

M1 Chimie voie Frédéric Joliot-Curie
Université Paris-Saclay
UFR des Sciences / ENS Paris-Saclay

2024 - 2025

Travaux dirigés de D4CI445
Thermodynamique statistique et simulation
moléculaire

Fabien Cailliez
fabien.cailliez@universite-paris-saclay.fr

Jérôme Creuze
jerome.creuze@universite-paris-saclay.fr

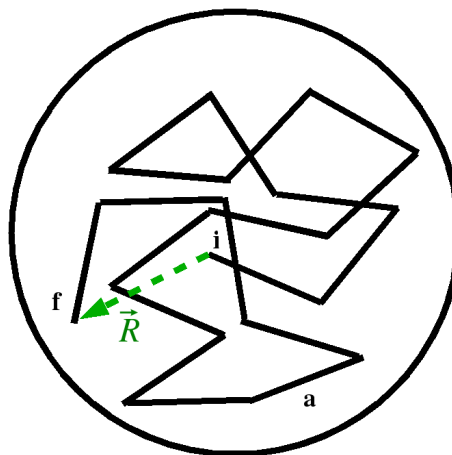
TD1 : STATISTIQUE D'UNE CHAÎNE DE POLYMÈRE

Introduction

Un polymère est fait de la répétition d'une séquence d'un ou plusieurs monomères de façon plus ou moins désordonnée. Lors d'une polymérisation, il est quasiment impossible de contrôler exactement la longueur totale du polymère, ainsi que la façon dont se succèdent les différents monomères (différents schémas de branchement, séquence des monomères,...). On obtient ainsi en fin de synthèse un matériau composé d'un ensemble de polymères dont les caractéristiques sont différentes, et l'étude de ce matériau nécessite l'utilisation de la mécanique statistique pour définir les caractéristiques physiques moyennes mesurées (longueur de chaîne, masse molaire) Dans ce TD, on s'intéresse à un modèle très simple de polymère dont on déterminera la valeur du vecteur bout-à-bout.

Énoncé

Une chaîne de polymère à enchaînement libre, aussi appelée pelote statistique, est formée de N segments identiques de longueur a , qui peuvent prendre toutes les orientations possibles les uns par rapport aux autres, comme montré sur la figure ci-dessous. On cherche à calculer la valeur moyenne du vecteur bout-à-bout du polymère, notée $\langle \vec{R} \rangle$, ainsi que la valeur moyenne de sa norme au carré, notée $\langle R^2 \rangle$. Les moyennes tiennent compte de toutes les conformations possibles de la chaîne dans l'espace.



1. Calculer la probabilité P de faire N^+ pas à droite et N^- pas à gauche au cours d'une marche aléatoire non biaisée à une dimension comportant N pas au total. Comment s'appelle la loi statistique correspondant à cette expression ?
2. Montrer que $\ln P$ peut s'exprimer de la façon suivante :

$$\ln P \approx \left(N + \frac{1}{2}\right) \ln N - \left(N^+ + \frac{1}{2}\right) \ln N^+ - \left(N^- + \frac{1}{2}\right) \ln N^- - N \ln 2 - \frac{1}{2} \ln(2\pi)$$

3. Exprimer N^+ et N^- en fonction de N et de m , où m est défini par :

$$m = \frac{N^+ - N^-}{2}$$

4. Montrer que, quand $\frac{m}{N}$ tend vers 0, on peut écrire :

$$\ln N^+ \approx \ln N - \ln 2 + \frac{2m}{N} - \frac{2m^2}{N^2}$$

$$\ln N^- \approx \ln N - \ln 2 - \frac{2m}{N} - \frac{2m^2}{N^2}$$

5. Montrer qu'on peut alors écrire P sous la forme :

$$P(N, m) \approx \left(\frac{2}{\pi N} \right)^{1/2} e^{-\frac{2m^2}{N}}$$

Par construction, la probabilité que m soit compris entre m et $m + dm$ est donnée par :

$$P(N, m)dm \approx \left(\frac{2}{\pi N} \right)^{1/2} e^{-\frac{2m^2}{N}} dm$$

On note R_x la projection du vecteur bout-à-bout \vec{R} sur l'axe des x . R_x est relié à m par :

$$m = \frac{\sqrt{3}}{2a} R_x$$

6. Montrer à l'aide d'un changement de variable que la probabilité que R_x soit compris entre R_x et $(R_x + dx)$ est donnée par :

$$P(N, R_x) dR_x \approx \left(\frac{3}{2\pi Na^2} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{3R_x^2}{2Na^2}\right) dR_x$$

7. Représenter $P(N, R_x)$ en fonction de R_x . Quelle est sa valeur maximale? Quel est l'écart-type de cette distribution?

8. Dédire de la courbe précédente la valeur moyenne $\langle R_x \rangle$ ainsi que la valeur la plus probable de R_x , notée \widetilde{R}_x .

9. En déduire la valeur moyenne $\langle \vec{R} \rangle$.

En fait, on peut démontrer que la probabilité pour que la norme R du vecteur bout-à-bout soit comprise entre R et $(R + dR)$ est :

$$P(N, R) dR \approx \left(\frac{3}{2\pi Na^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3R^2}{2Na^2}\right) 4\pi R^2 dR$$

10. Montrer que la valeur moyenne du carré de la norme R^2 est égale à :

$$\langle R^2 \rangle = Na^2$$

11. Comparer cette valeur avec celle obtenue dans le cas où le polymère serait complètement étiré.

Formules mathématiques utiles

— Formule de Stirling : $\ln(N!) = N \ln N - N + \frac{1}{2} \ln(2\pi N)$, pour N grand

— $\int_0^\infty x^4 e^{-ax^2} dx = \frac{3}{8a^2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$; $\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a^3}}$

— $\ln(1+x) \underset{0}{\sim} x - \frac{x^2}{2}$

TD2 : MICROÉTATS ET MACROÉTATS

Introduction

Un macroétat est décrit par la donnée de quelques variables macroscopiques (N, V, T, E, \dots). Un tel macroétat correspond à une multitude d'états microscopiques (microétats). Le comptage des microétats correspondant à un macroétat donné est à la base de la thermodynamique statistique, dans la mesure où le macroétat le plus probable est le plus souvent celui qui correspond au plus grand nombre de microétats (c'est vrai en toute rigueur dans l'ensemble microcanonique et très souvent vérifié dans les autres ensembles statistiques).

Dans cet exercice, on s'intéresse à un système dont l'énergie totale est égale à la somme des énergies des particules qui le composent. Les particules occupent des niveaux d'énergie quantifiée, et **un état macroscopique du système correspond à la donnée du taux d'occupation de chacun des niveaux d'énergie**. Le nombre de microétats du système correspondant à un macroétat donné dépend :

- du nombre maximum de particules pouvant occuper un niveau d'énergie donné.
- de la discernabilité ou non des particules.

Un niveau d'énergie peut être dégénéré. On distinguera les « sous-niveaux » par le terme « état quantique ». Deux « états quantiques » seront considérés comme discernables.

Niveaux d'énergie non dégénérés

On considère un système qui compte 3 niveaux d'énergie équidistants ($\epsilon_0 = 0, \epsilon_1 = \epsilon, \epsilon_2 = 2\epsilon$) sur lesquels peuvent se répartir 2 particules. Aucun des trois niveaux d'énergie n'est dégénéré.

1. On se place dans le cas où il n'y a pas de limite au taux d'occupation de chacun des niveaux d'énergie.
 - Combien y-a-t'il d'états macroscopiques d'énergie totale $E = 2\epsilon$?
 - Combien y-a-t'il de configurations microscopiques possibles pour chacun des états macroscopiques déterminés précédemment :
 - si les particules sont **discernables** ?
 - si les particules sont **indiscernables** ?
 - En déduire l'état macroscopique le plus probable pour les deux types de particule.
2. Reprendre le problème dans le cas où deux particules ne peuvent pas occuper le même niveau d'énergie.

Présence d'une dégénérescence d'énergie

On considère maintenant un système qui compte toujours 3 niveaux d'énergie équidistants ($\epsilon_0 = 0, \epsilon_1 = \epsilon, \epsilon_2 = 2\epsilon$) sur lesquels peuvent se répartir 2 particules. Les dégénérescences respectives des niveaux d'énergie sont maintenant 1, 2, 1.

3. On se place dans le cas où il n'y a pas de limite au taux d'occupation de chacun des niveaux d'énergie. Reprendre la question 1.
4. Reprendre le problème dans le cas où deux particules ne peuvent pas occuper le même « état quantique » d'énergie.
5. Quel cas de figure correspond :
 - à des fermions ?
 - à des bosons ?

TD3 : ENSEMBLE MICROCANONIQUE

Introduction

Un cristal n'est jamais parfait et présente toujours des défauts de structure. Plus la température augmente, plus le nombre de défauts est important. Dans ce TD, nous allons utiliser des modèles simples pour obtenir des lois de variation du nombre de défauts ponctuels en fonction de la température. Nous travaillerons pour cela dans l'ensemble microcanonique (bien qu'une étude dans d'autres ensembles est possible). Pour obtenir des solutions analytiques simples dans le cadre des défauts de Frenkel, nous ferons quelques approximations qui seront discutées.

Énoncé

Dans un cristal parfait, les atomes sont placés de façon régulière sur les nœuds d'un réseau, et ne sont autorisés à effectuer que de petits déplacements autour de leur position d'équilibre qui correspond à l'énergie d'interaction entre les atomes la plus favorable. En réalité, un tel arrangement spatial n'est jamais strictement observé et le réseau contient de nombreux défauts.

1. Expliquer qualitativement et succinctement pourquoi des défauts existent forcément dans un cristal à température non nulle.

Un défaut de Frenkel correspond à un atome qui, plutôt que d'occuper son site cristallin, occupe une position interstitielle. On considère ici qu'un cristal contient N sites cristallins et D sites interstitiels. Dans l'état fondamental, tous les atomes du cristal occupent les N sites cristallins et tous les sites interstitiels sont vides. L'énergie du cristal est alors E_0 . Quand un atome passe d'un site cristallin à un site interstitiel, son énergie augmente d'une quantité ε_F positive.

On considère un cristal isolé dont l'énergie est $E > E_0$. Le nombre de défauts de Frenkel à cette énergie est notée n_F .

2. Montrer que le nombre d'états microscopiques Ω accessibles au système est égal à :

$$\Omega = \frac{N!D!}{(n_F!)^2 (N - n_F)! (D - n_F)!}$$

3. Quelle est l'énergie E d'un état du cristal avec n_F défauts de Frenkel ? En déduire une expression de n_F en fonction de E , E_0 , et ε_F .
4. Dans l'hypothèse où N , D , n_F , $N - n_F$ et $D - n_F$ sont très grands devant 1, calculer l'entropie S du système.
5. Quel est le lien entre la température T et l'entropie S dans l'ensemble statistique utilisé ici ? En déduire l'expression de la température en utilisant la relation $n_F(E)$ établie au point 3 et en notant que :

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{\partial S}{\partial n_F} \times \frac{\partial n_F}{\partial E}$$

6. À l'aide d'une hypothèse que l'on précisera, montrer que le nombre de défauts est donné par :

$$n_F = \sqrt{ND} \exp\left(-\frac{\varepsilon_F}{2k_B T}\right)$$

7. En tenant compte des hypothèses réalisées, l'équation obtenue ci-dessus permet-elle de déterminer les limites à haute et basse température de n_F ?

Formules mathématiques utiles et données

— Formule « simplifiée » de Stirling : $\ln(N!) = N \ln N - N$, pour N grand

TD4 : FONCTION DE PARTITION DE TRANSLATION

Introduction

Dans ce TD, nous allons revenir sur le calcul de la fonction de partition de translation d'une particule contenue dans une boîte. Dans un second temps, nous retrouverons des résultats de thermodynamique classique sur le modèle du gaz parfait.

A - Calcul de la densité d'états de translation

On considère une particule dans une boîte de volume V . L'énergie cinétique d'une telle particule est donnée par :

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

avec $M = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$.

1. Calculer la différence entre le niveau fondamental et le premier niveau excité pour un atome d'hélium ($M_{\text{He}} = 4 \text{ g.mol}^{-1}$) dans un cube d'arête 10 cm. Commenter.

L'énergie de la particule est quantifiée. La dégénérescence du niveau ε_M est le nombre de possibilités d'obtenir l'entier M comme la somme des carrés de trois entiers. Cette dégénérescence est une fonction discontinue de M pour M petit. Pour M grand, la dégénérescence devient très grande et peut s'exprimer comme une fonction continue de ε .

On se place dans l'espace à trois dimensions, dans lequel chaque état est représenté par un point (n_x, n_y, n_z) de coordonnées entières positives dans cet espace. On rappelle que l'équation :

$$x^2 + y^2 + z^2 = M = \frac{8mV^{2/3}}{h^2} \varepsilon$$

correspond à une sphère S_ε de rayon $M^{1/2}$.

On cherche la densité d'états de translation à l'énergie ε , définie par :

$$\rho(\varepsilon) = \lim_{\delta\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\Phi(\varepsilon + \delta\varepsilon) - \Phi(\varepsilon)}{\delta\varepsilon} = \frac{\partial\Phi}{\partial\varepsilon}$$

où $\Phi(\varepsilon)$ est le nombre d'états de translation d'énergie inférieure à ε .

2. Que représente la différence $\Phi(\varepsilon + \delta\varepsilon) - \Phi(\varepsilon)$?
3. En raisonnant sur le nombre de points de coordonnées (n_x, n_y, n_z) contenus dans la sphère S_ε , donner une estimation de $\Phi(\varepsilon)$.
4. Montrer que la densité d'états à l'énergie ε s'écrit :

$$\rho(\varepsilon) = \frac{\pi}{4} \left(\frac{8m}{h^2} \right)^{3/2} V \varepsilon^{1/2}$$

Expliquer en quoi l'erreur faite dans l'estimation de $\Phi(\varepsilon)$ a peu d'impact sur $\rho(\varepsilon)$ à température ambiante.

5. Calculer la densité d'états d'une particule d'hélium à une température de 300 K dans un cube de 10 cm de côté. Commenter la valeur obtenue.

B - Fonctions de partition de translation

On considère des particules monoatomiques indépendantes sans interaction entre elles.

6. Montrer que la fonction de partition de translation d'une particule de masse m s'écrit :

$$q(V, T) = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V$$

7. Pour un système de N particules *indépendantes et discernables*, donner l'expression de la fonction de partition Q^D .
8. Pour un système de N particules *indépendantes et indiscernables*, donner l'expression de la fonction de partition Q dans l'approximation de Maxwell-Boltzmann. À quoi correspond cette approximation ?

C - Paradoxe de Gibbs et fonctions thermodynamiques

Dans un premier temps, on considère que les particules sont *discernables*.

9. Calculer l'énergie interne U^D du gaz dans le cas où les particules sont discernables.
10. En déduire la capacité calorifique à volume constant C_V^D .
11. Donner l'expression de la pression en fonction de Q^D puis des variables canoniques. Commenter.
12. Démontrer que le caractère parfait du gaz est assuré par une fonction de partition pouvant s'écrire :

$$q(V, T) = f(T) \cdot V$$

13. Donner l'expression de l'entropie S^D en fonction de Q^D puis en fonction des variables canoniques.

On considère un système isolé constitué de deux volumes identiques V_0 séparés par une paroi. Chacun des sous-volumes contient N_0 molécules de gaz parfait à la température T_0 . Dans un premier temps, on suppose que les deux gaz sont de nature chimique différente (de masse moléculaire m_1 et m_2 différentes). On retire la paroi et les deux gaz vont se mélanger jusqu'à atteindre un nouvel état d'équilibre.

14. Quelles sont les valeurs finales de la température et de la pression ?
15. Calculer l'entropie de mélange, qui correspond à la variation d'entropie pour le système constitué des deux gaz parfaits, en fonction de N_0 .

On suppose maintenant que les gaz dans les deux compartiments sont de même nature. On retire la paroi et on atteint un nouvel état d'équilibre.

16. Quelles sont les valeurs finales de la température et de la pression ?
17. Calculer l'entropie de mélange, qui correspond à la variation d'entropie pour le système isolé constitué des deux gaz parfaits, en fonction de N_0 . Commenter.

Le résultat obtenu lorsque les deux gaz sont identiques constitue le paradoxe de Gibbs et est dû au fait que nous avons considéré les particules comme discernables, ce qui n'est pas le cas quand on a affaire à des particules quantiques. On se place donc maintenant dans le cas où les particules sont *indiscernables*.

18. Refaire le calcul des grandeurs thermodynamiques U , C_V , P , et S . Montrer qu'on retrouve l'équation d'état du gaz parfait. Montrer également que le potentiel chimique peut s'écrire :

$$\mu(V, T) = \mu^0(T) + k_B T \ln \frac{P}{P^0}$$

19. Que vaut l'entropie de mélange dans le cas où les deux gaz sont distincts, puis dans le cas où les deux gaz sont identiques. Commenter.

Formules mathématiques utiles

- Formule de Stirling : $\ln(N!) = N \ln N - N$, pour N grand
- $\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a^3}}$
- $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$

TD5 : ADSORPTION D'UN GAZ SUR UN SOLIDE

Introduction

Dans ce TD, nous allons voir une application de la thermodynamique statistique dans le cadre de l'étude de systèmes physico-chimiques à l'équilibre. Cet exemple nous permettra de mettre en évidence l'équivalence des ensembles canonique et grand-canonique.

A - Adsorption

Les molécules d'un gaz sont souvent attirées par les solides avec lesquels elles sont mises en présence. Elles peuvent même se lier à la surface : c'est le phénomène d'adsorption. Le solide est alors appelé substrat et les molécules sont dites adsorbées.

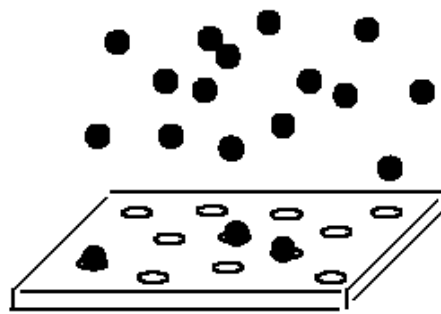


FIGURE 1 – Adsorption d'un gaz sur une surface.

Le modèle d'étude est le suivant : un récipient de volume V contient un gaz monoatomique supposé parfait. Le gaz est en contact avec un substrat dont la surface présente A sites susceptibles d'adsorber chacun un seul atome (voir figure 1) dans un état d'énergie $-\varepsilon_0$ (avec $\varepsilon_0 > 0$). Le paramètre ε_0 représente l'énergie de liaison de l'atome avec le site. L'ensemble est maintenu à la température T . Nous supposons que le nombre d'atomes, dans le gaz et la phase adsorbée, est suffisamment grand pour qu'on puisse considérer que la limite thermodynamique est atteinte. De plus, le nombre total d'atomes de gaz est très grand devant le nombre de sites A . On supposera enfin que les atomes sont indépendants et indiscernables.

1. Justifier l'utilisation de l'ensemble grand-canonique pour cette étude. Pour cela, bien définir le système étudié.
2. Donner la fonction de partition Ξ associée à ce système.
3. En déduire le nombre moyen d'atomes adsorbés $\overline{N_a}$.

Le taux d'adsorption, noté θ , est égal à la probabilité qu'un site soit occupé :

$$\theta = \frac{\overline{N_a}}{A}$$

4. Montrer que le taux d'adsorption a pour expression :

$$\theta = \frac{1}{1 + e^{-\frac{\varepsilon_0 + \mu}{k_B T}}}$$

5. Montrer que l'expression de l'énergie moyenne des particules adsorbées $\overline{E_a}$ vaut :

$$\overline{E_a} = -A\theta\varepsilon_0$$

On rappelle que la fonction de partition canonique de N molécules d'un gaz parfait monoatomique est donnée par :

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

6. Pour le gaz parfait monoatomique dans le volume V , montrer que le potentiel chimique μ est relié à la pression P par :

$$e^{\frac{\mu}{k_B T}} = \frac{P}{k_B T} \left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T} \right)^{3/2}$$

7. Montrer que θ s'écrit :

$$\theta = \frac{P}{P + P_0(T)}$$

Pour chaque valeur de la température, on peut tracer θ en fonction de la pression. On obtient une série de courbes connues sous le nom d'*isothermes de Langmuir* (voir figure 2).

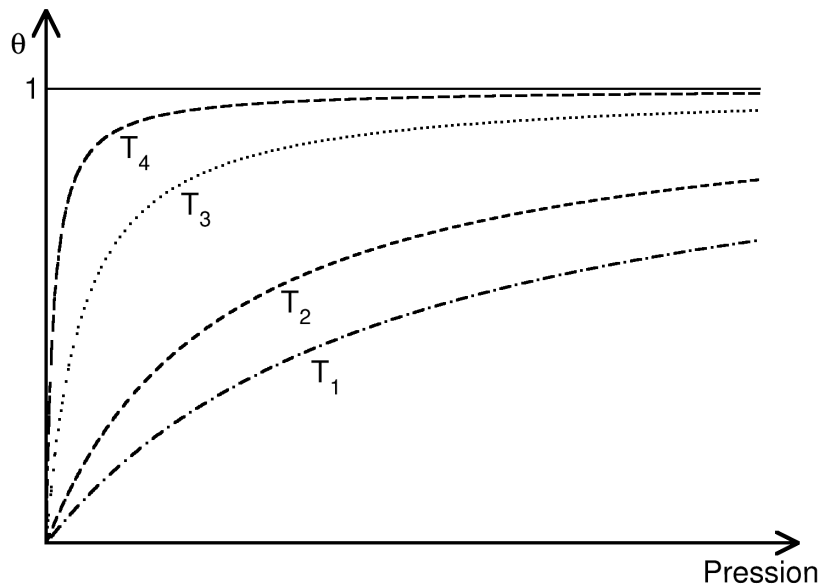


FIGURE 2 – Isothermes de Langmuir représentant le taux d'adsorption en fonction de la pression pour différentes températures $T_1 > T_2 > T_3 > T_4$.

8. Quelle est la relation entre θ et P aux faibles pressions ?
9. Que se passe-t-il aux fortes pressions ?
10. Commenter l'ensemble des courbes. Comment procède-t-on pour dégazer un solide ?

B - Propriétés thermodynamiques

11. Donner l'expression de l'énergie interne moyenne du système global (\bar{N}_a et \bar{N}_g sont respectivement les nombres moyens d'atomes adsorbés et non adsorbés, c'est-à-dire gazeux).

12. Montrer que la capacité calorifique à volume constant s'écrit :

$$C_v = \frac{3}{2} \overline{N_g} k_B + \left(\frac{3}{2} k_B T + \varepsilon_0 \right) \left(\frac{\partial \overline{N_g}}{\partial T} \right)$$

13. Commenter qualitativement l'évolution de C_v en fonction de T .

On précise que $\left(\frac{\partial^2 \overline{N_g}}{\partial T^2} \right) > 0$.

C - Étude de l'adsorption dans l'ensemble canonique

On considère toujours le problème d'adsorption d'un gaz sur une surface, comme décrit précédemment. À l'équilibre, N_a molécules **exactement** sont adsorbées sur la surface, qui compte toujours A sites équivalents. Le système qu'on considère ici est celui des N_a molécules dans le volume V à la température T .

14. Quel est l'ensemble thermodynamique correspondant à ce système ?
15. Exprimer la fonction de partition Q du système en fonction de N_a , A , et ε_0 .
16. Déterminer le potentiel chimique μ_a des molécules adsorbées.
17. Calculer le taux d'adsorption en fonction de μ_a , ε_0 et T . Comparer le résultat à celui obtenu lors de l'étude dans l'ensemble grand-canonique. Commenter.

Formules mathématiques utiles et données

- 1 hartree (ua) = $4,36 \cdot 10^{-18}$ J
- Constante de Boltzmann : $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J.K⁻¹
- Loi binômiale : $(p + q)^N = \sum_{i=0}^N \binom{N}{i} p^i q^{N-i}$
- $e^x = \sum_k \frac{x^k}{k!}$
- Formule « simplifiée » de Stirling : $\ln(N!) = N \ln N - N$, pour N grand

TD6 : FONCTIONS DE PARTITION

Introduction

Dans ce TD, nous analyserons les différentes contributions à la fonction de partition pour un gaz parfait monoatomique et diatomique. Parmi les degrés de liberté qui existent au sein de ces molécules, nous verrons lesquels sont « thermalisés » à température ambiante, et ceux qui ne le sont pas.

Nous étudierons également comment la thermodynamique statistique permet l'étude théorique de la chaleur spécifique des solides. Nous retrouverons le comportement qualitatif de l'évolution de la capacité calorifique en fonction de la température à l'aide du modèle simplifié d'Einstein.

A - Gaz parfait d'atomes d'hydrogène

1. Combien de nombres quantiques sont nécessaires pour spécifier complètement un état de l'atome d'hydrogène, en négligeant les spins de l'électron et du proton ?
2. Justifier la formule suivante, donnant l'énergie d'un état quelconque d'un atome confiné dans un volume V :

$$\varepsilon(n_x, n_y, n_z, n) = \frac{h^2}{8mV^{2/3}} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) - \frac{R_H}{n^2}$$

où R_H est la constante de Rydberg, qui vaut 13,6 eV.

Quelle est la dégénérescence de cette énergie ?

3. Rappeler sous quelle(s) hypothèse(s) on peut écrire la fonction de partition canonique sous la forme :

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

où $q(V, T)$ est la fonction de partition d'une particule.

4. Montrer que la fonction de partition q se factorise selon :

$$q = q_{tr} \times q_{el}$$

On définit la température de gel du degré de liberté électronique par :

$$T_{el} = \frac{3R_H}{4k_B}$$

5. Quel est l'ordre de grandeur de T_{el} ?
6. À 300 K, calculer le rapport entre les probabilités d'observer un atome d'hydrogène dans son premier état électronique excité et dans son état fondamental :

$$R = \frac{P(1^{er} \text{ état excité})}{P(\text{état fondamental})}$$

Que peut-on en déduire quant à l'excitation thermique du nuage électronique ?

7. Aux températures habituelles, à quoi se réduit q_{el} ? Quelle est sa contribution U_{el} à l'énergie interne ?

B - Gaz parfait de monoxyde de carbone CO

L'hamiltonien effectif de la molécule de monoxyde de carbone peut se mettre sous la forme :

$$\hat{H} = \hat{H}_{tr} + \hat{H}_{vib} + \hat{H}_{rot}$$

Les énergies possibles pour une molécule sont données par :

$$\varepsilon(n_x, n_y, n_z, n_v, j) = \frac{h^2}{8mV^{2/3}} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) + \left(n_v + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega + \frac{\hbar^2}{2I} j(j+1)$$

n_v est le nombre de quanta de vibration de l'état fondamental, pour lequel la fréquence classique de vibration est $\nu = 64,68 \text{ ps}^{-1}$; j est le nombre quantique orbital et I est le moment d'inertie de la molécule qui vaut $1,45 \cdot 10^{-46} \text{ kg}\cdot\text{m}^2$.

Mise en place du problème

8. Quelle est la dégénérescence de ce niveau d'énergie ?
9. Montrer que la fonction de partition se factorise selon :

$$q = q_{tr} \times q_{vib} \times q_{rot}$$

10. Dans l'expression de l'énergie et de la fonction de partition, il semble qu'on ait négligé les degrés de liberté électroniques (conformément aux conclusions de la partie A). Pourtant, on a tenu compte de la présence des électrons de façon effective. À quel moment ?

Fonction de partition de translation

11. Donner l'expression de la fonction de partition de translation d'une molécule de gaz diatomique CO? (on adaptera directement la formule obtenue au TD4)

Fonction de partition de vibration

12. Montrer que la fonction de partition vibrationnelle d'une molécule de CO s'écrit :

$$q_{vib}(T) = \frac{e^{-\frac{\theta_v}{2T}}}{1 - e^{-\frac{\theta_v}{T}}}$$

où $\theta_v = h\nu/k_B$ est la température caractéristique de vibration.

13. Calculer θ_v dans le cas de la molécule CO.
14. En déduire la contribution vibrationnelle à l'énergie interne U_{vib} , ainsi qu'à la capacité calorifique à volume constant $C_{v,vib}$.
15. Donner, en fonction de T , les expressions de q_{vib} , U_{vib} , et $C_{v,vib}$ à la limite des hautes températures. Représenter alors les variations de $C_{v,vib}$ en fonction de T .
16. Exprimer la probabilité P_{n_v} qu'une molécule se trouve dans l'état de vibration n_v en fonction de n_v , θ_v et T . Représenter son évolution en fonction de n_v .
17. Exprimer la probabilité qu'une molécule de CO ne se trouve pas dans son état fondamental de vibration. Calculer cette probabilité à 300 K et pour $T = \theta_v$. Conclure.

Fonction de partition de rotation

18. Donner l'expression générale (sans la calculer) de la fonction de partition de rotation d'une molécule diatomique CO en fonction de la température caractéristique de rotation θ_{rot} définie par :

$$\theta_{rot} = \frac{\hbar^2}{2k_B I}$$

19. Calculer θ_{rot} pour la molécule de CO.
 20. Montrer que pour des températures de l'ordre de 100 K et plus, la somme discrète de la fonction de partition de rotation peut être remplacée par une intégrale. Justifier alors l'expression suivante de la fonction de partition q_{rot} pour $\theta_{rot} \ll T$:

$$q_{rot}(T) = \frac{T}{\theta_{rot}}$$

21. Dans le cas où $\theta_{rot} \ll T$, calculer la contribution rotationnelle à l'énergie interne E_{rot} , ainsi qu'à la capacité calorifique à volume constant $C_{v,rot}$.
 22. Donner l'expression de la probabilité pour qu'une molécule se trouve dans l'état rotationnel J en fonction de J , θ_{rot} et T . Pour quelle valeur de J est-elle maximale? Calculer cette valeur pour CO à 300 K.

Bilan

23. Commenter le fait qu'à température ambiante, le gaz monoxyde de carbone peut être considéré avec une bonne approximation comme constitué de molécules rigides ayant un mouvement de rotation classique.

Si on considère que seul l'état fondamental électronique et nucléaire joue un rôle, la fonction de partition d'une molécule diatomique hétéronucléaire peut s'écrire :

$$q(V, T) = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V \times \frac{8\pi^2 I k_B T}{h^2} \times \frac{e^{-\frac{\theta_v}{2T}}}{1 - e^{-\frac{\theta_v}{T}}} \times \omega_{el,1} e^{\frac{D_e}{k_B T}} \times \omega_{nucl,1}$$

D_e est la valeur minimale du potentiel d'interaction électronique, avec une énergie de référence de 0 pour les atomes à l'infini. $\omega_{el,1}$ et $\omega_{nucl,1}$ sont les dégénérescences des états fondamentaux électronique et nucléaire de la molécule.

24. Montrer que l'énergie interne de N particules d'un gaz parfait de molécule diatomique vaut :

$$U(N, V, T) = N k_B T \left(\frac{5}{2} + \frac{\frac{\theta_v}{T}}{e^{\frac{\theta_v}{T}} - 1} - \frac{D_0}{k_B T} \right)$$

où D_0 désigne l'énergie de point zéro.

25. En déduire l'expression de la capacité calorifique à volume constant. Que vaut-elle environ à température ambiante? Quelle est sa limite à haute température?

C - Capacité calorifique d'un solide - Modèle d'Einstein

Jusqu'à maintenant, nous avons négligé toutes les interactions entre particules. Si cette approximation est raisonnable dans le cas des gaz (modèle du gaz parfait), elle devient complètement irréaliste pour les phases condensées, puisque celles-ci n'existent que par la présence des interactions intermoléculaires. Ceci interdit *a priori* de décomposer la fonction de partition du système en un produit de fonctions de partition moléculaire. Nous allons cependant voir un modèle qui permet de s'affranchir de cette limitation.

Expérimentalement, la capacité calorifique d'un solide suit la loi de Dulong et Petit :

- À haute température, C_v est indépendante de T et du corps considéré et vaut $3Nk_B$, où N est le nombre total d'atomes du cristal.
- Lorsque la température tend vers 0, C_v suit une loi cubique : $C_v \propto T^3$.

Dans le modèle d'Einstein d'un cristal monoatomique, le solide est vu comme un système de N particules *indépendantes* et *discernables*, qui oscillent autour de leur position d'équilibre¹. Chacune des particules est donc soumise à une force de rappel harmonique autour de sa position d'équilibre, identique pour toutes les particules :

$$V_m(r) = -V_0 + \frac{K}{2}r^2$$

L'énergie d'un oscillateur harmonique à trois dimensions a pour expression :

$$\varepsilon_{n_x, n_y, n_z} = -V_0 + \left[\left(n_x + \frac{1}{2} \right) + \left(n_y + \frac{1}{2} \right) + \left(n_z + \frac{1}{2} \right) \right] \hbar \omega_E$$

où ω_E est la pulsation de l'oscillateur (lié à sa constante de force par $\omega_E = \sqrt{K/m}$). n_x, n_y, n_z sont trois nombres entiers positifs ou nuls.

26. Pourquoi les atomes du cristal sont-ils discernables ?
27. Exprimer la fonction de partition $Q(N, V, T)$ du système en fonction de la fonction de partition $q(V, T)$ d'une particule, puis en fonction de V_0, N , et ω_E .
28. Déterminer l'énergie interne du solide U puis sa capacité calorifique à volume constant C_v , en introduisant la température d'Einstein θ_E définie par :

$$k_B \theta_E = \hbar \omega_E$$

29. Montrer que le modèle d'Einstein permet de reproduire seulement en partie les observations expérimentales quant à la capacité calorifique des solides.

Formules mathématiques utiles

- Formule de Stirling : $\ln(N!) = N \ln N - N$, pour N grand
- Si $|\rho| < 1$, $\sum_{n=0}^{+\infty} \rho^n = \frac{1}{1-\rho}$

1. Cette représentation provient d'une approche dite de « champ moyen » qui sera revue par la suite, lors de l'étude d'un gaz réel dans le modèle de van der Waals.

TD7 : ÉQUILIBRE DE SUBLIMATION

Dans ce TD, nous allons voir une autre application de la thermodynamique statistique dans le cadre de l'étude de systèmes physico-chimiques à l'équilibre. Cet exemple nous permettra de relier la constante d'équilibre d'une réaction chimique aux fonctions de partition des constituants.

On considère un solide cristallin tridimensionnel constitué de N_s atomes qui sont assimilés à des oscillateurs harmoniques quantiques indépendants ayant tous la même pulsation ω_E (modèle d'Einstein vu au TD6). Le solide est en équilibre avec N_g atomes de sa vapeur dans un réservoir de volume V et à la température T . On note $N = N_g + N_s$ le nombre total d'atomes du système.

On rappelle que la fonction de partition d'une particule dans un solide d'Einstein est donnée par (voir TD6) :

$$q_s(T) = e^{\frac{V_0}{k_B T}} \left(\frac{e^{-\frac{\theta_E}{2T}}}{1 - e^{-\frac{\theta_E}{T}}} \right)^3$$

où $\theta_E = \hbar\omega_E/k_B$ est la température d'Einstein.

On fait les hypothèses (réalistes) suivantes :

- Lorsqu'on néglige les effets de surface, on peut écrire l'énergie du système {gaz+solide} comme : $E_t = E_g + E_s$.
- On néglige le volume du solide devant le volume total, de telle sorte que l'espace accessible aux molécules du gaz s'apparente à V .

On suppose dans un premier temps qu'il n'y a pas d'échange de molécules entre le gaz et le solide, c'est-à-dire que N_g et N_s sont considérés constants.

1. Exprimer la fonction de partition $Q_s(N_s, T)$ du solide en fonction de q_s et N_s , puis en fonction de T , θ_E , V_0 , et N_s .
2. Exprimer la fonction de partition $Q_g(N_g, V, T)$ de la phase vapeur en fonction de la fonction de partition moléculaire q_g et de N_g . Donner une expression de q_g dans le cas d'un gaz parfait monoatomique.
3. Calculer l'énergie libre F_s du solide et l'énergie libre F_g du gaz. Que vaut l'énergie libre F du système {solide+gaz} ?

En réalité, les nombres N_g et N_s ne sont pas fixés mais peuvent fluctuer. Seul le nombre total d'atomes N est fixé.

3. Que vaut la fonction de partition pseudo-grand canonique totale du système {gaz+solide} $Q_{tot}(N, V, T)$? Exprimer cette fonction de partition en fonction de Q_s et Q_g .
4. En déduire la probabilité $P(N_g)$ d'avoir N_g molécules dans la phase gaz en fonction de N , N_g , q_s et q_g ?
5. Quelle est la condition d'équilibre sur F du système {solide+gaz} ?
6. Montrer que cette condition est équivalente à rechercher le maximum de $P(N_g)$ par rapport à N_g .
7. Montrer que la condition d'équilibre aboutit à :

$$N_g = \frac{q_g}{q_s}$$

8. Comment varie le nombre de molécules de gaz à l'équilibre avec le volume ? Montrer que l'équilibre solide/vapeur n'est possible que si le volume de l'enceinte est inférieur à un volume V_{max} . Que vaut V_{max} ?

9. En assimilant la vapeur à un gaz parfait, que vaut la constante d'équilibre K de l'équilibre de sublimation (dans le sens solide \rightarrow vapeur)? Exprimer K en fonction de q_g et q_s . Montrer qu'elle ne dépend que de la température.
10. Calculer les potentiels chimiques du solide et du gaz. De quoi dépend le potentiel chimique du solide?
11. Montrer que la condition d'équilibre sur F revient à écrire :

$$\mu_g = \mu_s$$

12. Quelle est la pression de la vapeur à l'équilibre (pression de vapeur saturante)?

TD8 : FLUCTUATIONS ET LIMITE THERMODYNAMIQUE

Introduction

Dans ce TD, nous allons montrer qu'à l'équilibre les fluctuations macroscopiques de grandeurs telles que la densité sont très peu probables dans un système macroscopique. Ceci permet de valider une hypothèse faite instinctivement en thermodynamique classique, à savoir qu'on peut définir un système homogène à l'équilibre par des grandeurs statistiques non fluctuantes.

Énoncé

On considère N particules identiques sans interaction, à l'équilibre, placées dans un volume V . Ce volume est virtuellement « découpé » en deux sous-volumes égaux $v = V/2$. Un état du système est défini par la donnée d'un couple $(n_1; n_2)$, où n_1 et n_2 représentent les populations des deux sous-volumes. Au cours du temps, les populations n_1 et n_2 peuvent fluctuer bien que nous soyons à l'équilibre, et la grandeur appropriée pour décrire l'équilibre en termes des n_j va être la distribution de probabilité $P(n_1) = P(n_1, n_2)$, qui correspond à la probabilité de trouver **exactement** n_1 particules dans le premier sous-volume et n_2 particules dans le second sous-volume.

1. Quelle est la probabilité p qu'une particule donnée soit à un instant donné dans le sous-volume 1 ? Quelle est la probabilité qu'elle soit dans le sous-volume 2 ?
2. Montrer que la probabilité qu'il y ait **exactement** n_1 particules dans le premier sous-volume à un instant quelconque est donnée par :

$$P(n_1) = C_N^{n_1} p^{n_1} (1-p)^{N-n_1} = \binom{N}{n_1} p^{n_1} (1-p)^{N-n_1}$$

3. Dans les cas où $N = 6, 10, 100$, calculer les probabilités $P(0)$, $P(N/2)$ et $P(N/2 + 1)$. Commenter.
4. Quel est le nombre moyen \bar{n} de particules par sous-volume v (on raisonnera sur le sous-volume 1) ?

On fait l'hypothèse que le nombre moyen de particules par sous-volume \bar{n} est très grand. On définit l'écart à la valeur moyenne dans le premier sous-volume par :

$$\delta n_1 = n_1 - \bar{n}$$

On se place dans l'hypothèse d'un écart « faible » par rapport à la moyenne ($\delta n_1 \ll \bar{n}$).

5. Montrer à l'aide de la formule « simplifiée » de Stirling que pour N grand, on a :

$$\ln P(\bar{n} + \delta n_1) \approx -\frac{2}{N} \delta n_1^2$$

6. Pour quelle valeur de δn_1 cette probabilité devient-elle très petite (inférieure à 0,1%) ? Faire le calcul pour $N = 1000$ et $N = 100000$. Conclure.

À l'aide de la formule de Stirling « à l'ordre supérieur » en N , on peut montrer que :

$$\ln P(\bar{n} + \delta n_1) \approx -\frac{2}{N} \delta n_1^2 - \frac{1}{2} \ln \left(\frac{\pi N}{2} \right)$$

7. Justifier l'expression suivante :

$$P(n_1) = \sqrt{\frac{2}{\pi N}} \exp\left(-\frac{2(n_1 - \bar{n})^2}{N}\right)$$

8. En déduire que :

$$\langle (n_1 - \bar{n}) \rangle = 0 \quad \text{et} \quad \langle (n_1 - \bar{n})^2 \rangle = \frac{\bar{n}}{2}$$

9. Dans le cas d'une mole de gaz parfait dans un volume de 22,4 litres, estimer l'ordre de grandeur de la probabilité d'observer une situation où l'un des deux sous-volumes a un nombre de particules inférieur à 99,99% de \bar{n} . Conclure.

Formules mathématiques utiles

- Loi binômiale : $(p + q)^N = \sum_{i=0}^N \binom{N}{i} p^i q^{N-i}$
- Formule « simplifiée » de Stirling : $\ln(N!) = N \ln N - N$, pour N grand
- Formule de Stirling : $\ln(N!) = N \ln N - N + \frac{1}{2} \ln(2\pi N)$, pour N grand
- $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$
- $\ln(1+x) \underset{0}{\sim} x - \frac{x^2}{2}$

TD9 : THERMODYNAMIQUE CLASSIQUE STATISTIQUE

Introduction

Les propriétés d'un système chimique à l'échelle microscopique sont régies par les lois de la mécanique quantique. Néanmoins, lorsque le système devient macroscopique, on peut bien souvent s'affranchir des effets quantiques et traiter le système dans le cadre de la mécanique classique. Typiquement, la limite de validité des approches classiques correspond à :

$$\frac{\Lambda^3}{V_{part}} \ll 1$$

où Λ est la longueur d'onde thermique de de Broglie et V_{part} est le volume moyen occupé par une particule dans le système. Physiquement, cette inégalité traduit le fait que les dimensions du système (« mesurées » par V_{part}) sont très grandes devant la longueur caractéristique de la translation quantique (Λ). Autrement dit, on peut considérer dans ce cas la particule comme localisée.

En mécanique classique, l'état d'une particule i n'est plus représenté par la donnée de nombres quantiques mais par la donnée de ses coordonnées q_i et de leurs impulsions p_i ². L'hamiltonien quantique est remplacé par un hamiltonien classique, qu'on peut décomposer en une énergie cinétique K dépendant des impulsions p_i et éventuellement des coordonnées q_i (en fonction du système de coordonnées utilisé) et une énergie potentielle qui ne dépend que des coordonnées q_i :

$$H(p_1, \dots, p_s; q_1, \dots, q_s) = K(p_1, \dots, p_s; q_1, \dots, q_s) + E_p(q_1, \dots, q_s)$$

Dans le cas particulier mais très utile de N particules décrites par $3N$ coordonnées cartésiennes, l'énergie cinétique ne dépend que des impulsions et a une expression simple. L'hamiltonien en coordonnées cartésiennes s'écrit :

$$H(\vec{p}; \vec{r}) = K(\vec{p}) + E_p(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + E_p(\vec{r}_i)$$

où $\vec{r} = (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ et $\vec{p} = (\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N)$.

Le but de la thermodynamique statistique classique est de tirer parti de la puissance de la thermodynamique statistique en étendant le concept de fonction de partition à l'étude de systèmes soumis à des interactions classiques. Dans le cadre de la mécanique classique, pour un système possédant s degrés de libertés (s couples coordonnée/impulsion), la fonction de partition classique s'écrit de manière générale :

$$q_{cl} = \frac{1}{h^s} \int \dots \int \left(\prod_{i=1}^s dp_i dq_i \right) e^{-H(p,q)/kT}$$

Dans le cas plus particulier d'un système composé de N particules indiscernables définies chacune par 3 couples coordonnée/impulsion, on a :

$$Q_{cl} = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int \dots \int \left(\prod_{i=1}^N \left(\prod_{j=1}^3 dp_{ij} dq_{ij} \right) \right) e^{-H(p,q)/kT}$$

2. L'impulsion p_i associée à la coordonnée q_i est définie en mécanique Lagrangienne par $p_i = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i}$ où \mathcal{L} est le Lagrangien du système défini par :

$$\mathcal{L}(\{q_i\}, \{\dot{q}_i\}) = K(\{q_i\}, \{\dot{q}_i\}) - V(\{q_i\})$$

où K est l'énergie cinétique et V l'énergie potentielle du système. En coordonnées cartésiennes, on a « tout simplement » $p_x = mv_x$.

A - Gaz parfait dans le champ de pesanteur

On considère un gaz parfait monoatomique de N particules de masse m sans structure interne, placé dans un cylindre de hauteur H et de section S . Ce gaz est soumis au champ de pesanteur g , considéré constant.

1. Calculer la fonction de partition classique du gaz.
2. Calculer l'énergie interne du gaz ainsi que sa capacité calorifique « à g constant ».
3. Comparer ces valeurs à celles obtenues dans le cas d'un gaz parfait « libre ». Calculer notamment la différence entre la capacité calorifique du gaz dans le champ de pesanteur et le gaz « libre ». Quelle est son signe (on utilisera le formulaire mathématique fourni à la fin du TD)?
4. Calculer le terme correctif précédent pour une mole d'hélium ($M_{\text{He}} = 4 \text{ g.mol}^{-1}$) dans le cas où $H = 10 \text{ m}$ et $T = 300 \text{ K}$, en prenant $g = 10 \text{ m.s}^{-2}$. Commenter.

B - Contribution de la solvation à la capacité calorifique

La solvation d'une molécule dans l'eau est un processus complexe qui implique notamment une réorganisation des molécules d'eau autour de la molécule solvatée. Cette réorganisation implique principalement N molécules d'eau qui constituent la première sphère de solvation. Une hypothèse simple consiste à considérer que ces molécules forment alors plus de liaisons hydrogène (avec le soluté ou entre elles) que dans le fluide, et se retrouvent ainsi « gelées » (c'est-à-dire localisées) comme dans la glace. Ce phénomène introduit une modification de la capacité calorifique du soluté due à l'hydratation.

La formation d'une liaison hydrogène supplémentaire peut être modélisée par l'orientation de la molécule d'eau considérée comme un dipôle \vec{p} dans un champ électrostatique $\vec{\epsilon}$ (orienté selon l'axe z) induit par la présence du soluté. Un état du système est représenté par la donnée de l'orientation du dipôle, qui est représenté en coordonnées polaires par deux angles θ et φ . θ est l'angle entre \vec{p} et $\vec{\epsilon}$, et φ décrit l'orientation de \vec{p} dans le plan perpendiculaire à $\vec{\epsilon}$. En prenant $\|\vec{p}\| = 1$ par souci de simplification, l'énergie du dipôle est alors donnée par :

$$E(\theta) = -\epsilon \cos \theta$$

On considère que les orientations relatives des molécules d'eau entre elles n'engendrent pas de contribution énergétique supplémentaire.

5. Justifier qu'en présence du soluté, la fonction de partition canonique pour une molécule d'eau s'écrit :

$$q(T, V, \epsilon) = \frac{q_0}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \theta \exp\left(\frac{\epsilon \cos \theta}{k_B T}\right) d\theta$$

où $q_0 = q(T, V, \epsilon = 0)$ est la fonction de partition moléculaire en l'absence de champ.

6. Exprimer la fonction de partition $Q(N, V, T, \epsilon)$ des N molécules de la sphère de solvation d'une molécule de soluté en fonction de N et de $q(T, V, \epsilon)$.
7. Calculer la fonction de partition moléculaire $q(T, V, \epsilon)$ puis $Q(N, V, T, \epsilon)$.
8. Quelle est la probabilité que le dipôle d'une molécule fasse un angle θ avec $\vec{\epsilon}$?
9. Montrer que la polarisation moyenne selon l'axe z d'une molécule d'eau due au soluté, vaut :

$$\overline{p_z} = \langle \cos \theta \rangle = -\frac{k_B T}{\epsilon} + \coth\left(\frac{\epsilon}{k_B T}\right)$$

10. Quelles sont les limites à basse et haute température de la polarisation moyenne? Comment les interprétez-vous?

- Montrer que l'énergie interne des molécules d'eau peut s'écrire $U = U_0 + U_{solv}$, où U_0 est une partie indépendante de la présence du soluté et qui s'exprime en fonction de q_0 et des variables canoniques. U_{solv} est la contribution à l'énergie interne due à la présence du soluté.
- Calculer U_{solv} , puis montrer que la contribution de la solvation du soluté à la capacité calorifique $C_{V,solv}$ a pour expression :

$$C_{V,solv} = Nk_B \left[1 - \left(\frac{\varepsilon/k_B}{T \sinh(\varepsilon/k_B T)} \right)^2 \right]$$

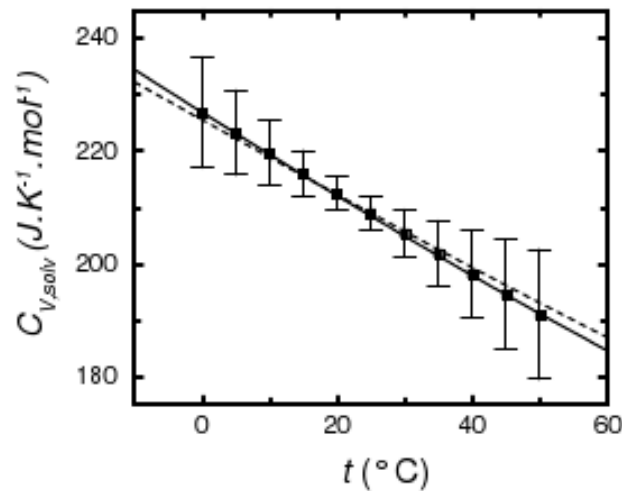
- Quelles sont les limites de $C_{V,solv}$ à basse et haute températures ?

L'évolution de $C_{V,solv}$ pour une mole de soluté (en $J.K^{-1}.mol^{-1}$) observée expérimentalement est représentée sur la figure ci-dessous dans le cas du méthane, en fonction de la température t en degrés Celsius. La ligne continue correspond aux résultats obtenus avec le modèle décrit ci-dessus en optimisant les paramètres du modèle. L'équation de cette courbe est :

$$C_{V,solv} = 319.2 \left[1 - \left(\frac{559.1}{T \sinh(559.1/T)} \right)^2 \right]$$

où T représente la température en kelvin et $C_{V,solv}$ est donné en $J.K^{-1}.mol^{-1}$.

- Quel est le nombre de molécules impliquées dans la solvation d'une molécule de méthane dans le cadre du modèle proposé ?



Formules mathématiques utiles

- Hamiltonien cinétique en coordonnées polaires : $K = \frac{1}{2I} \left(p_\theta^2 + \frac{p_\phi^2}{\sin^2 \theta} \right)$
- Intégration par partie : $\int_a^b u(x)v'(x)dx = [u(x)v(x)]_a^b - \int_a^b u'(x)v(x)dx$
- Fonction sinus hyperbolique : $\text{sh}(y) = \frac{e^y - e^{-y}}{2}$
- Fonction cotangente hyperbolique : $\text{coth}(y) = \frac{1}{\text{th}(y)} = \frac{e^y + e^{-y}}{e^y - e^{-y}}$
- Dérivée de la fonction cotangente hyperbolique : $\frac{d \text{coth}(x)}{dx} = -\frac{1}{\text{sh}^2(x)}$
- $\forall x \geq 0, (e^x - 1)^2 - x^2 e^x \geq 0$
- $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$

ÉLÉMENTS DE STATISTIQUES

1 Dénombrement

A - Permutations

On considère n objets (ou n valeurs) **discernables** rangés dans un certain ordre. Une permutation correspond au changement de l'ordre de ces objets. Le nombre de permutations possibles pour n objets est $n!$.

B - Arrangements

Un arrangement correspond au choix de k objets parmi n objets discernables, **avec un ordre bien déterminé**. Le nombre d'arrangements possibles de k objets choisis parmi n est :

$$A_n^k = \frac{n!}{(n-k)!}$$

C - Combinaisons

Une combinaison correspond au choix de k objets parmi n objets discernables, **dans lequel l'ordre n'a pas d'importance**. Le nombre de combinaisons de k objets parmi n est :

$$C_n^k = \binom{n}{k} = \frac{n!}{k!(n-k)!}$$

2 Probabilités et densités de probabilité

A - Notion de probabilité

On considère une variable X qui ne peut prendre qu'un nombre fini n de valeurs discrètes $\{X_k\}_{k=1,n}$. On réalise M « mesures » de cette variable. Le nombre de fois où on observe la valeur X_i est $m(X_i)$. La fraction d'observations qui mènent à X_i lors de ces M mesures est donc définie par :

$$f(X_i) = \frac{m(X_i)}{M}$$

La **probabilité** de la valeur X_i est la limite de cette fraction lorsque M devient très grand. On la note $p(X_i)$. Cette probabilité est comprise entre 0 et 1, et est normée, c'est-à-dire que :

$$\sum_{i=1}^n p(X_i) = 1$$

La **probabilité** $p(X_i)$ de la valeur X_i est une mesure du caractère probable d'obtenir cette valeur lors d'une « mesure ».

Si on considère une variable y continue, alors on parlera de **densité de probabilité** $P(y)$. La probabilité d'obtenir une valeur de y comprise entre a et b est donnée par :

$$p(a \leq y \leq b) = \int_a^b P(y) dy$$

Une densité de probabilité est une fonction positive ou nulle :

$$\forall y, P(y) \geq 0$$

La condition de normalisation pour une densité de probabilité s'écrit :

$$\int_{y_{\min}}^{y_{\max}} P(y)dy = \int_{-\infty}^{+\infty} P(y)dy = 1$$

B - Moyenne, variance et écart-type d'une variable

Quand on réalise M mesures de la variable X , la moyenne arithmétique de X est définie comme :

$$\langle X \rangle = \frac{\sum_{j=1}^M X(j)}{M} = \frac{\sum_{i=1}^n m(X_i)X_i}{M}$$

La limite de cette grandeur lorsque M devient très grand est la **moyenne statistique** \bar{X} (ou **espérance**). Elle mesure en quelque sorte le positionnement global de la variable X . Elle est définie par :

$$\mu_X = \bar{X} = \sum_{i=1}^n X_i p(X_i)$$

Afin de mesurer la dispersion des valeurs que prend X autour de la moyenne, on définit la **variance** σ_X^2 et l'**écart-type** σ_X :

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

La variance mesure donc la moyenne du carré de l'écart à la moyenne et est parfois appelée RMSD (pour « root mean square deviation »). Plus la variance est grande, plus les valeurs que va prendre X vont pouvoir être éloignées de la moyenne \bar{X} .

L'extension à une variable continue y donne les expressions suivantes pour la moyenne et la variance :

$$\mu_y = \bar{y} = \int_{-\infty}^{+\infty} yP(y)dy$$

$$\sigma_y^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} (y - \mu_y)^2 P(y)dy$$

C - Moyenne, variance et écart-type d'une fonction

On souhaite mesurer une grandeur U qui est fonction d'une variable X discrète : $U = U(X)$. La valeur moyenne de U est la moyenne des valeurs prises par U pour les différentes valeurs prises par X :

$$\mu_U = \bar{U} = \sum_{i=1}^n U(X_i) p(X_i)$$

Cette valeur est a priori différente de la valeur de U quand $X = \bar{X}$:

$$\mu_U = \overline{U(\bar{X})} \neq U(\bar{X}) = U(\mu_X)$$

La variance de U s'exprime selon :

$$\sigma_U^2 = \overline{(U - \mu_U)^2} = \overline{U^2} - \bar{U}^2$$

L'extension à une variable y continue ($U = U(y)$) est immédiat :

$$\mu_U = \bar{U} = \int_{-\infty}^{+\infty} U(y)P(y)dy$$

$$\sigma_U^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} (U(y) - \mu_U)^2 P(y)dy$$

D - Probabilités jointes et probabilités conditionnelles

On considère maintenant deux variables X et Y (discrètes ou continues). La **probabilité jointe** d'avoir à la fois X_i et Y_j est noté $p(X_i, Y_j)$. Elle est reliée aux probabilités d'avoir X_i et Y_j par :

$$p(X_i, Y_j) = p(X_i)p(Y_j|X_i) = p(Y_j)p(X_i|Y_j)$$

La probabilité $p(Y_j|X_i)$ est une **probabilité conditionnelle**. Elle correspond à la probabilité d'observer la valeur Y_j pour Y , sachant que X vaut X_i . Si les variables X et Y sont **indépendantes**, alors on a :

$$p(X_i, Y_j) = p(X_i)p(Y_j)$$

E - Distribution de probabilité

Une **distribution (ou loi) de probabilité** est la donnée de toutes les probabilités qui régissent la variable étudiée. Si on étudie une variable discrète X pouvant prendre n valeurs X_i , la distribution de probabilité est l'ensemble $\{p(X_i)\}_{i=1,N}$. Si on étudie une variable continue y , la distribution de probabilité est la fonction qui à toute valeur de y associe la densité de probabilité $P(y)$.

Lorsqu'on connaît la distribution de probabilités d'une variable, on connaît « parfaitement » cette variable, et on est capable de prédire les résultats d'un ensemble de « mesures » de cette variable, et ce avec d'autant plus de précision que le nombre de « mesures » est grand.

3 Exemples importants de distributions de probabilité

A - Variable discrète : distribution binomiale

On étudie une variable X qui ne peut prendre que deux valeurs (par exemple, on lance une pièce : le résultat ne peut être que « pile » ou « face »). La probabilité d'obtenir la première valeur est p . La probabilité de l'autre valeur est donc $(1 - p)$.

On réalise n « mesures » de cette variable (on fait n lancers de pièce). Le résultat de ces n « mesures » est caractérisé par le nombre de fois n_1 où on a obtenu la première valeur et le nombre de fois n_2 où on a obtenu la deuxième valeur (avec $n_1 + n_2 = n$). La probabilité d'un tel résultat est donnée par :

$$p(n_1, n_2) = \binom{n}{n_1} p^{n_1} (1 - p)^{n_2} = \binom{n}{n_1} p^{n_1} (1 - p)^{n - n_1}$$

Cette distribution est la loi binomiale.

B - Variable continue : distribution normale ou gaussienne

Une variable continue y suit une loi normale ou gaussienne si sa densité de probabilité s'écrit :

$$P(y) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(y - \mu)^2}{2\sigma^2}\right)$$

μ est alors la moyenne de la variable y et σ son écart-type.

La distribution gaussienne joue un rôle fondamental en thermodynamique statistique en raison du théorème de la limite centrale (ou théorème central limite). Ce théorème indique qu'une densité de probabilité converge, aux grands nombres, vers une loi normale. Par exemple pour la distribution binomiale vue plus haut, si le nombre de mesures n devient très grand, la loi de probabilité peut être approximée par une gaussienne avec une bonne précision (notamment autour de la moyenne).