dans l'ensemble microcanonique (N, V, E) existent mais leur principe est un peu différent. Ceci est dû à l'impossibilité « pratique » de générer une nouvelle configuration possédant exactement la même énergie que la précédente. Nous ne traiterons donc pas ici ce type de simulations.

a) Ensemble grand-canonique

Dans cet ensemble, le nombre de particules peut varier, mais le volume et la température sont fixés. Cet ensemble est particulièrement adapté pour l'étude des systèmes ouverts, comme dans le cas des phénomènes d'adsorption dans des matériaux poreux.

- Afin de pouvoir faire varier le nombre de particules au cours de la simulation, il faut utiliser un mouvement « insertion de molécule » et un mouvement « suppression de molécule ».
- La probabilité d'une configuration \mathcal{C}_j dans l'ensemble (μ, V, T) s'écrit :

$$\mathcal{P}_{\mu VT}(\mathcal{C}_j) \propto \frac{1}{N_j!} \left(\frac{V}{\Lambda^3}\right)^{N_j} \exp\left(\frac{-E_j + \mu N_j}{k_B T}\right)$$

Le critère de Metropolis s'écrit alors :

- Pour un mouvement $\mathcal{C}_i \rightarrow \mathcal{C}_k$ ne modifiant pas le nombre de molécules (translation, rotation...) :

$$P_{acc}(\mathcal{C}_i \rightarrow \mathcal{C}_k) = \min(1, \exp(-\beta(E_k - E_i)))$$

- Pour un mouvement d'insertion de molécules ($N_k = N_i + 1$) :

$$P_{acc}(\mathcal{C}_i \rightarrow \mathcal{C}_k) = \min\left(1, \frac{V}{\Lambda^3(N_i + 1)} \exp(-\beta(E_k - E_i) + \beta\mu)\right)$$

- Pour un mouvement de suppression de molécules ($N_k = N_i - 1$) :

$$P_{acc}(\mathcal{C}_i \rightarrow \mathcal{C}_k) = \min\left(1, \frac{\Lambda^3 N_i}{V} \exp(-\beta(E_k - E_i) - \beta\mu)\right)$$

b) Ensemble isotherme-isobare

Dans cet ensemble, le nombre de particules et la température sont constants, mais le volume peut varier.

- Afin de pouvoir faire varier le volume au cours de la simulation, il faut utiliser un mouvement « changement de volume ».
- La probabilité d'une configuration \mathcal{C}_j dans cet ensemble s'écrit :

$$\mathcal{P}_{NpT}(\mathcal{C}_j) \propto \frac{1}{N!} \left(\frac{V_j}{\Lambda^3}\right)^N \exp\left(\frac{-E_j - pV_j}{k_B T}\right)$$

Le critère de Metropolis s'écrit alors :

$$P_{acc}(\mathcal{C}_i \rightarrow \mathcal{C}_k) = \min\left(1, \left(\frac{V_k}{V_i}\right)^N \exp\left(-\frac{E_k - E_i}{k_B T} - \frac{p(V_k - V_i)}{k_B T}\right)\right)$$

IV. La Dynamique Moléculaire

IV.1 Principe

Une des limitations de la méthode Monte Carlo est que les configurations successives générées lors de la simulation ne sont pas connectées par un lien de temporalité. Autrement dit, on ne peut tirer aucune information sur la dynamique du système lors d'une simulation Monte Carlo, et on a seulement accès à des grandeurs statiques (densité, énergies, capacités calorifiques...).

Dans les simulations de Dynamique Moléculaire (DM), le principe est de suivre le mouvement des particules d'un système au cours du temps. On aura ainsi accès aux grandeurs dynamiques (telles que les coefficients de diffusion, la viscosité...). On aura également toujours accès aux grandeurs statiques, qui

seront calculées comme une moyenne temporelle cette fois-ci. Les valeurs obtenues pour ces dernières seront les mêmes que lors d'une simulation MC dans la mesure où le principe d'ergodicité est respecté.¹

En DM, on utilise le formalisme newtonien pour décrire le mouvement des atomes du système, qui subissent des forces \vec{F}_i du fait de leurs interactions avec les autres atomes du système :

$$m_i \vec{a}_i = m_i \frac{d\vec{v}_i}{dt} = m_i \frac{d^2\vec{r}_i}{dt^2} = \vec{F}_i = -\vec{\nabla}_i \mathcal{V}(\vec{r}(t))$$

Si les particules considérées explicitement dans le système ne sont que les atomes (les électrons ne sont pas représentés explicitement), le calcul de l'énergie potentielle \mathcal{V} et des forces \vec{F}_i associées peut être fait à l'aide d'un calcul de mécanique quantique (DM *ab initio*) ou d'un champ de forces (DM classique). Par défaut, si on ne précise rien (DM), on parle de DM classique. Les DM *ab initio* permettent de prendre en compte une possible réactivité chimique, mais sont nettement plus coûteuses en temps de calcul.

IV.2 Intégration des équations du mouvement

Dans une simulation de DM, à partir d'une configuration initiale², on va déterminer les positions et vitesses aux temps ultérieurs en intégrant la deuxième loi de Newton. Une intégration analytique étant impossible pour un système comptant plus de 2 particules en interaction, la DM consiste en une intégration numérique.

Le principe de cette intégration numérique est fondé sur le développement limité de la position \vec{r}_i de la particule i . Connaissant cette position à l'instant t , on peut écrire la position à l'instant $(t + \delta t)$:

$$\vec{r}_i(t + \delta t) = \vec{r}_i(t) + \delta t \vec{v}_i(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \vec{a}_i(t) + \frac{1}{3!} \delta t^3 \frac{d^3\vec{r}_i}{dt^3} + \mathcal{O}(\delta t^4)$$

De même, on peut écrire un développement limité de la vitesse :

$$\vec{v}_i(t + \delta t) = \vec{v}_i(t) + \delta t \vec{a}_i(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \frac{d^2\vec{v}_i}{dt^2} + \mathcal{O}(\delta t^3)$$

δt est appelé le pas de temps d'intégration. Si δt est très petit, on peut négliger les termes d'ordre supérieur ou égal à δt^2 , et écrire :

$$\vec{r}_i(t + \delta t) \simeq \vec{r}_i(t) + \delta t \vec{v}_i(t) \quad \text{et} \quad \vec{v}_i(t + \delta t) \simeq \vec{v}_i(t) + \delta t \vec{a}_i(t)$$

Si on connaît à l'instant t les positions $\vec{r}_i(t)$, on peut calculer à partir de la loi de Newton les forces \vec{F}_i et donc les accélérations $\vec{a}_i(t)$. Si on connaît en plus les vitesses $\vec{v}_i(t)$, on peut alors en utilisant les formules ci-dessus accéder aux positions (et donc à l'accélération) et aux vitesses à l'instant $t + \delta t$. En réitérant le processus, on peut construire « de proche en proche » les configurations successives du système.

La méthode présentée ci-dessus est la méthode d'Euler. Elle n'est pas très précise, à moins d'utiliser un pas de temps vraiment très petit. En pratique, on va utiliser des algorithmes un peu plus sophistiqués mais toujours basés sur le même point de départ. Nous présentons ici l'un des premiers algorithmes utilisés en pratique, proposé par Loup Verlet en 1967.

¹ Il faut donc pour cela entre autres que le temps total de la simulation soit bien supérieur au temps caractéristique d'évolution de la grandeur à calculer.

² En DM, on utilisera le terme « configuration » pour désigner coordonnées ET positions des particules, tandis qu'en MC, une configuration désigne uniquement les positions des particules du système.

Pour le dériver, il suffit d'écrire le développement limité de la position aux temps $(t - \delta t)$ et $(t + \delta t)$:

$$\vec{r}_i(t + \delta t) = \vec{r}_i(t) + \delta t \vec{v}_i(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \vec{a}_i(t) + \frac{1}{3!} \delta t^3 \frac{d^3 \vec{r}_i}{dt^3} + \mathcal{O}(\delta t^4)$$

$$\vec{r}_i(t - \delta t) = \vec{r}_i(t) - \delta t \vec{v}_i(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \vec{a}_i(t) - \frac{1}{3!} \delta t^3 \frac{d^3 \vec{r}_i}{dt^3} + \mathcal{O}(\delta t^4)$$

En additionnant ces deux expressions, les termes en puissance impair en δt s'annulent et après un peu de réarrangement, on peut écrire :

$$\vec{r}_i(t + \delta t) = 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t - \delta t) + \delta t^2 \vec{a}_i(t) + \mathcal{O}(\delta t^4)$$

On peut donc générer les coordonnées à l'instant $(t + \delta t)$ uniquement à partir des positions aux deux pas de temps précédents avec une précision supérieure à la méthode d'Euler. La vitesse à l'instant t peut être obtenue en soustrayant les deux précédents développements limités :

$$\vec{v}_i(t) = \frac{\vec{r}_i(t + \delta t) - \vec{r}_i(t - \delta t)}{2\delta t} + \mathcal{O}(\delta t^3)$$

La précision sur les vitesses est moins grande que celle sur les positions mais cela n'affecte pas la précision sur la trajectoire des particules, les vitesses n'étant nécessaires que pour calculer l'énergie cinétique du système.

IV.3 L'algorithme de DM en pratique

Les différentes étapes d'une simulation de DM de longueur t_{max} sont décrites dans l'algorithme ci-dessous :

1. Initialisation de la simulation – Création d'une configuration initiale :
 - a. $t = 0$
 - b. Génération (ou récupération) des coordonnées $\{\vec{r}_i(0)\}$ des particules
 - c. Génération de toutes les vitesses initiales $\{\vec{v}_i(0)\}$ tirées aléatoirement dans une distribution de Boltzmann pour une température choisie
2. Amorçage de la simulation :
 - a. Calcul des forces et donc de l'accélération initiale des particules : $\{\vec{a}_i(0)\}$
 - b. Calcul des coordonnées $\{\vec{r}_i(\delta t)\}$ et $\{\vec{v}_i(\delta t)\}$ à l'instant suivant avec l'algorithme d'Euler
 - c. $t = \delta t$
3. Intégration des équations du mouvement entre t et $t + \delta t$:
 - a. Calcul des accélérations $\{\vec{a}_i(t)\}$
 - b. Calcul des coordonnées au temps suivant $\{\vec{r}_i(t + \delta t)\}$
 - c. Calcul des vitesses au temps suivant $\{\vec{v}_i(t + \delta t)\}$
4. Terminaison :
 - a. $t = t + \delta t$
 - b. Si $t < t_{max}$, retour au point 3. Sinon, arrêt de la simulation

Un paramètre très important dans une simulation de DM est le pas de temps δt . Si celui-ci est choisi trop grand, la précision de l'algorithme d'intégration sera mauvaise et l'échantillonnage peu précis. S'il est trop petit, le nombre de pas d'intégration à réaliser pour atteindre un temps total donné peut devenir trop important. En pratique, on choisit le pas de temps beaucoup plus petit que le temps caractéristique du mouvement le plus rapide dans le système (au moins 10 fois plus petit et si possible 100 à 1000 fois plus petit). Pour un système moléculaire décrit à l'échelle atomique, le pas de temps sera typiquement de l'ordre de une à quelques femtosecondes.

IV.4 DM et ensembles statistiques

Les forces qui s'appliquent sur les atomes sont conservatives (elles dérivent d'un potentiel). De ce fait, sauf dispositions particulières, l'énergie totale d'un système en dynamique moléculaire est conservée.¹ L'ensemble statistique naturel de la DM est donc l'ensemble microcanonique (N, V, E) . Dans ce cas, la température et la pression sont des résultats de la simulation et pas des paramètres imposés :

- La température est obtenue à partir de la moyenne de l'énergie cinétique :

$$T = \frac{2\langle K \rangle}{3Nk_B} = \frac{2}{3Nk_B} \left\langle \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m v_i^2 \right\rangle_{NVE}$$

- La pression est obtenue à partir du théorème du viriel :

$$p = \left\langle \frac{1}{V} \left[Nk_B T - \frac{1}{3k_B T} \sum_{i < j} r_{ij} F_{ij} \right] \right\rangle_{NVE}$$

La comparaison avec des grandeurs expérimentales n'est donc pas aisée, car on ne connaît la température et la pression qu'à la fin de la simulation... Il est néanmoins possible de réaliser des simulations à température et/ou pression imposée (ensembles canonique et isotherme-isobare) pour reproduire des conditions expérimentales données.

Dans le cas de simulations à température constante, une approche simple consiste à noter que comme la température est directement proportionnelle à l'énergie cinétique, il « suffit » de contrôler cette dernière, au travers des vitesses \vec{v}_i des particules. Une façon « naïve » de le faire est d'utiliser l'algorithme de « velocity rescaling » :

- Après un pas d'intégration des équations du mouvement, on calcule la température instantanée $T = \frac{2\langle K \rangle}{3Nk_B}$
- On multiplie toutes les vitesses par le facteur $\sqrt{T/T_0}$ où T_0 est la température à imposer. Automatiquement, l'énergie cinétique du système est ramenée à une valeur correspondant à la température T_0 .
- On réalise l'intégration des équations du mouvement pour la prochaine itération et on revient au premier point.

Le désavantage de cet algorithme est que, si la température est bien fixée, la distribution des vitesses obtenues au cours de la trajectoire ne correspond pas à celle qu'on devrait observer dans l'ensemble canonique. Le calcul des grandeurs thermodynamiques (statiques et surtout dynamiques) s'en trouve faussé.

En pratique, on utilisera d'autres approches fondées sur la définition d'un thermostat. Un thermostat est en effet un milieu extérieur capable d'échanger de l'énergie avec le système tout en conservant une température constante. Il faut donc, pour modéliser un thermostat modifier les équations du mouvement pour permettre au système d'échanger de l'énergie avec l'extérieur. Une des façons de le faire est l'algorithme de Nose-Hoover : un degré de liberté « externe » (appelé « bain » et noté ζ) est ajouté, dont la dynamique est couplée à celle des particules du système.

¹ C'est d'ailleurs un des critères pour juger de la qualité d'un algorithme d'intégration des équations du mouvement et/ou de l'adéquation avec la valeur du pas de temps.

Les équations d'évolution du système deviennent :

$$m \frac{d\vec{v}_i}{dt} = \vec{F}_i(t) - \zeta(t)\vec{v}_i(t) \quad \text{et} \quad \frac{d\zeta}{dt} = \frac{3Nk_B(T - T_0)}{Q}$$

Du point de vue des particules du système, cela revient à ajouter une force « de friction » dans les équations du mouvement. Le coefficient de friction ζ peut cependant être positif ou négatif et varie au cours du temps. Lorsqu'il est positif, de l'énergie est retirée du système, tandis que lorsqu'il est négatif, de l'énergie est apportée. Dans la loi d'évolution du coefficient ζ apparaît la température instantanée T du système, la température de consigne T_0 et un paramètre Q qui est fixé par le modélisateur et qui contrôle l'intensité du couplage entre le thermostat et le système.

Le contrôle de la pression dans une simulation de DM peut être réalisé à l'aide d'algorithmes similaires à ceux des thermostats, à la différence qu'au lieu de « jouer sur » les vitesses des particules, il s'agit de « jouer sur » le volume (donc les positions) des particules.

En revanche, il est compliqué de réaliser des simulations de dynamique moléculaire dans l'ensemble grand-canonique. En effet, une variation du nombre de particules dans le système est source de discontinuité de l'énergie potentielle, et pose des problèmes de réversibilité de la trajectoire¹. Pour réaliser de telles simulations, des algorithmes particuliers doivent être mis en place, dont les principes vont au-delà de ce cours d'introduction.

V. Aspects pratiques des simulations moléculaires

V.1 Conditions périodiques et troncatures de potentiel

a) Conditions périodiques

Même si l'utilisation de champs de forces permet de réduire considérablement le temps de calcul, celui-ci augmente tout de même très rapidement avec le nombre de particules. Le nombre d'interactions à calculer est en effet approximativement proportionnel à N^2 . Ceci limite la taille des systèmes pouvant être étudiés (au mieux) à quelques centaines de milliers de particules.

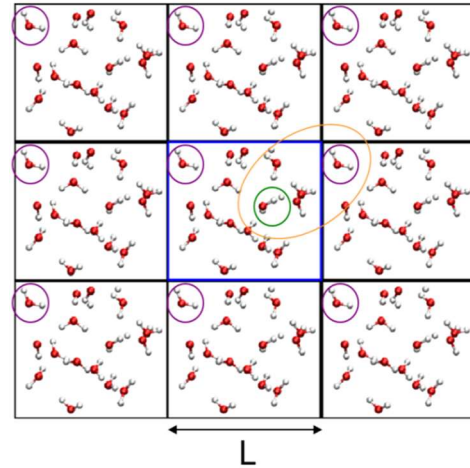
Pour un système de 1000 atomes dans un cube, un calcul simple permet d'estimer qu'environ 50% des atomes sont situés sur la surface, ce qui entraîne des effets de bords très importants. Le comportement global du système sera donc très différent de celui d'un système macroscopique, dans lequel les phénomènes d'interface peuvent être en général négligés.

¹ Les équations de Newton sont symétriques par renversement du temps.

De façon à pouvoir éliminer ces effets de bord, on utilise des **conditions périodiques aux limites**. Le principe est de répliquer la boîte de simulation initiale dans toutes les directions de l'espace de façon à créer un réseau infini. Même les particules situées sur le bord de la boîte sont alors entourées de molécules. En revanche :

- on a introduit un artefact de périodicité.
- le nombre d'interactions à calculer devient infini...

Ces deux inconvénients sont résolus (en partie du moins) par l'utilisation de troncatures du potentiel et la convention d'image minimum



b) Troncatures de potentiel

La plupart des potentiels intermoléculaires ont une forme mathématique en $(1/r_{ij})^n$. Si $n > 2$, le potentiel diminue très vite avec la distance et tend rapidement vers 0. On dit que l'interaction est à courte portée. Par exemple, dans le cas des interactions dispersives ($n = 6$) :

$$\mathcal{V}_{disp}(\sigma) = -4\epsilon \qquad \mathcal{V}_{disp}(2,5\sigma) = \frac{\mathcal{V}_{disp}(\sigma)}{2,5^6} \approx 0,005 \mathcal{V}_{disp}(\sigma)$$

On pourra donc négliger l'interaction entre deux particules qui sont éloignées de quelques σ (typiquement σ est de l'ordre de quelques angströms). La **troncature de potentiel** consiste à choisir une distance, appelée **rayon de coupure** r_c (typiquement de l'ordre de 10-20 angströms) à partir de laquelle on considèrera que l'interaction entre deux atomes est nulle : $\mathcal{V}(r \geq r_c) = 0$. Quelques précautions sont à prendre :

- Si l'interaction entre deux particules diminue très vite avec r_{ij} , le nombre de paires à longue distance augmente. Au bilan, l'erreur faite sur l'énergie lors d'une troncature de potentiel peut être importante. On peut la minimiser en utilisant une correction à longue portée à l'énergie de chaque atome, en supposant le système homogène (de densité ρ) à longue distance :

$$\mathcal{V}_{tail,i} = \frac{1}{2} \int_{r_c}^{\infty} 4 \pi r_{ij}^2 \rho \mathcal{V}(r_{ij}) dr_{ij}$$

Dans le cadre d'un potentiel Lennard-Jones, on obtient par exemple :

$$\mathcal{V}_{tail,i}^{LJ} = \frac{1}{2} \int_{r_c}^{\infty} 4 \pi r_{ij}^2 \rho 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] dr_{ij} = \frac{8\pi\rho\epsilon}{3} \left[\frac{\sigma^{12}}{3r_c^9} - \frac{\sigma^6}{r_c^3} \right]$$

- Une troncature brutale rend le potentiel discontinu, ce qui peut rendre une simulation instable (notamment en DM). Différentes méthodes (qui dépassent le cadre de ce cours) permettent de résoudre ce problème (utilisation de fonctions de « shift » et/ou de « switch » par exemple).

c) Convention d'image minimum

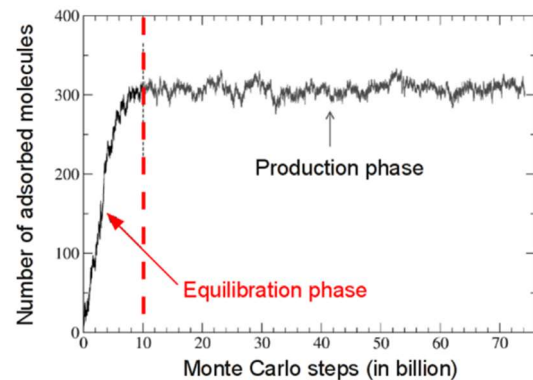
La **convention d'image minimum** consiste à choisir le rayon de coupure r_c de façon à ce qu'une molécule ne voit (au maximum) qu'une seule image (la plus proche) de chacune des autres molécules de la boîte. Ceci permet d'atténuer l'artefact de périodicité introduit par les conditions périodiques aux limites. En pratique, si la boîte de simulation est cubique de côté L , il suffit de prendre $r_c \leq L/2$.

V.2 Initialisation d'une simulation

Pour démarrer une simulation moléculaire, il faut « choisir » une configuration initiale. Dans le cas d'une simulation MC, elle consiste en l'ensemble des coordonnées des atomes du système ; dans le cas d'une DM, il faut fournir en plus des vitesses à l'instant initial. Les coordonnées initiales peuvent soit provenir de données expérimentales (structures obtenues par cristallographie ou RMN), soit être construites (par exemple on peut placer les atomes sur les nœuds d'un réseau cristallin). En DM, les vitesses initiales sont typiquement tirées pour chaque atome aléatoirement dans une distribution de Boltzmann correspondant à la température souhaitée.

V.3 Déroulement d'une simulation moléculaire

La configuration initiale ne correspond *a priori* pas à l'état d'équilibre du système. Au début de la simulation, le système va évoluer pour atteindre des configurations représentatives de l'état d'équilibre pour les conditions imposées au système. Cette première phase de la simulation est appelée **phase d'équilibration**, au cours de laquelle les propriétés vont varier jusqu'à atteindre un plateau. C'est seulement à partir du moment où ce plateau est atteint (on dit que la simulation est équilibrée) qu'on va pouvoir calculer des moyennes : c'est la **phase de production**.



Le temps de la phase d'équilibration ne peut pas être connu *a priori*. Il dépend du système étudié et de la configuration initiale. Plus celle-ci est éloignée des configurations d'équilibre, plus cette phase est susceptible d'être longue. En pratique, si à la fin d'une simulation on n'a pas atteint l'équilibre (on dit que la simulation n'a pas **convergé**), on peut relancer une nouvelle simulation en prenant comme configuration initiale la dernière configuration obtenue précédemment.

V.4 Grandeurs accessibles en simulation moléculaire

Les simulations moléculaires (MC et DM) permettent *a priori* d'accéder à toutes les propriétés A « statiques » qui peuvent s'écrire comme une moyenne sur l'espace des phases :

$$A = \langle a(\vec{r}) \rangle = \iiint a(\vec{r}) \mathcal{P}(\vec{r}, \vec{p}) d\vec{r} d\vec{p}$$

Dans le cadre d'une simulation de DM, l'intégration se fait naturellement dans l'espace des phases $\{\vec{r}, \vec{p}\}$. Dans une simulation MC, l'intégration de la partie cinétique se fait analytiquement et on calcule au cours de la simulation uniquement la partie potentielle A_p . La valeur de A est ensuite obtenue en ajoutant la partie cinétique A_{id} qui correspond à un fluide idéal (type GP) :

$$A_p = \iiint a(\vec{r}) \mathcal{P}(\vec{r}) d\vec{r} \quad \text{puis} \quad A = A_{id} + A_p$$

Par exemple, si on souhaite calculer l'énergie interne d'un système constitué de N atomes « libres », la valeur directement obtenue par une simulation MC est l'énergie moyenne potentielle $\langle \mathcal{V} \rangle$ à laquelle il faut rajouter $\langle \mathcal{K} \rangle = \frac{3}{2} N k_B T$ pour obtenir $U = \langle \mathcal{K} \rangle + \langle \mathcal{V} \rangle$.

En plus de ces propriétés statiques, les simulations de DM permettent d'accéder à des propriétés dynamiques d'un système (coefficients de transport, temps de relaxation...).

Parmi les informations (la liste n'est pas exhaustive) qu'on peut obtenir « directement » à l'aide des simulations moléculaires, on peut citer :

- Propriétés structurales (DM et MC) :
 - Densité ρ (locale ou globale)
 - Fonction de distribution radiale $g(r)$
- Grandeurs énergétiques (DM et MC) :
 - Energie interne : $U = \langle E \rangle$
 - Capacités calorifiques : $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{N,V}$

On peut calculer ce type de grandeur dérivée soit par différence finie en calculant U pour 2 températures proches ($C_V \simeq \frac{U(T+\delta T) - U(T)}{\delta T}$), soit à partir de l'étude des fluctuations de l'énergie dans une simulation dans l'ensemble canonique ($C_V = \frac{\langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle}{k_B T^2}$).

- Grandeurs dynamiques (uniquement DM) :
 - Coefficient de diffusion
 - Viscosité
 - Temps de relaxation

On peut noter que les simulations DM et MC ne sont *a priori* pas adéquates pour calculer des énergies libres (F ou G). Pour calculer ces dernières, qui jouent un rôle fondamental en chimie et physico-chimie des systèmes moléculaires, il faut utiliser des protocoles spécifiques en « biaisant » les simulations moléculaires.

V.5 Calculs des grandeurs moyennes en pratique

En utilisant M configurations régulièrement réparties au cours de la phase de production, on peut calculer la grandeur moyenne A d'une propriété microscopique a selon :

$$A = \langle a_i \rangle = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M a_i$$

En toute rigueur, il est nécessaire de calculer également l'incertitude u_A sur la valeur A . Si les M configurations sont suffisamment éloignées les unes des autres, les évaluations successives ne sont pas corrélées et on peut calculer u_A comme :

$$u_A = \frac{\sigma_A}{\sqrt{M}}, \text{ avec } \sigma_A^2 = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M (a_i - \langle a_i \rangle)^2 = \langle a_i^2 \rangle - \langle a_i \rangle^2$$

En pratique, les configurations successives d'une simulation moléculaire sont très corrélées et la formule ci-dessus minimise l'incertitude sur A . Une méthode simple pour obtenir une valeur plus raisonnable de l'incertitude est la méthode des moyennes par blocs :

- On découpe la phase de production en n_b blocs de longueur identique.
- Pour chacun des blocs on calcule la moyenne de a sur $b = M/n_b$ configurations : $\bar{a}_k = \frac{1}{b} \sum_{i=1}^b a_{k,i}$
- La moyenne $A = \langle a_i \rangle$ et son incertitude u_A sont obtenues comme :

$$A = \langle a_i \rangle = \frac{1}{n_b} \sum_{k=1}^{n_b} \bar{a}_k \quad u_A = \frac{\sigma(\bar{a}_k)}{\sqrt{n_b}}, \text{ avec } \sigma^2(\bar{a}_k) = \frac{1}{n_b} \sum_{k=1}^{n_b} (\bar{a}_k - \langle a \rangle)^2$$

- Le nombre de blocs n_b optimal est obtenu lorsque u_A ne varie plus lorsqu'on augmente le nombre de blocs.

Si le système est ergodique, les grandeurs moyennes ne doivent pas dépendre de la configuration initiale. Il est conseillé de le vérifier en réalisant plusieurs simulations avec des points de départ différents. Une incohérence des résultats entre les simulations peut être révélatrice du fait que les simulations n'ont pas encore atteint l'équilibre, ou bien que le système étudié est non-ergodique.

V.6 Dynamique moléculaire ou Monte Carlo ?

Le choix de réaliser une simulation de dynamique moléculaire ou Monte Carlo dépend de plusieurs paramètres. Dans certains cas, le choix s'impose. Par exemple, si on veut travailler dans l'ensemble grand-canonique, on est obligé de réaliser une simulation Monte Carlo, tandis que seule une simulation de DM permet de calculer une grandeur dynamique. Pour les situations où les deux méthodes sont *a priori* possibles, différents critères « qualitatifs » peuvent permettre de faire un choix. Le tableau ci-dessous présentent quelques caractéristiques comparées des deux méthodes.

	Ensembles statistiques	Configuration	Temps de calcul	Grandeurs accessibles	Autres particularités
Dynamique Moléculaire	(N, V, E) (N, V, T) (N, p, T)	Coordonnées et impulsions (espace des phases)	+++	Statiques Dynamiques	Mouvements collectifs bien décrits
Monte Carlo	(N, V, T) (N, p, T) (μ, V, T)	Coordonnées (espace des configurations)	++	Statiques	Passage de barrières énergétiques facilité grâce à des mouvements non physiques

Conclusion

Les simulations de DM et MC sont aujourd'hui utilisées de façon intensive, dans le secteur de la recherche académique, mais aussi de plus en plus en milieu industriel, par exemple pour l'étude de propriétés thermodynamiques de fluides (industries gazières et pétrolières) ou pour l'étude de molécules d'intérêt biologique (industries pharmaceutiques).

Dans ce cours d'introduction, nous nous sommes limités à poser les principes généraux de ces méthodes, suffisants en général pour l'étude des grandeurs d'équilibre de fluides simples. L'origine des simulations moléculaires remonte à la fin des années 50 et leurs principes sont maintenant bien établis. Leur essor a été permis par l'augmentation de la puissance des calculateurs. Cependant, l'étude de systèmes/processus complexes requiert bien souvent la mise en place de protocoles de simulation plus évolués, qui sont toujours l'objet de recherches actives.