I) Equilibre d'échange isotopique

1. $$\boxed{K(T) = \frac{q_{HD}^2}{q_{H_2}\, q_{D_2}}}$$

2. **Indépendance des degrés de liberté :**
$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{tr} + \mathcal{E}_{rot} + \mathcal{E}_{v} + \mathcal{E}_{el}$$

3. $$q_v(T) = \sum_{n_v=0}^{\infty} e^{-\left(n_v+\frac{1}{2}\right)\frac{\hbar\omega}{k_B T}} = e^{-\frac{\hbar\omega}{2k_BT}} \underbrace{\sum_{0}^{\infty}\left(e^{-\frac{\hbar\omega}{k_BT}}\right)^{n_v}}_{\frac{1}{1-e^{-\frac{\hbar\omega}{k_BT}}}}$$

$$\Rightarrow \boxed{q_v(T) = \frac{e^{-\frac{\theta_v}{2T}}}{1-e^{-\frac{\theta_v}{T}}}} \text{ avec } \boxed{\theta_v = \frac{\hbar\omega}{k_B} = \frac{\hbar}{k_B}\sqrt{\frac{k}{\mu}}}.$$

4. θ_v : température de dégel de la vibration. Pour $T \gtrsim \theta_v$, les états excités de vibration sont accessibles. La vibration est alors thermalisée.

5. Courbes d'énergie potentielles identiques pour H_2, HD et D_2

$\Rightarrow$
- $\mathcal{E}_0(H_2) = \mathcal{E}_0(HD) = \mathcal{E}_0(D_2)$
- Même constante de force de vibration harmonique :
$k(H_2) = k(HD) = k(D_2)$
- Même longueur d'équilibre :
$l_0(H_2) = l_0(HD) = l_0(D_2)$

- $\Theta_v(H_2) = \frac{\hbar}{k_B}\sqrt{\frac{k(H_2)}{\mu(H_2)}}$ $\quad \Theta_v(HD) = \frac{\hbar}{k_B}\sqrt{\frac{k(HD)}{\mu(HD)}}$ $\quad \Theta_v(D_2) = \frac{\hbar}{k_B}\sqrt{\frac{k(D_2)}{\mu(D_2)}}$

$$\Rightarrow \frac{\Theta_v(HD)}{\Theta_v(H_2)} = \sqrt{\frac{\mu(H_2)}{\mu(HD)}} \quad \text{et} \quad \frac{\Theta_v(D_2)}{\Theta_v(H_2)} = \sqrt{\frac{\mu(H_2)}{\mu(D_2)}}$$

$$\Rightarrow \boxed{\Theta_v(HD) = \Theta_v(H_2)\sqrt{\frac{\mu(H_2)}{\mu(HD)}}} \quad \text{et} \quad \boxed{\Theta_v(D_2) = \Theta_v(H_2)\sqrt{\frac{\mu(H_2)}{\mu(D_2)}}}$$

- $\Theta_{rot}(H_2) = \frac{\hbar^2}{2I(H_2)k_B}$ avec $I(H_2) = \mu(H_2)\,l_0^2$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{\Theta_{rot}(HD)}{\Theta_{rot}(H_2)} = \frac{\mu(H_2)}{\mu(HD)}} \quad \text{et} \quad \boxed{\frac{\Theta_{rot}(D_2)}{\Theta_{rot}(H_2)} = \frac{\mu(H_2)}{\mu(D_2)}}$$

6. $$K(T) = \frac{q_{HD}^2}{q_{H_2}^1\, q_{D_2}^1} = \overbrace{\left(\frac{\Lambda^3(H_2)\Lambda^3(D_2)}{\Lambda^6(HD)}\right)^{-1}}^{K_{tr}} \times \overbrace{\left(\frac{\Theta_{rot}(D_2)\Theta_{rot}(H_2)\times 4}{\Theta_{rot}^2(HD)}\right)}^{K_{rot}}$$

$\sigma_{H_2} = \sigma_{D_2} = 2$

$$\times \underbrace{\left(\frac{e^{-\frac{\Theta_v(HD)}{T}}}{e^{-\frac{\Theta_v(D_2)}{2T}}\, e^{-\frac{\Theta_v(H_2)}{2T}}} \times \frac{\left(1-e^{-\frac{\Theta_v(H_2)}{T}}\right)\left(1-e^{-\frac{\Theta_v(D_2)}{T}}\right)}{\left(1-e^{-\frac{\Theta_v(HD)}{T}}\right)^2}\right)}_{K_v(T)}$$

7. $\Theta_v \ll T \Rightarrow e^{-\frac{\Theta_v}{T}} \approx 1 - \frac{\Theta_v}{T}$

$$\Rightarrow K_v(T) \approx \frac{\Theta_v(H_2)\times\Theta_v(D_2)}{\Theta_v^2(HD)} = \frac{\sqrt{\frac{\mu(H_2)}{\mu(D_2)}}}{\frac{\mu(H_2)}{\mu(HD)}} = \sqrt{\frac{\mu(HD)^2}{\mu(H_2)\times\mu(D_2)}}$$

$\mu_{H_2} = \frac{1}{2}m_H$; $\mu_{HD} = \frac{2}{3}m_H$; $\mu_{D_2} = m_H$

$$\Rightarrow \boxed{K_v(T) = \sqrt{\frac{\frac{4}{9}}{\frac{1}{4}}} = \sqrt{\frac{16}{9}} = \frac{4}{3} \approx 1}$$

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

$$\Rightarrow K_{tr} = \frac{\Lambda(HD)^6}{\Lambda(H_2)^3\,\Lambda(D_2)^3} = \frac{m_{H_2}^{3/2}\, m_{D_2}^{3/2}}{m_{HD}^3}$$ avec $m_{D_2} = 2m_{H_2}$, $m_{HD} = \frac{3}{2}m_{H_2}$

$$\Rightarrow \boxed{K_{tr} = \frac{\sqrt{8}}{\frac{27}{8}} = \frac{8\sqrt{8}}{27} \simeq 0,84}$$

$$K_{rot} = \frac{4 \times \frac{\mu(H_2)}{\mu(D_2)}\,\theta_{rot}(H_2)\,\theta_{rot}(H_2)}{\left(\frac{\mu(H_2)}{\mu(HD)}\,\theta_{rot}(H_2)\right)^2} = 4\,\frac{\mu(HD)^2}{\mu(H_2)\,\mu(D_2)} = 4\,\frac{\frac{4}{9}}{\frac{1}{4}\times 1}$$

$$\boxed{K_{rot} = \frac{64}{9} \simeq 7,1}$$

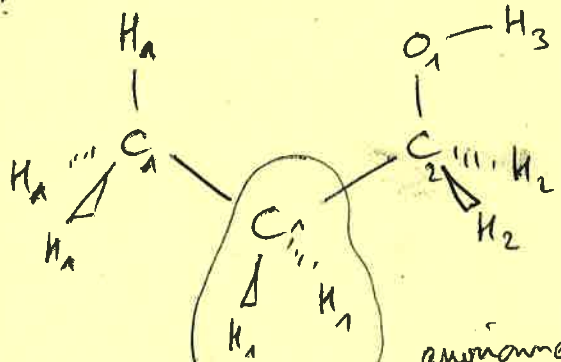
Bilan : A T ambiante, c'est la rotation qui contribue le plus à K.

II, Simulation moléculaire

1. Un type d'atome est la description d'un élément dans un environnement chimique donné. Sa définition permet de décrire les interactions entre l'atome et ses voisins dans le système décrit par un champ de forces.

2. Les 3 atomes H_1 sont équivalents chimiquement, de même que les 2 atomes H_2. Par contre l'environnement des H_1 diffère de l'environnement des H_2 et des H_3 d'où les 3 types d'atomes $\neq$ ts.

3. Propanol :



environnement similaire au CH_3 terminal (connecté à des C ou des H)

4. * $g(r)$ à p_0 et T_0
   ↳ Propriété statique ⇒ MC ou DM.
   ↳ p_0 et T_0 fixés ⇒ (N, V, T)
   * η à p_0 et T_0
   ↳ Propriété dynamique ⇒ DM
   ↳ p_0 et T_0 fixés ⇒ (N, p, T)

5. Mvt le ⊕ rapide est la vibration autour de 3500 cm^{-1} pour H_2O de période :

$$T = \frac{\lambda}{c} = \frac{1}{3500} \times \frac{1}{3.10^{10}}$$

↑ en $cm.s^{-1}$

$$\Rightarrow T \simeq \frac{1}{3{,}5.10^{3} \times 3.10^{10}} \simeq 10^{-14}\,s$$

⇒ il faut δt au ⊕ égal à 10% de T soit 1fs.

$\boxed{\text{Examen } 26/3/24}$

III 1°/

A l'intérieur du sous-volume V, le nombre de particules N n'est pas fixé et la température T est celle fixée par le fluide environnant $\Rightarrow$ variables μ, T imposées et donc description grand canonique.

$\boxed{\beta = (k_B T)^{-1}}$ et μ est le potentiel chimique du fluide.

2°/ On a $\boxed{P_i = \dfrac{e^{-\beta(E_i - \mu N_i)}}{\sum_i e^{-\beta(E_i - \mu N_i)}}}$.

3°/ On a $\boxed{\langle N \rangle = \sum_i N_i P_i}$ et ainsi $\langle N \rangle = \sum_i \dfrac{N_i e^{-\beta(E_i - \mu N_i)}}{\sum_i e^{-\beta(E_i - \mu N_i)}}$,

soit $\boxed{\langle N \rangle} = \dfrac{1}{\beta \underbrace{\sum_i e^{-\beta(E_i - \mu N_i)}}_{\Xi}} \dfrac{\partial}{\partial \mu} \underbrace{\sum_i e^{-\beta(E_i - \mu N_i)}}_{\Xi} \boxed{= \dfrac{1}{\beta} \dfrac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi}$

4°/ On a $\langle N^2 \rangle = \sum_i \dfrac{N_i^2 e^{-\beta(E_i - \mu N_i)}}{\Xi} = \dfrac{1}{\beta^2} \dfrac{1}{\Xi} \dfrac{\partial^2 \Xi}{\partial \mu^2}$ et $\langle N \rangle^2 = \dfrac{1}{\beta^2} \dfrac{1}{\Xi^2} \left(\dfrac{\partial \Xi}{\partial \mu} \right)^2$.

Ainsi $\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = \dfrac{1}{\beta^2} \dfrac{1}{\Xi} \dfrac{\partial^2 \Xi}{\partial \mu^2} - \dfrac{1}{\beta^2} \dfrac{1}{\Xi^2} \left(\dfrac{\partial \Xi}{\partial \mu} \right)^2$.

Calculons $\dfrac{1}{\beta} \dfrac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} = \dfrac{1}{\beta^2} \dfrac{\partial}{\partial \mu} \left(\dfrac{1}{\Xi} \right) \dfrac{\partial \Xi}{\partial \mu} + \dfrac{1}{\beta^2} \dfrac{1}{\Xi} \dfrac{\partial^2 \Xi}{\partial \mu^2} = -\dfrac{1}{\beta^2} \dfrac{1}{\Xi^2} \left(\dfrac{\partial \Xi}{\partial \mu} \right)^2 + \dfrac{1}{\beta^2} \dfrac{1}{\Xi} \dfrac{\partial^2 \Xi}{\partial \mu^2}$.

Donc, on a bien $\boxed{\Delta N^2 = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = \dfrac{1}{\beta} \dfrac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu}}$.

On peut considérer que le nombre de particules est pratiquement fixé dans le sous-volume V si N est suffisamment grand. Autrement dit, d'après la relation précédente, on voit que $\Delta N^2 \sim \langle N \rangle$ et donc $\dfrac{\Delta N}{N} \sim \dfrac{1}{\sqrt{\langle N \rangle}}$, qui devient négligeable pour $\langle N \rangle \gg 1$.

5°/ On a $dF = -S\,dT - P\,dV + \mu\,dN$. Comme dF est une différentielle totale, on a de plus $\dfrac{\partial^2 F}{\partial N \partial V} = \dfrac{\partial^2 F}{\partial V \partial N}$. Donc $\boxed{\left(\dfrac{\partial P}{\partial N} \right)_{T,V} = -\left(\dfrac{\partial \mu}{\partial V} \right)_{T,N}}$.

6°/ D'après 4°/, on a $\Delta N^2 = \dfrac{1}{\beta} \dfrac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} = \beta^{-1} \left(\dfrac{\partial \mu}{\partial \langle N \rangle} \right)^{-1} = -\beta^{-1} \left(\dfrac{V}{\langle N \rangle} \dfrac{\partial \mu}{\partial V} \right)^{-1} = \beta^{-1} \left(\dfrac{V}{\langle N \rangle} \dfrac{\partial P}{\partial \langle N \rangle} \right)^{-1}$,

soit $\Delta N^2 = -\beta^{-1} \left(\dfrac{V^2}{\langle N \rangle^2} \dfrac{\partial P}{\partial V} \right)^{-1} = -\beta^{-1} n \langle N \rangle \times \dfrac{1}{V} \left(\dfrac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,N}$ et donc

$\boxed{\Delta N^2 = \beta^{-1} n \langle N \rangle \chi_T}$, avec $\chi_T = -\dfrac{1}{V} \left(\dfrac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,N}$ et $n = \dfrac{\langle N \rangle}{V}$.

7°/ D'après 6°/, on a $\chi_T = \dfrac{\beta \Delta N^2}{n \langle N \rangle}$ et $\Delta N^2 > 0$, $n > 0$, $\langle N \rangle > 0$ et $\beta > 0$.

Donc $\underline{\chi_T > 0}$.

IV/ 1°/ On considère les molécules comme discernables et indépendantes les unes des autres, qui oscillent autour de leur position d'équilibre de façon harmonique. Ce sont les ingrédients du modèle d'Einstein.

2°/ Les particules étant indépendantes, chacune se comporte selon sa fonction de partition monoparticulaire. On a donc $\boxed{Q = q^N}$.

3°/ De manière générale on a $q = \frac{1}{h^3}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{H(p_x,p_y,p_z,x,y,z)}{k_BT}\right)\, dp_x dp_y dp_z dx dy dz$,

soit $q = \underbrace{\frac{1}{h^3}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[-\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2mk_BT}\right] dp_x dp_y dp_z}\, + \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[-\frac{V_c + 1/2\, K_c(x^2+y^2+z^2)}{k_BT}\right] dx dy dz}$.

On a donc bien $\boxed{q = q_{id}(T) \times z(T)}$

4°/ $q_{id}(T) = \frac{1}{h^3}\left(\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{p_x^2}{2mk_BT}\right)dp_x\right)^3$, soit $\boxed{q_{id}(T) = \left(\frac{2\pi m k_BT}{h^2}\right)^{3/2}}$

5°/ $\boxed{z(T)} \overset{!}{=} e^{-\frac{V_c}{k_BT}}\left(\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{K_c x^2}{2k_BT}\right)dx\right)^3 = e^{-\frac{V_c}{k_BT}}\left(\sqrt{\frac{2\pi k_BT}{K_c}}\right)^3 \overset{!}{=} \boxed{\left(\frac{2\pi k_BT}{K_c}\right)^{3/2} e^{-\frac{V_c}{k_BT}}}$

6°/ On $q(T) = \left(\frac{2\pi m k_BT}{h^2}\right)^{3/2} \times \left(\frac{2\pi k_BT}{K_c}\right)^{3/2} \times e^{-\frac{V_c}{k_BT}}$

$= \left(\frac{2\pi k_BT}{h}\right)^3 \left(\frac{m}{K_c}\right)^{3/2} e^{-\frac{V_c}{k_BT}} = \left(\frac{2\pi k_BT}{h}\right)^3 \left(\frac{1}{\omega_c}\right)^3 e^{-\frac{V_c}{k_BT}}$ $\quad \sqrt{\frac{K}{m}} = 2\pi\nu_c$

On obtient donc $\boxed{q(T) = \left(\frac{k_BT}{h\nu_c}\right)^3 e^{-\frac{V_c}{k_BT}} = q_E}$

7°/ On a ainsi $Q = q_E^N$ et donc

$\boxed{U} \overset{!}{=} k_BT^2 \frac{\partial \ln Q_E}{\partial T} = k_BT^2 \frac{\partial \ln q_E^N}{\partial T} = Nk_BT\frac{\partial}{\partial T}\left(3\ln T - \frac{V_c}{k_BT}\right) \overset{!}{=} \boxed{N\left(V_c + 3Nk_BT\right)}$

$\boxed{F} \overset{!}{=} -k_BT \ln Q \overset{!}{=} \boxed{-Nk_BT \ln\left[\left(\frac{k_BT}{h\nu_c}\right)^3 e^{-\frac{V_c}{k_BT}}\right]}$

$\boxed{S} \overset{!}{=} -\frac{F-U}{T} \overset{!}{=} \boxed{3Nk_B\left[1 + \ln\left(\frac{k_BT}{h\nu_c}\right)\right]}$

8°/ $\langle V\rangle = \frac{1}{z(T)}\int_0^\infty\int_0^\pi\int_0^{2\pi}\left(V_c+\frac{1}{2}K_c r^2\right)\exp\left[-\frac{V_c+\frac{1}{2}K_c r^2}{k_BT}\right]r^2\sin\theta\,d\theta\,d\phi\,dr$

$$= \left(\frac{K_c}{2\pi k_BT}\right)^{3/2} e^{\frac{V_c}{k_BT}}\int_0^\infty V_c\exp\left[-\frac{V_c+\frac{1}{2}K_c r^2}{k_BT}\right]r^2dr\int_0^\pi \sin\theta\,d\theta\int_0^{2\pi}d\phi$$

$$+\left(\frac{K_c}{2\pi k_BT}\right)^{3/2} e^{\frac{V_c}{k_BT}}\int_0^\infty \frac{1}{2}K_c r^2\exp\left[-\frac{V_c+\frac{1}{2}K_c r^2}{k_BT}\right]r^2dr\int_0^\pi \sin\theta\,d\theta\int_0^{2\pi}d\phi$$

$$= \left(\frac{K_c}{2\pi k_BT}\right)^{3/2} V_c\left(\frac{2\pi k_BT}{V_c}\right)^{3/2} + \left(\frac{K_c}{2\pi k_BT}\right)^{3/2}\times 2\pi K_c\int_0^\infty r^4\exp\left[-\frac{K_c r^2}{2k_BT}\right]dr$$

On pose $\begin{cases} u = r^3 \Rightarrow du = 3r^2dr \\ dv = r\exp\left[-\frac{K_c r^2}{2k_BT}\right]dr \Rightarrow v = -\frac{k_BT}{K_c}\exp\left[-\frac{K_c r^2}{2k_BT}\right] \end{cases}$ $= 0$

et $\langle V\rangle = V_c + 2\pi K_c\left(\frac{K_c}{2\pi k_BT}\right)^{3/2}\times\left\{\left[-\frac{r^3k_BT}{K_c}\exp\left(-\frac{K_c r^2}{2k_BT}\right)\right]_0^\infty + \int_0^\infty \frac{3k_BT}{K_c}r^2\exp\left(-\frac{K_c r^2}{2k_BT}\right)dr\right\}$

$$= V_c + 2\pi K_c\left(\frac{K_c}{2\pi k_BT}\right)^{3/2}\times\frac{3k_BT}{K_c}\times\frac{1}{4}\left(\frac{2\pi^{1/3}k_BT}{K_c}\right)^{3/2} = V_c + \frac{K_c\,3k_BT}{K_c}$$

et donc $\boxed{\langle V\rangle = V_c + \frac{3}{2}k_BT}$.

Sinon, en passant par le théorème d'équipartition de l'énergie, on obtient $\boxed{\langle V\rangle} \overset{!}{=} V_{fonda} + \frac{k_BT}{2}\times n_{\text{degré de liberté}} \overset{!}{=} \boxed{V_c + \frac{3}{2}k_BT}$.

10°/ On a $\langle|\vec{F}|\rangle = \frac{1}{z(T)}\int_0^\infty\int_0^\pi\int_0^{2\pi}|-\nabla V|\exp\left[-\frac{V_c+\frac{1}{2}K_c r^2}{k_BT}\right]r^2dr\sin\theta\,d\theta\,d\phi$

avec $-\nabla V = -\frac{\partial}{\partial r}\left(V_c+\frac{1}{2}K_c r^2\right) = \boxed{-K_c r = |\vec{F}|}$ → 9°/

Donc $\boxed{\langle|\vec{F}|\rangle = \frac{K_c}{z(T)}\int_0^\infty\int_0^\pi\int_0^{2\pi}\exp\left(-\frac{V_c+\frac{1}{2}K_c r^2}{k_BT}\right)r^3dr\sin\theta\,d\theta\,d\phi}$

11°/ On pose $u = r^2 \Rightarrow du = 2r\,dr$ et $dv = r\exp\left(-\frac{K_c r^2}{2k_BT}\right) \Rightarrow v = -\frac{k_BT}{K_c}\exp\left(-\frac{K_c r^2}{2k_BT}\right)$

et on a $\langle|\vec{F}|\rangle = \left(\frac{K_c}{2\pi k_BT}\right)^{3/2}\times 4\pi K_c\times\left\{\underbrace{\left[-\frac{k_BTr^2}{K_c}\exp\left(-\frac{K_c r^2}{2k_BT}\right)\right]_0^\infty}_{=0} + \int_0^\infty\frac{2k_BT}{K_c}r\exp\left(-\frac{K_c r^2}{2k_BT}\right)dr\right\}$

$$= \left(\frac{K_c}{2\pi k_BT}\right)^{3/2}\times 4\pi K_c\times\frac{2k_BT}{K_c}\times\left[-\frac{k_BT}{K_c}\exp\left(-\frac{K_c r^2}{2k_BT}\right)\right]_0^\infty$$

$$= \left(\frac{K_c}{2\pi k_BT}\right)^{3/2}\times 4\pi K_c\times 2\left(\frac{k_BT}{K_c}\right)^2 = \sqrt{\left(\frac{K_c}{2\pi k_BT}\right)^3\times\frac{2\pi}{K_c}(2k_BT)^2}$$

$$= \sqrt{\left(\frac{K_c}{2\pi k_BT}\right)^3\times\frac{4\pi^2}{K_c^2}\times(2k_BT)^4}$$

et donc $\boxed{\langle|\vec{F}|\rangle = \sqrt{\frac{8K_ck_BT}{\pi}}}$

12°/ D'après l'expression de $\langle|\vec{F}|\rangle$, on a $K_c = 4\pi^2\nu_c^2 m = \frac{\pi\langle|\vec{F}|\rangle^2}{8k_BT}$, soit

$\nu_c = \frac{\langle|\vec{F}|\rangle}{4\pi}\times\sqrt{\frac{\pi}{2mk_BT}}$ et ainsi

$$\boxed{q_E = \left[\frac{4k_BT}{|\langle\vec{F}\rangle|}\left(\frac{2\pi mk_BT}{h^2}\right)^{1/2}\right]^3\exp\left(-\frac{V_c}{k_BT}\right)}$$