

# D4CI445 : Thermodynamique statistique et simulation moléculaire

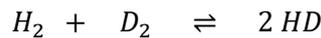
PREMIERE SESSION 26 mars 2024 - Durée : 3h

**Le sujet (7 pages) comporte 4 parties indépendantes. Quelques formules mathématiques pouvant être utiles à la résolution de certaines questions sont rappelées en fin d'énoncé. Chacune des parties devra être rédigée sur des copies séparées. Les temps pour chaque partie sont donnés à titre indicatif.**

**Si vous repérez ce qui vous semble être une erreur dans le sujet, indiquez-le à l'enseignant présent pour vérification.**

## I. Equilibre d'échange isotopique (40 min)

On considère l'équilibre d'échange isotopique en phase gazeuse :



1. Donner sans justifier l'expression de la constante d'équilibre  $K(T)$  en fonction des fonctions de partition canoniques moléculaires.

On rappelle que la fonction de partition moléculaire d'une molécule diatomique est donnée par :

$$q(V, T) = q_{tr}(V, T) \times q_{rot}(T) \times q_v(T) \times q_{el}(T) = \frac{V}{\Lambda^3} \times \frac{T}{\sigma \theta_{rot}} \times \frac{e^{-\frac{\theta_v}{2T}}}{1 - e^{-\frac{\theta_v}{T}}} \times e^{-\frac{\epsilon_0}{k_B T}}$$

où  $\sigma$  est un facteur de symétrie qui vaut 2 pour une molécule diatomique homonucléaire et 1 pour une molécule diatomique hétéronucléaire.  $\epsilon_0$  est l'énergie électronique de l'état fondamental de la molécule.

2. Rappeler l'hypothèse qui permet d'écrire la première égalité ci-dessus.

$q_v(T)$  est obtenue en traitant la vibration moléculaire avec un modèle de vibreur harmonique pour lequel un microétat est défini par la donnée d'un nombre quantique de translation  $n_v$  positif ou nul, possédant une énergie :

$$\epsilon_v = \left( n_v + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \quad \text{avec} \quad \omega = 2\pi \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

où  $k$  est la constante de force du vibreur et  $\mu$  la masse réduite.

3. Retrouver l'expression de  $q_v(T)$  en exprimant notamment  $\theta_v$  en fonction de  $k$  et  $\mu$ .
4. Quelle est la signification physique de  $\theta_v$  ?

- En considérant que les courbes d'énergie potentielle électronique de l'état fondamental sont les mêmes pour les trois molécules, justifier que les températures de rotation et de vibration de  $D_2$  et  $HD$  peuvent s'exprimer à partir de celles de  $H_2$  et des masses réduites. Donner ces relations.
- Montrer alors que la constante d'équilibre prend la forme

$$K(T) = K_{tr} \times K_{rot} \times K_v(T)$$

où les deux facteurs relatifs à la translation et à la rotation ne dépendent pas de la température. Exprimer  $K_{tr}$ ,  $K_{rot}$  et  $K_v$  en fonction des longueurs d'onde thermiques de de Broglie et des températures de rotation et de vibration.

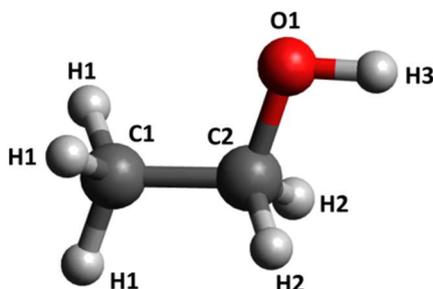
Les températures de rotation et de vibration de  $H_2$  sont respectivement  $\theta_{rot} = 85,3 K$  et  $\theta_v = 6215 K$ .

On rappelle par ailleurs que  $M(H) = 1g.mol^{-1}$  et  $M(D) = 2g.mol^{-1}$

- Justifier que  $K_v(T) \approx 1$  à température ambiante.
- Quel est le degré de liberté qui contribue le plus à la constante d'équilibre à température ordinaire ?

## II. Simulation moléculaire (30min)

On souhaite étudier des mélanges eau/éthanol et eau/propan-1-ol. La figure ci-dessous représente la molécule d'éthanol. L'étiquette à côté de chaque atome correspond au type d'atome correspondant dans le champ de forces.



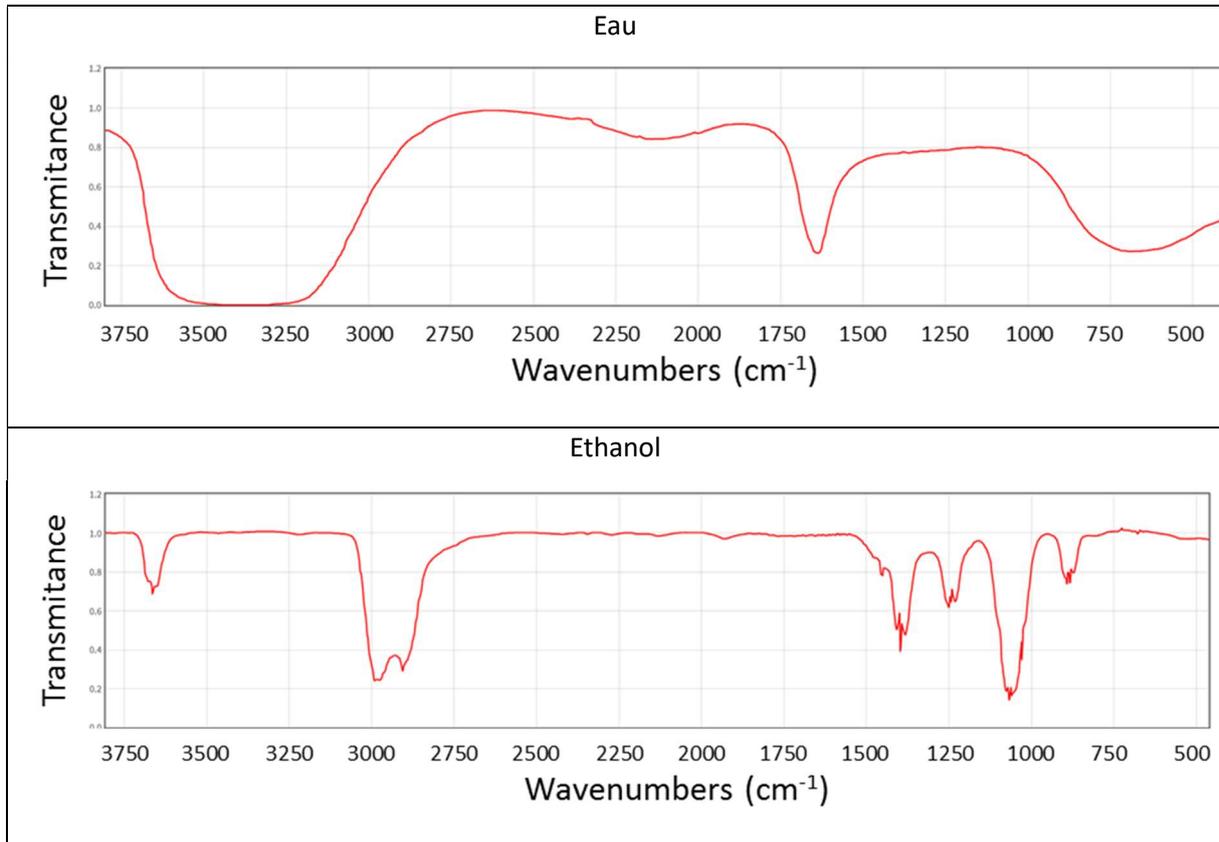
- Décrire succinctement (max. 5 lignes) le concept de type d'atome dans un champ de forces.
- Expliquer pourquoi dans le champ de forces utilisé ici certains atomes d'hydrogène ont le même type d'atome tandis que d'autres non.
- On veut étudier la molécule de propan-1-ol. Proposer un type d'atome à affecter pour chacun des atomes, en n'utilisant que les types d'atome définis pour l'éthanol en expliquant succinctement vos choix.

On souhaite calculer les grandeurs suivantes pour un mélange équimolaire éthanol/eau :

- fonction de distribution radiale des molécules d'eau autour des molécules d'éthanol pour une densité moléculaire fixée  $\rho_0$  à la température  $T_0$
- la viscosité  $\eta$  pour une pression  $p_0$  à la température  $T_0$ .

4. Pour chacune de ces 2 quantités, proposer en justifiant :
  - a. une méthode de simulation (Monte Carlo ou Dynamique Moléculaire)
  - b. l'ensemble statistique dans lequel faire la simulation

La figure ci-dessous montre les spectres d'absorption infra-rouge de l'eau et de l'éthanol.



5. Justifier avec des calculs d'ordre de grandeur l'utilisation d'un pas de temps de 1fs à utiliser pour étudier un mélange eau/éthanol par dynamique moléculaire.

### III. Fluctuations de densité dans un fluide et compressibilité (30 min)

On s'intéresse aux fluctuations du nombre  $N$  de particules contenues dans un sous-volume  $V$  d'un fluide (gaz ou liquide). On suppose le fluide en contact avec un thermostat qui fixe la température  $T$ . On rappelle que la fonction de partition de l'ensemble grand-canonique s'écrit

$$\Xi(T, \mu, V) = \sum_i e^{-\beta(E_i - \mu N_i)},$$

avec  $i$  un indice pour les micro-états d'énergie  $E_i$  et de nombre de particules  $N_i$ .

1. Faire un schéma représentant la situation. Pourquoi utilise-t-on une description grand-canonique ? Que vaut  $\beta$  ? Qu'est-ce que  $\mu$  ?
2. Quelle est la probabilité  $P_i$  associée au micro-état d'énergie  $E_i$  et de nombre de particules  $N_i$  ?
3. Exprimer le nombre moyen de particules  $\langle N \rangle$  en fonction de  $P_i$ , puis montrer que :

$$\langle N \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi$$

4. Montrer alors que les fluctuations du nombre de particules dans le sous-volume sont données par

$$\Delta N^2 = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = \frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right)_{T,V}$$

Dans quelle situation peut-on considérer que le nombre de particules dans le sous-volume est quasiment fixé ?

5. *Relations de thermodynamique*

**Dans cette question uniquement**, on note  $N \equiv \langle N \rangle$  car on ne s'intéresse qu'à des relations valables à la limite thermodynamique.

Ecrire la différentielle de l'énergie libre  $F$ , puis justifier que :

$$\left( \frac{\partial P}{\partial N} \right)_{T,V} = - \left( \frac{\partial \mu}{\partial V} \right)_{T,N}$$

On peut par ailleurs montrer que :

$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,V} = - \frac{V}{N} \left( \frac{\partial \mu}{\partial V} \right)_{T,N} \quad \text{et} \quad \left( \frac{\partial P}{\partial N} \right)_{T,V} = - \frac{V}{N} \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T,N}.$$

6. En déduire que l'on peut écrire

$$\Delta N^2 = \beta^{-1} n \langle N \rangle \chi_T,$$

où  $\chi_T$  est la compressibilité isotherme définie par  $\chi_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,N}$  et  $n = \langle N \rangle / V$  la densité moyenne dans le fluide.

7. A partir de l'expression précédente, justifier que la compressibilité isotherme d'un système thermodynamique est forcément positive.

## IV. Fonction de partition classique d'un liquide pur monoatomique (80 min)

**La plupart des formules nécessaires à la résolution des questions sont données. Même si vous n'arrivez pas à démontrer une formule, vous pouvez l'utiliser pour résoudre les questions suivantes.**

Le but de cet exercice est d'établir un formalisme conduisant à une méthode de calcul direct de la fonction de partition d'un liquide pur monoatomique à partir d'une simulation atomistique. Ce formalisme est une adaptation de la théorie de la cellule, une des premières à avoir été établie pour modéliser l'état liquide. Celle-ci suppose que chaque atome soit soumis à un potentiel le maintenant dans une cellule, chaque cellule ne pouvant contenir qu'un seul atome. A partir de ce formalisme, une fonction de partition monoparticulaire peut être dérivée. Cette théorie s'applique donc a priori à des systèmes où les particules n'interagissent pas entre elles, ou du moins très peu. En fait, sans le montrer ici, elle s'avère être une approche simple et efficace pour obtenir une bonne approximation de la fonction de partition des phases condensées pures (liquide ou solide à suffisamment haute température).

Nous allons montrer ici que la fonction de partition **canonique** totale  $Q(N, T)$  du liquide a la même forme que celle d'un solide d'Einstein. Dans le cadre du modèle, le liquide est vu comme un système de  $N$  particules **indépendantes et discernables**, qui oscillent autour de leur position d'équilibre de façon harmonique. **Le potentiel** ressenti par chaque atome est donc simplement :

$$V = V_c + \frac{1}{2}K_c r^2,$$

où  $V_c$  est l'énergie au minimum du puit harmonique ( $V_c < 0$ ),  $K_c$  est la constante de force et  $r$  la distance entre la position de l'atome et sa position d'équilibre. L'énergie totale d'un atome dans le modèle de la théorie de la cellule est ainsi donnée par :

$$H(p_x, p_y, p_z, x, y, z) = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + V(r)$$

1. Pourquoi peut-on utiliser le modèle du solide d'Einstein dans le cadre de la théorie de la cellule appliquée au liquide ?
2. Exprimer, en justifiant succinctement, la fonction de partition totale  $Q(N, T)$  du liquide en fonction de la fonction de partition monoparticulaire  $q(T)$ .
3. Exprimer la fonction de partition monoparticulaire classique du système à l'aide d'intégrales (qu'on ne demande pas pour l'instant de calculer). Montrer qu'on peut la décomposer en 2 contributions, telles que :

$$q(T) = q_{id}(T) \times z(T)$$

où  $q_{id}(T)$  correspond à une intégrale (multiple) sur les impulsions et  $z$  une intégrale (multiple) sur les positions. On appelle communément  $z(T)$  intégrale configurationnelle.

4. Montrer que pour  $q_{id}(T)$  on obtient :

$$q_{id}(T) = \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2}$$

5. Faites le calcul de l'intégrale configurationnelle (en utilisant au choix les coordonnées cartésiennes ou sphériques) et montrer qu'on obtient :

$$z(T) = \left( \frac{2\pi k_B T}{K_c} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{V_c}{k_B T}\right)$$

6. Déterminer alors l'expression de  $q(T)$  en fonction des données du problème. Montrer qu'on retrouve bien l'expression de la fonction de partition du solide d'Einstein

$$q_E = \left( \frac{k_B T}{h\nu_c} \right)^3 \exp\left(-\frac{V_c}{k_B T}\right)$$

en précisant ce que vaut  $\nu_c$ .

7. En déduire alors les expressions de l'énergie interne,  $U$ , de l'entropie,  $S$ , et de l'énergie libre,  $F$  en fonction de  $N$ ,  $V_c$  et de  $\nu_c$ .

Partant désormais du principe que le comportement d'un liquide peut être décrit dans le cadre du modèle du solide d'Einstein et en ne nous intéressant qu'à la contribution configurationnelle de la fonction de partition monoparticulaire, nous allons montrer comment la relier aux simulations atomistiques et ainsi établir une méthode de calcul directe des grandeurs thermodynamiques d'un liquide au cours de ces simulations. Dans tout ce qui suit, les calculs seront effectués **en coordonnées sphériques** (dans l'espace des configurations).

8. Montrer que la moyenne d'ensemble de l'énergie d'interaction ressentie par un atome est :

$$\langle V \rangle_{at} = V_c + \frac{3}{2} k_B T$$

On pourra utiliser une intégration par partie (voir rappels mathématiques en fin d'énoncé) pour démontrer cette relation.

9. Exprimer le module de la force  $|\vec{f}|$  qui s'applique sur un atome.

10. Montrer alors que la moyenne d'ensemble du module de la force totale s'exerçant sur chaque atome est :

$$\langle |\vec{f}| \rangle = \frac{K_c}{z(T)} \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \exp\left(-\frac{V_c + \frac{1}{2}K_c r^2}{k_B T}\right) r^3 \sin\theta d\varphi d\theta dr.$$

11. Montrer par intégration par partie (voir annexes) que  $\langle |\vec{f}| \rangle$  ne dépend que de  $K_c$  et de  $T$ .

12. En déduire finalement que :

$$q_E = \left[ \frac{4k_B T}{\langle |\vec{f}| \rangle} \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{1/2} \right]^3 \exp\left(-\frac{V_c}{k_B T}\right).$$

Avec cette dernière expression, on voit donc qu'il est possible d'obtenir  $Q_E$  à partir d'une simulation atomistique (sans calculer  $K_c$  !) et donc les grandeurs thermodynamiques qui en découlent. En effet :

- $V_c$  est simplement l'énergie potentielle du système moyennée sur les  $N$  atomes et les  $M$  configurations explorées moins l'énergie potentielle moyenne d'un potentiel harmonique sphérique, c.-à-d.  $V_c = \left(\frac{1}{M}\right) \sum_M \left(\frac{1}{N}\right) \sum_N E_n(r) - 3k_B T$ , où  $E_n(r)$  représente le potentiel interatomique utilisé.
- $\langle |\vec{f}| \rangle$  est l'intensité de la force totale s'exerçant sur chaque atome moyennée sur les  $N$  atomes et les  $M$  configurations explorées, c.-à-d.  $\langle |\vec{f}| \rangle = \left(\frac{1}{M}\right) \sum_M \left(\frac{1}{N}\right) \sum_N |\vec{f}_n|$ .

## V. Rappels mathématiques

- Somme des termes d'une suite géométrique de raison  $q$  (avec  $q < 1$ ) :

$$\sum_{i=0}^{\infty} q^i = \frac{1}{1-q}$$

- Élément de « volume » en coordonnées sphériques :

$$d\tau = r^2 \sin\theta d\varphi d\theta dr$$

- Intégrales gaussiennes :

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \qquad \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a^3}}$$

- Intégration par partie :

$$\int_a^b u(x)v'(x)dx = [u(x)v(x)]_a^b - \int_a^b u'(x)v(x)dx$$