



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Larbi Tébessi



Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie

Département : Science de la matière

MEMOIRE DE MASTER

Domaine : Science de la matière

Filière : Chimie

Option : Chimie organique

Thème :

***Prédiction statistique des propriétés thermodynamiques
des molécules HCl et LiH via la méthode d'EULER
Maclaurin (Influence du R_K)***

Présenté par :

LAZAAR Ammar

Devant le jury:

BENREGGA Fatima Zohra	MCA U.TEBESSA	Président
HADJAR Samah	MCB U.TEBESSA	Examineur
CHABBI Kawther	MCB U.TEBESSA	Encadreur

Année Universitaire 2021/2022



Université Larbi Tébessi- Tébessa

Faculté des sciences exactes et des sciences de la nature et de la vie

Département de *Sciences de la matière*

Filière : *clinie or*

Année universitaire 2021/2022



Déclaration sur l'honneur de non-plagiat
(A joindre obligatoirement avec le mémoire)

Je, soussigné(e)

Nom et prénom : *Lazaat Annar*

Régulièrement inscrit (e) :

N de carte d'étudiant : *151534028752*

Année universitaire : *2021/2022*

Domaine : *Sciences de la matière*

Filière : *clinie*

Spécialité : *chimie organique*

Intitulé :

Atteste que mon mémoire est un travail original et que toutes les sources utilisées ont été indiquées dans leur totalité, je certifie également que je n'ai ni copié ni utilisé des idées ou des formulations tirées d'un ouvrage, article ou mémoire, en version imprimée ou électronique, sans mentionner précisément leur origine et que les citations intégrales sont signalées entre guillemets.

Sanctions en cas de plagiat prouvé :

L'étudiant sera convoqué devant le conseil de discipline, les sanctions prévues selon la gravité de plagiat sont :

- L'annulation du mémoire avec possibilité de refaire sur un sujet différent.
- L'exclusion d'une année de Master.
- L'exclusion définitive.

Fait à Tébessa, le :

Signature de l'étudiant (e)



Université Larbi Tébessi - Tébessa
 Faculté des sciences exactes et des sciences de la nature et de la vie



Département : *sciences de la matière*

Filière : *chimie*

Spécialité : *chimie organique*

Année universitaire : 2021/2022

Formulaire de levée de réserves après soutenance d'un Mémoire de Master

Données d'identification du candidats (es) :

Nom et prénom du candidat : *Le Zaou Ammar*

Intitulé du Sujet : *Prédiction statistique des propriétés thermodynamiques des molécules H₂ et LiH via la méthode d'EULER (Maclaurin) (Influence du R₀)*

Données d'identification du membre de jury :

Nom et prénom : *Hadjah Samel*

Grade : *PCB*

Lieu d'exercice : Université Larbi Tébessi - Tébessa-

Vu le procès-verbal de soutenance de la thèse sus citée comportant les réserves suivantes :

S. A. S

Et après constatation des modifications et corrections suivantes :

S. A. S

Je déclare en ma qualité de président de jury de soutenance que le mémoire cité remplit toutes les conditions exigées et permet au candidat de déposer son mémoire en vue de l'obtention de l'attestation de succès.

Le : *07/07/2022*
 Président de jury de soutenance : (Nom/Prénom et signature)

Benregga Fatima Zahia

Remerciement

Remerciement

je remercie tout d'abord, de plus profond de nos cœurs, mon Dieu le tout puissant de m' avoir donné le courage et la volonté d'achever ce modeste travail.

jetiens à remercier chaleureusement mon directeur de mémoire

Mme**CHABBI Kawther**Enseignant conférencier de classe "B" à l'Université Larbi Tébessi, Tébessa, pour sa présence, sa patience et sa compréhension.

jelaremercie aussi pour ses précieux conseils, son soutien à chaque instant et ses qualités scientifiques et humaines.

Mon sincère remerciements à Mme.**BENREGGA Fatima Zohra** maitre-assistant classe A à l'Université de Tébessa d'avoir accepté la présidence du jury pour ce travail.

Je tiens à remercier Mme.**HADJAR Samah**, maitre de conférences classeb à l'Université de Tébessa pour avoir accepté d'être partie du jury de ce mémoire.

Un grand merci à mon copain **MESSALI ABDALLAH**

Et un merci spécial à **TIIFA** pour son aide

Et grand merci à **PAPA** pour son assistance

Dédicaces

Je dédie ce mémoire à :

La mémoire de ma chère grand-mère de la mère puisse ils

Reposer en paix

*Me cher Oncle nadjji, que nulle dédicace ne puisse
Exprimer mes sincères sentiments, pour sa patience*

Illimitée, et Oncle Adel leur encouragement

Continu, leur aide, en témoignage de mon profond

Respect pour leurs grands sacrifices

Mes chers parents

Mes chers frères et sœurs : Faride, Adel et Haroun pour

Leur aide leur encouragement leur disponibilité grande

Merci.

À mes amis : Hamza hattabi, Ahmed Saoune, Idris

Frère et Djafer pour leur soutien et leur

Motivation pour moi

Ft un merci spécial au professeur Sahbi pour s'être tenu à

mes côtés pour le dernier moment, lui souhaitant une

bonne santé une vie décente et plus de succès dans sa vie.

ملخص

تتمركز الدراسة الديناميكية الحرارية لنظام معين هو حساب وضيفة التقسيم الخاصة به. عادة ما تعتبر الدالة التقسيم (وهي دالة لدرجة الحرارة) دالة التوزيع فإذا كانت هذه الأخيرة معروفة فيمكن الحصول على خصائص الديناميكا الحرارية الأخرى منها.

تم استخدام تقنيات رياضية مختلفة من قبل العديد من الباحثين في حساب وضيفة التقسيم وطريقة الحل الأكثر شيوعاً مؤخراً هي صيغة التجميع لإيلر ماكلوران .

في هذا العمل قمنا بدراسة تأثير حد الباقي من صيغة التجميع لإيلر ماكلوران في حساب دالة التقسيم الاهتزازية للجزيئات ثنائية الذرة كلور الهيدروجين وهيدريد الليثيوم بالإضافة إلى وظائفها الديناميكية الحرارية المحتملة لطاقة مورس ثلاثية الأبعاد.

الكلمات المفتاحية: وظيفة التقسيم؛ الحالات المرتبطة للكمون مورس ثلاثية الأبعاد ؛ صيغة أيلر ماكلورين؛ جزيئات ثنائية الذرة.

ABSTRACT

The calculation of the partition function is the key step in understanding the thermodynamic characteristics of a particular system. The distribution function, which is typically thought of as the partition function because it depends on temperature, can be used to determine other thermodynamic features.

Many academics have used various mathematical methods to evaluate partition functions, but the Euler Maclaurin summation formula is the most widely accepted approach.

In this dissertation, the influence of the remainder term R_k of the Euler Maclaurin summation formula is investigated, along with its thermodynamic functions for the computation of the ro-vibrational partition functions of the diatomic molecules hydrogen chloride and lithium hydride.

Keywords: Partition function; Bound states of three-dimensional Morse potential; the Euler-Maclaurin formula; diatomic molecules.

RESUME

Le calcul de la fonction de partition est l'étape clé dans la compréhension des caractéristiques thermodynamiques d'un système particulier. La fonction de distribution, qui est généralement considérée comme la fonction de partition car elle dépend de la température, peut être utilisée pour déterminer d'autres caractéristiques thermodynamiques.

Nombreuses études académiques ont utilisé diverses méthodes mathématiques pour évaluer les fonctions de partition, mais la formule de sommation d'Euler Maclaurin est l'approche la plus largement utilisée.

Dans cette thèse, l'influence du terme de reste R_k de la formule de sommation d'Euler Maclaurin est étudiée, ainsi que ses fonctions thermodynamiques pour le calcul des fonctions de partition ro-vibrationnelles des molécules diatomiques de chlorure d'hydrogène et d'hydruure de lithium.

Mots clés : Fonction de partition ; Etats liés de potentiel Morse tridimensionnel ; la formule d'Euler-Maclaurin ; les molécules diatomiques.

Table des matières

Table des matières

Remerciement.....	II
<i>Dédicaces</i>	III
RESUME	VI
Table des matières	VII
LISTE DES TABLEAUX	X
LISTES DES FIGURES.....	XI
ABREVIATIONS ET SYMBOLES	XIII
Introduction générale	XV
Références bibliographie	XVII
Chapitre I Résolution de l'équation de Schrödinger à trois dimensions par la méthode de transformée de Laplace	
I.1 - Equation de Schrödinger pour le potentiel de Morse avec la correction de rotation :..	2
I.1.1 Présentation de l'approximation de Pekeris :.....	4
I.2 Résolution de l'équation de Schrödinger à trois dimensions :.....	5
I.2.1-Energie des états liés :	7
I.2.2 Application à la molécule diatomique	8
Références bibliographique.....	10
Chapitre II Notions élémentaires de la Thermodynamique statistique	
II.1. Introduction :.....	12
II.2. Notions de théorie de l'information :.....	12
II.2.1. Etats microscopiques, et états macroscopiques d'un système :	12
II.2.2. Grandeurs extensives et intensives :	12
II.2.3. Equilibre thermodynamique :.....	12
II.3. La théorie des probabilités :	13

Table des matières

II.4. Principe d'ergodicité :	13
II.5. Entropie statistique :	13
II.6. Distribution des états moléculaires :	15
II.6.1. Distribution de Maxwell-Boltzmann:	15
II.6.2. Fonction de partition:	17
II.7. Grandeurs thermodynamiques	18
II.7.1- Energie libre (F) :	18
II.7.2. Entropie S :	19
II.7.3. Energie interne(U) :	19
II.7.4. La chaleur spécifique (La capacité thermique) (Cv) :	20
Références bibliographique.....	21
Chapitre III: Calculs statistiques des propriétés thermodynamique des molécules diatomiques : Chlorure d'hydrogène et Hydrure de lithium	
III.1. Fonction de partition ro-vibrationnelle :	23
III.2. Calcul de la fonction de partition et les fonctions thermodynamiques en se limitant à l'ordre $p=2$:	25
III.2.1. L'énergie libre F :	25
III.2.2. L'énergie interne U :	26
III.2.3. L'entropie S :	26
III.2.4. Chaleur spécifique à volume constante :	26
III.3. Applications aux molécules HCl et LiH.....	27
III.3.1. Calcul de la fonction de partition et les fonctions thermodynamiques en tenant compte du terme de reste:	30
III.3.2. Représentation des fonctions de partition et les fonctions thermodynamiques, pour $l=0; 5; 10; 20$:	32

Table des matières

III.3.3. Représentation des fonctions de partitions et les fonctions thermodynamiques, pour $l=0$:	32
III.3.4. Représentation des fonctions de partitions et les fonctions thermodynamiques, pour $l=5$:	35
III.3.5. Représentation des fonctions de partitions et les fonctions thermodynamiques, pour $l=10$:	38
III.3.6. Représentation des fonctions de partitions et les fonctions thermodynamiques, pour $l=20$:	40
III.4. Discussions des résultats :	44
Références bibliographique	45
Conclusion générale	47

Liste des tableaux

LISTE DES TABLEAUX

N TABLEAU	NOM	PAGE
Table 1	Paramètres spectroscopiques des molécules diatomiques	08

Liste des figures

LISTES DES FIGURES

FIGURE	NOM	PAGE
Fig.I.1	Variation de l'énergie en fonction du nombre quantique rotationnel l des molécules a- HCl et b- LiH pour $n=0, 5, 10, 19$	09
Fig.I.2	Variation de l'énergie en fonction du nombre quantique vibrationnel n des molécules a- HCl et b- LiH, pour $l=0, 10, 20, 30$	09
Fig.III.1	Variation de la fonction de partition Z , en fonction de β des molécules: a-HCL, b-LIH, pour des valeurs de $l = 0, 10, 20, 30$	28
Fig.III.2	Variation de l'énergie libre F , en fonction de β des molécules: a-HCL, b-LIH, pour des valeurs de $l = 0, 10, 20, 30, 50, 70$	29
Fig.III.3	Variation de l'énergie interne U , en fonction de β des molécules: a-HCL, b-LIH, pour des valeurs de $l = 0, 10, 20, 30, 50, 70$	29
Fig.III.4	Variation de la chaleur spécifique C_v , en fonction de β des molécules: a-HCL, b-LIH, pour des valeurs de $l = 0, 10, 20, 30, 50, 70$	30
Fig.III.5	Variation de l'entropie S , en fonction de β des molécules: a-HCL, b-LIH, pour des valeurs de $l = 0, 10, 20, 30, 50, 70$	30
Fig. III.6	Variation des fonctions de partition Z_1, Z_2, Z_3 , en fonction β des molécules : a-HCL, b-LIH pour $l = 0$	33
Fig. III.7	Variation des énergies libres F_1, F_2, F_3 , en fonction β des molécules : a-HCL, b-LIH pour $l = 0$	34
Fig. III.8 :	Variation des énergies internes U_1, U_2, U_3 , en fonction β des molécules : a-HCL, b-LIH pour $l = 0$	34
Fig. III.9	Variation des entropies S_1, S_2, S_3 , en fonction β des molécules : a-HCL, b-LIH pour $l = 0$	35
Fig. III.10	Variation des chaleurs spécifiques C_{v1}, C_{v2}, C_{v3} , en fonction β des molécules : a-HCL, b-LIH pour $l = 0$	35
Fig. III.11	Variation des fonctions de partition Z_1, Z_2, Z_3 , en fonction β des molécules : a-HCL, b-LIH pour $l = 5$	36
Fig. III.12	Variation des énergies libres F_1, F_2, F_3 , en fonction β des molécules : a-HCL, b-LIH pour $l = 5$	53
Fig.III.13	Variation des énergies internes U_1, U_2, U_3 , en fonction β des molécules : a-HCL, b-LIH pour $l = 5$	37
Fig. III.14	Variation des entropies S_1, S_2, S_3 , en fonction β des molécules : a-HCL, b-LIH pour $l = 5$	37
Fig. III.15	Variation des chaleurs spécifiques C_{v1}, C_{v2}, C_{v3} , en fonction β des molécules : a-HCL, b-LIH pour $l = 5$	38
Fig. III.16	Variation des fonctions de partition Z_1, Z_2, Z_3 , en fonction β des molécules : a-HCL, b-LIH pour $l = 10$	38
Fig. III.17	Variation des énergies libres F_1, F_2, F_3 , en fonction β des molécules : a-HCL, b-LIH pour $l = 10$	39
Fig. III.18	Variation des énergies internes U_1, U_2, U_3 , en fonction β des molécules : a-HCL, b-LIH pour $l = 10$	39
Fig. III.19	Variation des entropies S_1, S_2, S_3 , en fonction β des molécules : a-HCL, b-LIH pour $l = 10$	40

Liste des figures

Fig. III.20	Variation des chaleurs spécifiques C_{v1}, C_{v2}, C_{v3} , en fonction β des molécules : a-HCl, b-LiH pour $l = 10$	40
Fig. III.21	Variation des fonctions de partition Z_1, Z_2, Z_3 , en fonction β des molécules : a-HCl, b-LiH pour $l = 20$	41
Fig. III.22	Variation des énergies libres F_1, F_2, F_3 , en fonction β des molécules : a-HCl, b-LiH pour $l = 20$	41
Fig. III.23	Variation des énergies internes U_1, U_2, U_3 , en fonction β des molécules : a-HCl, b-LiH pour $l = 20$	42
Fig. III.24	Variation des entropies S_1, S_2, S_3 , en fonction β des molécules : a-HCl, b-LiH pour $l = 20$	42
Fig. III.25	Variation des chaleurs spécifiques C_{v1}, C_{v2}, C_{v3} , en fonction β des molécules : a-HCl, b-LiH pour $l = 20$	43

Symboles

μ : masse réduite.

D : Energie de dissociation.

r_0 : La distance internucléaire d'équilibre.

a : Paramètre contrôlant la largeur du puits de potentiel.

$E_{n,l}$: La valeur propre de l'énergie appropriée.

α : Paramètre de Morse

D_i : Les coefficients de Peckeris

$\Psi(\mathbf{r})$: La fonction d'onde.

$V(\mathbf{r})$: Le potentiel de Morse

N : La constante de normalisation.

l : Nombre quantique rotationnel

n : Nombre quantique vibrationnel

S : Entropie statistique

P_m : La probabilité du micro état (événement) .

E : L'énergie totale du système

Z : La fonction de partition

F : L'énergie libre

U : L'énergie interne

C_v : La chaleur spécifique

k_b : La constante de Boltzmann

T : La température

b_i : Les nombres de Bernoulli

Δ : Le Laplacien

h : La constante de Planck.

β :température

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

La thermodynamique statistique est essentiellement l'application de la mécanique statistique au calcul des grandeurs thermodynamiques. Elle part d'une connaissance des structures et des interactions à l'échelle moléculaire pour atteindre des grandeurs importantes pour la chimie, l'ingénierie, les sciences de l'environnement et du vivant. Elle tente de faire un lien entre le monde microscopique et le monde macroscopique, Ce qui fait que des lois macroscopiques complexes peuvent s'expliquer à partir des lois microscopiques.

Les grandes évolutions des dernières années ont été la montée en puissance de la chimie quantique, qui est la base pour décrire les interactions moléculaires, et de la simulation moléculaire, qui permet d'étudier le comportement collectif de plusieurs milliers de particules dans l'étude des systèmes constitués de nombreuses particules, la mécanique statistique a pu interpréter et prédire plusieurs propriétés macroscopiques grâce à la moyenne de quantités dynamiques sur un nombre spécifique de particules.

Pour obtenir les variables macroscopiques, il faut tenir compte du fait que pour les systèmes macroscopiques réels, les transitions entre leurs états quantiques se produisent de manière aléatoire et rapide ; pour cette raison, ces observables macroscopiques dépendent de la moyenne des valeurs dynamiques attendues [1, 2].

Une étude détaillée pour toute molécule devrait considérer toutes les contributions à l'énergie, car dans la plupart des systèmes on remarque que les mouvements intrinsèques (vibrations, rotations, etc.) sont indépendants les uns des autres, alors on procède à leur étude séparément [3, 4].

Les expériences basées sur la spectroscopie montrent qu'il existe des anharmonicités dans les systèmes réels de vibrations moléculaires [4, 5], il est donc essentiel de connaître le modèle algébrique du potentiel et la technique utilisée pour résoudre l'équation de Schrödinger. Par exemple, les anharmonicités sont généralement introduites dans certains modèles comme une perturbation de l'oscillateur harmonique [6, 7]. La caractéristique fondamentale de ces potentiels anharmoniques consiste en un spectre d'énergie fini.

En thermodynamique statistique le calcul des fonctions thermodynamiques tel que l'entropie, l'énergie libre, l'énergie moyenne, et la chaleur spécifique d'un système moléculaire, nous

Introduction générale

conduira à introduire une notion fondamentale, qui est la fonction de partition. Suivant sa définition, la fonction de partition vibrationnelle moléculaire peut être calculée par sommation directe sur tous les niveaux d'énergie vibrationnel possible.

De nombreux efforts ont été faits pour acquérir des expressions explicites de la fonction de partition pour les modèles d'énergie potentielle moléculaire dans les molécules diatomiques et poly atomiques.

Récemment, une approche de calcul de la fonction de partition a été proposée : basée sur la formule d'Euler-Maclaurin [8,9], les résultats trouvés sont prometteurs.

Dans ce travail, on a essayé d'étudier l'influence du terme de reste de la formule d'Euler Maclaurin (qui n'a pas été pris dans les calculs avant) sur la fonction de partition, ainsi que sur les fonctions thermodynamiques.

Notre travail est organisé comme suit :

Dans le chapitre 1 : Les solutions de l'état lié pour le potentiel de type Morse sont obtenues pour les équations de Schrödinger à trois dimensions, en utilisant la méthode Pekeris via la transformée de Laplace

Dans le chapitre 2 : nous nous sommes basés sur la présentation de quelques notions fondamentales de la thermodynamique statistique.

Le chapitre 3 : sera consacré à l'étude de l'influence du terme du reste R_k de la formule d'Euler Maclaurin sur le calcul de la fonction de partition et par la suite les propriétés thermodynamiques telles que l'énergie moyenne, la chaleur spécifique, l'énergie libre moyenne et l'entropie pour le potentiel de Morse.

A la fin, nous avons clôturé ce travail par une conclusion générale.

Références bibliographies

- [1] W. Greiner, L. Neise, H. Stöcker, *Thermodynamics and Statistical Mechanics*, Springer-Verlag New York, Inc, Chapter 8, pp 225–234, (1995).
- [2] H. B. Callen *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*; John Wiley and Sons, New York, Inc, Chapter 15, pp 329–332, (1985).
- [3] A. Donald, McQuarrie, *Statistical Mechanics*; Harper and Row, Publisher, Inc, Chapter 5, pp 91–108, (1976).
- [4] I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, Pearson Education S. A, Chapter 13, pp 394–409. (2001).
- [5] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, I Spectra of Diatomic Molecules*, D. VanNostrand Company, Inc, Appendix, p 501, (1950).
- [6] Dong, S.H, *Factorization Method in Quantum Mechanics*; Springer, Chapter 6, pp 73–90, (2007).
- [7] Dong, S.H, Lozada-Cassou, M., Yu J., Jiménez-Ángeles F. and Rivera A. L. *Int. J. Quantum Chem.* 107, 366–371, (2007).
- [8] K. Chabbi, A. Boumali, *Revista Mexicana de fisica*, (66) :110,120, (2020).
- [9] A. Boumali, *J. Math. Chem*, (56) :1656 -1666, (2018).

Chapitre I :
Résolution de l'équation de
Schrödinger à trois
dimensions par la méthode
de transformée de Laplace

I.1 - Equation de Schrödinger pour le potentiel de Morse avec la correction de rotation :

L'étude des mouvements de rotation des molécules diatomiques pour un potentiel donné est un sujet de grande importance. Le potentiel de Morse a été l'un des modèles les plus utiles et les plus pratiques.

En tant que potentiel empirique, le potentiel de Morse donne une excellente description de l'interaction entre les deux atomes d'une molécule diatomique. On sait que, pour ce potentiel, l'équation de Schrödinger peut être résolue pour l'état vibrationnel ou le nombre quantique $l=0$. Dans cette solution, l'énergie de rotation d'une molécule diatomique est beaucoup plus petite que celle du vibrationnel et donc dans un modèle potentiel de Morse pur que l'énergie de rotation de la molécule a été omise.

Cependant, dans certains cas, il est nécessaire d'inclure certaines approximations, si l'on veut obtenir des solutions analytiques ou semi analytiques à l'équation de Schrödinger, donc il est souvent nécessaire de déterminer les états $l \neq 0$, de sorte qu'une procédure analytique serait avantageuse.

Plusieurs approximations ont été développées pour trouver de meilleures formules analytiques pour le potentiel de Morse rotatif, Parmi lesquels la méthode de factorisation [1,2,3], la formulation intégrale du chemin [4,5,6], et l'approche de Nikiforov-Uvarovo [7,8].

L'une des méthodes les plus efficaces pour résoudre l'équation Schrödinger avec différentes sortes de potentiels symétriques sphériques est la méthode de transformée de la Laplace [9]. L'avantage de cette méthode est qu'une équation différentielle de second ordre se réduit à une équation différentielle de premier ordre. C'était Schrödinger qui a utilisé cette technique pour la première fois afin de résoudre la fonction radiale de l'atome d'hydrogène [10]. La méthode est devenue la plus couramment utilisée pour résoudre divers types de potentiels à symétrie sphérique.

L'équation de Schrödinger indépendante du temps pour un potentiel arbitraire $V(r)$ est donnée par :

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta \psi (r, \theta, \Phi) = (E - v(r, \theta, \Phi)) \psi (r, \theta, \Phi) \dots\dots(1.1)$$

Pour le potentiel à symétrie sphérique, la fonction d'onde $\psi (r;\theta,\Phi)$ peut être séparée comme [11]

$$\Psi (r,\theta,\Phi) = \frac{1}{r} R_l(r) Y_m^l(\theta, \Phi) \dots (2.1)$$

En substituant l'équation 2.1 dans l'équation 1.1, l'équation de la fonction d'onde radiale devient :

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R_l(r) = [E_l - V(r)] R_l(r) \dots (3.1)$$

Pour une molécule diatomique avec une masse réduite μ , le potentiel de Morse peut être écrit comme

$$V(r) = D[e^{-2a(r-r_0)} - 2e^{-a(r-r_0)}]; \quad (D > 0, a > 0) \dots (4.1)$$

Où

D : est l'énergie de dissociation de la molécule diatomique,

r_0 : est la distance internucléaire d'équilibre,

a : est un paramètre contrôlant la largeur du puits de potentiel.

Les vibrations d'une molécule à deux atomes peuvent être parfaitement décrites par ce type de potentiel et les états liés résolus pour $l = 0$ [12]. Si on veut obtenir la solution pour $l \neq 0$, le terme centrifuge doit être attaché au potentiel dans l'équation radiale de Schrödinger. Dans ce cas, la forme du potentiel total devient la suivante :

$$V_{\text{totale}}(r) = D[e^{-2a(r-r_0)} - 2e^{-a(r-r_0)}] + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r_0^2} \dots \dots \dots (5.1)$$

Avec un potentiel de Morse [12,13]. L'équation 3.1 peut s'écrire comme suit :

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{(r+r_0)^2} - \frac{2\mu}{\hbar^2} r_0^2 [D[e^{-2a(r-r_0)} - 2e^{-a(r-r_0)}] - E_{n,l}] \right\} R_{n,l}(r) = 0 \dots \dots \dots (6.1)$$

Où

n est l : sont les nombres quantiques de vibration-rotation

$E_{n,l}$: est la valeur propre de l'énergie appropriée.

Une solution analytique exacte de cette équation différentielle ne peut être trouvée sans une approximation. Pour ce cas, nous décrivons dans ce qui suit la procédure de Pekeris [14,15].

I.1.1 Présentation de l'approximation de Pekeris :

L'approximation est basée sur l'expansion de la barrière centrifuge dans une série d'exponentielles en fonction de la distance internucléaire, en gardant les termes jusqu'au second ordre, cette approximation n'est valable que pour des états d'énergie vibrationnelle plus faibles. On peut donc prendre en compte le terme rotationnel de la manière suivante :

En utilisant l'approximation de Pekeris , nous simplifions d'abord la partie centrifuge de l'équation. [1.1](#) par changement de coordonnées

$$x = \frac{(r - r_0)}{r_0} \dots \dots \dots (7.1)$$

Autour de $x=0$. Par conséquent, il peut être étendu en une série de puissances comme :

$$V = \frac{y}{(1 + x^2)} = y(1 - 2x + 3x^2 - 4x^3 + \dots) \dots \dots \dots (8.1)$$

Avec

$$y = \frac{h^2 l(l + 1)}{2\mu r_0^2} \dots \dots \dots (9.1)$$

Nous remplaçons maintenant le terme de rotation par le potentiel,

$$\tilde{V}_{rot}(x) = y(D_0 + D_1 e^{-\alpha x} + D_2 e^{-2\alpha x}) \dots \dots (10.1)$$

Où

$\alpha = ar_0$: est un paramètre de Morse, et

D_i : sont des coefficients avec ($i=0, 1,2$).

En ce point, l'expression d'équation 10.1 peut être étendue jusqu'aux termes x^2

$$\tilde{V}_{rot}(x) = y \left((D_0 + D_1(1 - \alpha x + \frac{\alpha^2 x^2}{2!} - \frac{\alpha^3 x^3}{3!} + \dots) + D_2(1 - 2\alpha x + \frac{4\alpha^2 x^2}{2!} - \frac{8\alpha^3 x^3}{3!} + \dots) \right)$$

$$\tilde{V}_{rot}(x) = y(D_0 + D_1 + D_2 - x(D_1\alpha + D_2\alpha) + x^2 \left(D_1 \frac{\alpha^2}{2} + 2D_2\alpha^2 \right) - x^3 \left(D_1 \frac{\alpha^3}{6} + D_2 \frac{4\alpha^3}{3} + \dots \right) \dots (11.1)$$

Par la combinaison de puissances égales de l'équation [6.1](#) et équation [11.1](#), on obtient les relations entre les coefficients D_i et le paramètre α comme suit :

$$\begin{cases} D_0 = 1 - \frac{3}{\alpha} + \frac{3}{\alpha^2} \\ D_1 = \frac{4}{\alpha} - \frac{6}{\alpha^2} \dots(12.1) \\ D_2 = -\frac{1}{\alpha} + \frac{3}{\alpha^2} \end{cases}$$

Nous pouvons maintenant prendre le potentiel de rotation effectif $\tilde{V}_{rot}(x)$ et résoudre l'équation de Schrödinger pour $l \neq 0$.

En substituant l'équation [12.1](#) dans l'équation [6.1](#) et par la suite résoudre l'équation de Schrödinger [5.1](#) avec ce potentiel, elle devient alors

$$\left(\frac{d^2}{dx^2} - \eta^2 e^{-2\alpha x} + 2\xi^2 e^{-\alpha x} - \beta_1^2 \right) R_1(x) = 0 \dots\dots(13.1)$$

Avec :

$$\begin{cases} \beta_1^2 = -\frac{2\mu r_0^2}{h^2} E_1 + l(l+1)D_0 \\ \xi^2 = \frac{2\mu r_0^2 h^2}{D} - \frac{l(l+2)}{2} D_1 \dots\dots(14.1) \\ \eta^2 = \frac{2\mu r_0^2 h^2}{D} + l(l+1)D_2 \end{cases}$$

L'équation [13.1](#) est une équation de Schrödinger à trois dimensions avec le potentiel de Morse dans l'approximation de Pekeris. On remarque que la validité de cette approximation dépend de l'ordre de grandeur de la distance relative x et de la force du paramètre α (puits de potentiel). Par conséquent, on peut conclure que l'approximation de Pekeris n'est pas fiable pour des valeurs plus élevées de l . [\[16\]](#)

I.2 Résolution de l'équation de Schrödinger à trois dimensions :

L'équation [13.1](#) prend en considération le cas le plus général $l \neq 0$, qui contient en plus des modes vibrationnels, les énergies de rotation. Les valeurs propres et les fonctions propres de ce cas peuvent être obtenues via des transformées de Laplace. [\[17\]](#)

Tout d'abord, nous définissons une nouvelle variable comme :

$$y = \frac{2\eta}{\alpha} e^{-\alpha x} \dots(15.1)$$

Introduisant cette nouvelle variable dans l'équation [13.1](#), l'équation suivante résulte

$$\left[y^2 \frac{d^2}{dy^2} + y \frac{d}{dy} - \frac{1}{4} y^2 + \frac{k}{2} y - \beta^2 \right] R_l(y) = 0 \dots \dots \dots (16.1)$$

Avec

$$k = \frac{2\xi^2}{\eta\alpha}; \quad \beta = \frac{\beta_1}{\alpha} \dots \dots \dots (17.1)$$

La fonction $R_l(y)$ converge, pour des valeurs de $y \rightarrow \infty$ (c.à.d. avoir des solutions finie), et pour cette raison il faut prendre les solutions suivantes :

$$\Psi_l(y) = y^{-\beta} R_l(y) \dots \dots \dots (18.1)$$

Donc l'équation [16.1](#) se transforme en :

$$\left[y \frac{d^2}{dy^2} - (2\beta - 1) \frac{d}{dy} - \frac{1}{4} y + \frac{k}{2} \right] \Psi_l(y) = 0 \dots \dots \dots (19.1)$$

L'équation [19.1](#) est une équation différentielle ordinaire du premier ordre et sa solution est simplement donnée par intégration : les solutions de cette équation peuvent être trouvée via les transformées de Laplace.

En appliquant la transformée de Laplace suivante :

$$F(s) = \mathcal{L}\{f\}(s) = \int_0^{\infty} e^{-st} f(t) dt \dots \dots \dots (20.1)$$

L'équation [19.1](#) sera définie comme :

$$\left(p^2 - \frac{1}{4} \right) \frac{d}{dp} F(p) + \left[(2\beta + 1)p - \frac{k}{2} \right] F(p) = 0 \dots \dots \dots (21.1)$$

Qui est une équation différentielle du premier ordre et ses solutions sont sous la forme :

$$F(s) = N \left(s + \frac{1}{2} \right)^{-(2\beta+1)} \left(1 - \frac{1}{s + \frac{1}{2}} \right)^{\frac{[k-(2\beta+1)]}{2}} \dots \dots (22.1)$$

Dont N est la constante de normalisation et $\left(1 - \frac{1}{s + \frac{1}{2}} \right)^{\frac{[k-(2\beta+1)]}{2}}$ est une fonction à valeurs multiples : pour avoir une fonction unique, nous imposant que :

$$k - (2\beta + 1) = 2n, n = 0,1,2, \dots (23.1)$$

I.2.1-Energie des états liés :

Considérant maintenant les équations. [14.1,17.1](#) et [23.1](#), les valeurs propres des états liés peuvent être obtenues comme :

$$E_{n,l} = \frac{h^2}{2\mu r_0^2} \left[l(l+1)D_0 - \alpha^2 \left(n + \frac{1}{2} - \frac{\xi^2}{\eta\alpha} \right) \right] \dots \dots (24.1)$$

Ces solutions sont basées sur l'approximation de Pekeris et leur validité liée à l'évolution du nombre quantique rotationnel l, elle n'est donc pas valide pour des valeurs plus élevées de l, La valeur la plus proche de la valeur maximale autorisée peut être déterminée en posant la condition.

$$\frac{dE}{dn} = 0$$

A partir de cette condition le nombre maximum des niveaux d'énergies est donné par :

$$[n_{max}] = \frac{\xi^2}{\eta\alpha} - \frac{1}{2} \dots \dots (25.1)$$

A l'aide de l'expression [24.1](#) et en donnant des valeurs adéquates aux paramètres D , α et r_0 , le spectre d'énergie de rotation de toutes les molécules diatomiques peut être calculé par l'approximation de Pekeris.

I.2.2 Application à la molécule diatomique

Dans cette étude, nous représentons les énergies de rotation du potentiel de Morse pour les molécules HCl et LiH pour différentes valeurs de n et l . Les paramètres spectroscopiques de ces molécules sont regroupés dans le tableau 1 [18].

Tableau I.1 : Paramètres spectroscopiques des molécules diatomiques

Molécule	μ (uma)	D (ev)	a (Å^{-1})	r_0 (Å)
HCl	0.9801045	4.61907	2.38057	1.2746
LiH	0.8801221	2.515287	1.7998368	1.5956

La figure I.1 représente l'évolution des énergies des deux molécules en fonction du nombre quantique rotationnel l pour quelques valeurs sélectionnés de $n=0, 5, 10, 15, 19$ où on a tiré quelques remarques

- Pour la valeur de $n = 0$, on constate que l'énergie n'est pas nul cela nous confirme que la molécule ne s'arrête jamais de vibrer même dans l'état énergétique le plus bas
- Pour n de plus en plus élever, ces courbes se rapproches et elle tend à atteindre un comportement presque linéaire.
- Les courbes des deux molécules HCl, et LiH sont assez similaires.

La figure I.2 nous montre la variation de l'énergie des molécules sélectionnées en fonction du nombre quantique vibrationnel n , pour quelques valeurs de $l=0, 10, 20, 30$ on remarque que :

- Les courbes de deux molécules sont similaires, où on constate que pour différent valeurs des nombres l les courbes sont très proche.
- A partir de ces courbes on peut estimer la valeur de n_{\max} des molécules pour différentes valeurs du nombre quantique rotationnel l .
- On voit bien que le nombre des niveaux quantiques est fini, et démine avec l'augmentation du nombre l .

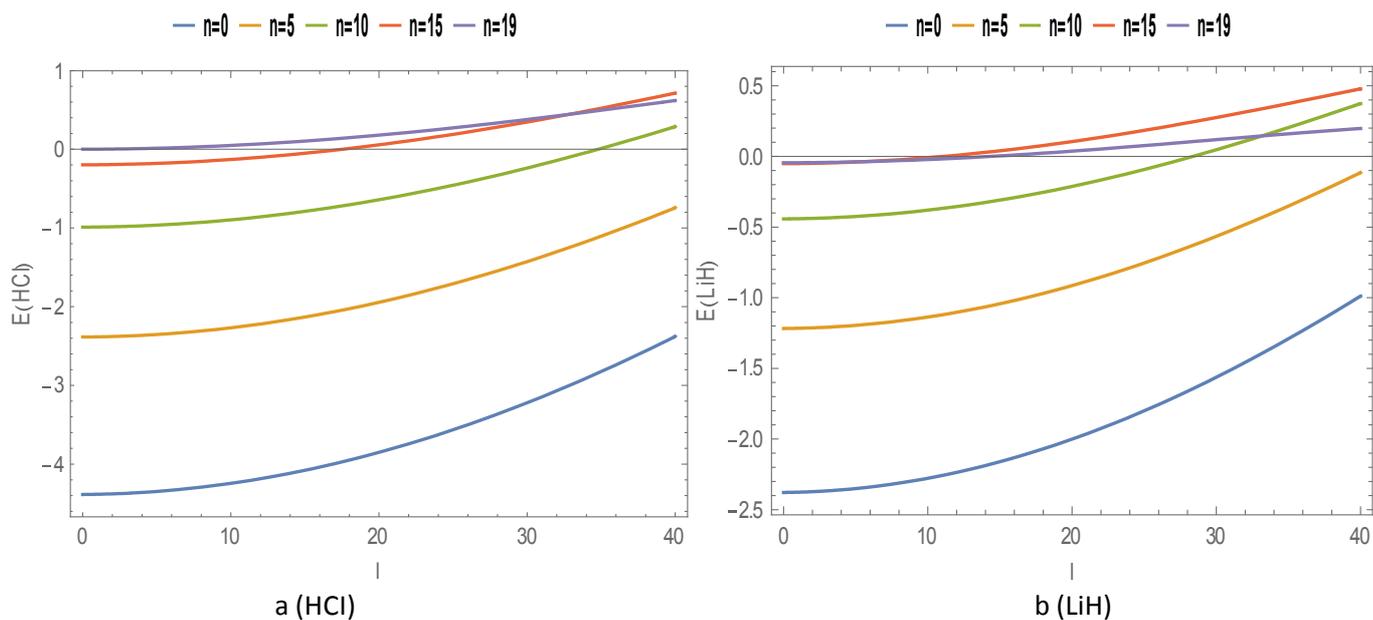


Fig.I.1 : Variation de l'énergie en fonction du nombre quantique rotationnel l des molécules a- HCl et b- LiH pour $n=0, 5, 10, 15, 19$

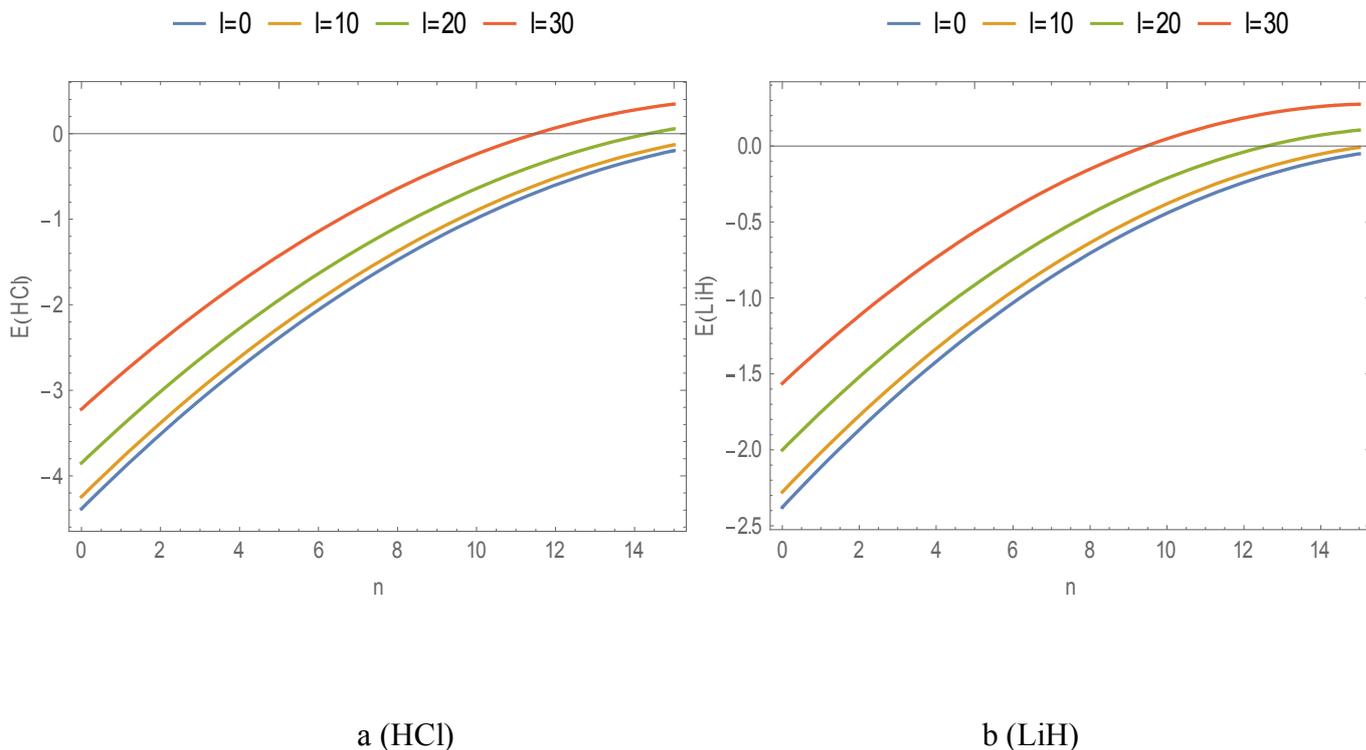


Fig.I.2 : Variation de l'énergie en fonction du nombre quantique vibrationnel n des molécules a- HCl et b- LiH, pour $l=0, 10, 20, 30$

Références bibliographiques

- [1] L. Infeld, T.E. Hull, Rev. Mod. Phys. 23, 21 (1951).
- [2] A.B. Balentekin, Phys. Rev. A 57, 4188 (1998).
- [3] S.H. Dong, R. Lemus, A. Frank, Int. J. Quantum Chem. 86, 433 (2002).
- [4] C. Grosche, J. Phys. A-Math. Gen. 28, 5889 (1995).
- [5] C. Grosche, J. Phys. A-Math. Gen. 29, 365 (1996).
- [6] N. Kandirmaz, R. Sever, Chin. J. Phys. 47((1)), 46, (2009).
- [7] C. Berkdemir, J. Han, J. Chem. Phys. Lett. 409, 203, (2005).
- [8] S.M. Ikhdair, J. Chem. Phys. 361, 9, (2009).
- [9] E. Kreyszing, Advanced Engineering Mathematics, Wiley, New York, (1979).
- [10] E. Schrödinger, Ann. Phys. 384, 361 (1926).
- [11] J. Yu, S.H. Dong, G.H. Sun, Phys. Lett. A 322, 290, (2004).
- [12] P.M. Morse, Phys. Rev. A2. 34, 57 (1929).
- [13] S. Flügge, Practical Quantum Mechanics, Springer, Berlin, (1974).
- [14] C.L. Pekeris, Phys. Rev. A2.45, 98... (1934).
- [15] S. Flügge, Practical Quantum Mechanics I, Springer, Berlin. A2, (1971).
- [16] C.D. Yang, Chaos Soliton. Fract. 37, 962 (2008).
- [17] G. Chen, Phys. Lett. A 326, 55 (2004)
- [18] K. Chabbi, A. Boumalli, Revista Mexicana de fisica, (66) :110,120, (2020).

Chapitre II :
Notions élémentaires de la
Thermodynamique
statistique

II.1. Introduction :

La thermodynamique moléculaire est essentiellement l'application de la mécanique statistique au calcul de grandeurs thermodynamiques et de transport de fluides ou de matériaux. Par rapport à la thermodynamique classique, qui est générale et macroscopique, elle part d'une connaissance des structures et des interactions à l'échelle moléculaire pour atteindre des grandeurs importantes pour la chimie, l'ingénierie, les sciences de l'environnement et du vivant. Les grandes évolutions des dernières années ont été la montée en puissance de la chimie quantique, qui est la base pour décrire les interactions moléculaires, et de la simulation moléculaire, qui permet d'étudier le comportement collectif de plusieurs milliers de particules.

II.2. Notions de théorie de l'information [1] :

En mécanique statistique on s'intéresse à l'information contenue dans un système probabiliste. Avant de faire une étude statistique, nous introduisant deux notions essentielles :

II.2.1. Etats microscopiques, et états macroscopiques d'un système [1] :

Une macro état est l'état d'un système observé à l'échelle macroscopique. Un micro état est la description microscopique exhaustive de ce même système. À un macro état donné correspondent un très grand nombre de micro états, autrement dit l'état macroscopique soit comme une moyenne sur de nombreux systèmes microscopiques identiques soit comme une moyenne sur un ensemble de mesures sur le même système à des instants différents.

À l'échelle microscopique, c'est la mécanique quantique qui régit le comportement des particules : les états possibles pour un système donné forment un ensemble discret, dénombrable. Les calculs statistiques se feront au moyen de signes sommes. Chaque état possible est appelé micro état. Il faut, pour le définir, connaître l'état individuel de chaque particule (sa position, sa vitesse et son état quantique "interne")

L'état macroscopique d'un système est défini en thermodynamique par la donnée de quelques grandeurs extensives (E , V , N , etc.). Correspond à un "état moyen", moyenne faite sur l'ensemble des micros états accessibles

II.2.2. Grandeurs extensives et intensives :

Si on jette la moitié d'un système macroscopique à pression et température fixées (on vide une bouteille d'eau, par exemple), sa masse est divisée par deux, ainsi que son volume, son énergie interne, son entropie, etc. : ces quantités sont dites extensives. À l'opposé, la température et la pression ne varient pas ; ce sont des grandeurs qui ne dépendent pas de la quantité macroscopique de matière considérée. Ce sont des quantités dites intensives[2].

II.2.3. Equilibre thermodynamique [1] :

L'hypothèse de l'équilibre thermodynamique permet de simplifier très nettement les calculs et de déterminer plus simplement des grandeurs macroscopiques. Dans un système isolé à l'équilibre l'énergie devrait être répartie uniformément entre les diverses parties du système, ce qui signifie aussi une distribution uniforme de la température, de même, dans un système isolé (en l'absence de forces extérieures), la pression devrait aussi être uniformément répartie à l'équilibre.

II.3. La théorie des probabilités :

La mécanique statistique étudie les systèmes ayant un grand nombre d'éléments en interaction. Comme les molécules dans un gaz (de l'ordre de nombre d'Avogadro). Ces systèmes sont appelés systèmes complexes car leur étude présente une si grande complexité qu'il devient impossible de les étudier de façon exacte. La théorie des probabilités apporte une description probabiliste de ces systèmes. Elle rend leur étude possible en abandonnant certaines informations. Ce manque d'information est mesuré par un concept fondamental de la physique statistique, à savoir l'entropie [2].

II.4. Principe d'ergodicité :

La mesure de la densité de probabilité revient à faire une moyenne temporelle, cela pose un problème de relation entre la moyenne temporelle et la moyenne d'ensemble. L'hypothèse d'ergodicité stipule que la valeur moyenne au cours du temps est identique à la valeur moyenne prise sur un ensemble. En dehors de quelques modèles très simples, il est impossible de démontrer l'ergodicité d'un système.

L'hypothèse d'ergodicité stipule que la moyenne dans le temps sur une durée Δt d'une variable mécanique d'un système thermodynamique est égale à la moyenne de cette même variable sur un ensemble statistique construit à partir du système, dans la limite où Δt et le nombre N de systèmes constituant l'ensemble statistique sont suffisamment grands[3].

II.5. Entropie statistique :

La mécanique statistique repose sur une fonction fondamentale, l'entropie. La notion d'entropie provient de la mécanique statistique par l'intermédiaire de la théorie de l'information. Une description probabiliste comporte intrinsèquement un certain manque d'information. Ce défaut d'information peut être mesuré par l'entropie statistique associée à une loi de probabilité (permet de quantifier cette information manquante)[4].

L'entropie d'un système thermodynamique à l'équilibre est identifiée, à un facteur multiplicatif près, son entropie statistique est définie par :

$$S = - \sum_{m=1}^{\Omega} P_m \ln P_m \dots \dots (1.2)$$

Où la somme s'effectue sur tous les micros états accessibles du système (Ω est leur nombre), et P_m est la probabilité du micro état (événement) m se produise. Les probabilités sont ainsi normalisées :

$$\sum_{i=1}^{\Omega} P_m = 1 \dots \dots (2.2)$$

Le facteur multiplicatif reliant l'entropie statistique (s) à l'entropie thermodynamique (S) est le facteur de Boltzmann :

$$S(P_1, P_2, P_3 \dots \dots P_{\Omega}) = k_B s = -k_B \sum_{m=1}^{\Omega} P_m \ln P_m \dots \dots (3.2)$$

Chapitre II:Notions élémentaires de la Thermodynamique statistique

Cette équation joue un rôle crucial en mécanique statistique et toutes les applications de la mécanique statistique la font intervenir de façon implicite. Pour que cette définition donnée de S convienne pour la mesure du manque d'information concernant un système, elle doit satisfaire les propriétés suivantes :

- Pour tout $\{P_m\}$ vérifiant les conditions de normalisation, S est définie positive :

$$S \geq 0$$

- Toute permutation des P_m laisse S inchangée : c.à.d. S est totalement symétrique :

$$S(P_1, P_2, P_3, \dots, P_\Omega) = S(P_3, P_1, P_2, \dots)$$

- Les événements avec une probabilité nulle ne modifient pas l'entropie.

$$S(P_1, P_2, P_3, \dots, P_\Omega) = S(P_3, P_1, \dots, P_\Omega, 0)$$

- S est additive : considérons deux ensembles indépendants d'événements possibles, auxquels correspondent les deux ensembles de probabilités $\{P_m\}$ et $\{P'_{m'}\}$, Une expérience "double" dans laquelle se produisent un événement e_m , et $e'_{m'}$:

$$P_{m,m'} = P_m P_{m'} \dots \dots (4.2)$$

L'entropie statistique associée à cette expérience double est :

$$S(\{P_{m,m'}\}) = -k_B \sum_{m=1}^M \sum_{m'=1}^{M'} P_{m,m'} \ln P_{m,m'} \dots \dots (5.2)$$

D'où on obtient

$$S\{P_{m,m'}\} = S(\{P_m\}) + S(\{P_{m'}\}) \dots \dots (6.2)$$

Le manque d'information dans l'expérience double est ici la somme des manques d'information sur chacun des deux ensembles indépendants.

- L'entropie statistique s'annule lorsque l'une des probabilités vérifie $P_{m_0} = 1$:

$$S(0,0,0,1,0,0,0) = 0$$

Cette valeur est un minimum absolu, ce qui signifie que l'information est complète

- Le maximum de S correspond à la configuration d'équilibre thermodynamique, comme P_m est une probabilité avec

$$0 \leq P_m \leq 1,$$

L'entropie statistique est une fonction positive ou nulle.

II.6. Distribution des états moléculaires :

II.6.1. Distribution de Maxwell-Boltzmann:

Le deuxième principe de la thermodynamique nous permet de déterminer le sens d'évolution des systèmes avec grand nombre de particules (gaz) et leur état d'équilibre final.

Pour un système isolé subit des transformations irréversibles et évolue vers un état d'équilibre stable, correspondant à la macro état possédant le nombre maximal de micro états accessibles.

Pour déterminer les distributions correspondant à une telle situation, il faut prendre en considération les contraintes concernant le nombre total des particules N et l'énergie totale du système E . [1]

$$N_1 + N_2 + \dots + N_p = N$$
$$N_1 e_1 + N_2 e_2 + \dots + N_p e_p = E \dots \dots \dots (7.2)$$

L'énergie totale du système E , qu'on appelle aussi énergie interne, est égale à la somme des énergies individuelles N_m, e_m , avec $m=1,2, p$, et p est le nombre des cases de l'espace de phase du système.

En tenant compte de ces contraintes, nous devons trouver la configuration qui produit le maximum de la fonction Ω , qui n'est que le nombre de micro états correspondant à la répartition du système.

$$\Omega = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots \dots N_p!} \dots \dots \dots (8.2)$$

Nous comprenons alors que ces contraintes rendent les variations des N_i non-indépendantes mathématiquement. Une méthode élégante pour rétablir cette indépendance est d'introduire les multiplicateurs de Lagrange en nombre égal au nombre de contraintes, c'est une méthode utile permettant de retrouver l'extrémum d'une fonction sous certaines contraintes.

Les méthodes consistent à traiter toutes les variables du problème comme indépendantes et d'une façon symétrique au prix de l'introduction dans le problème des variables ou des paramètres supplémentaires, appelés 'multiplicateurs de Lagrange'.

Posant :

$$h_1 = N_1 + N_2 + \dots + N_p - N = 0 ; h_2 = N_1 e_1 + N_2 e_2 + \dots + N_p e_p - E = 0 \dots \dots \dots (9.2)$$

D'autre part, on peut déterminer le maximum de l'entropie au lieu le maximum du nombre de micro états, car les deux quantités sont équivalentes.

$$\frac{S}{k} = \ln \Omega = \ln N! - \sum_{m=1}^p \ln (N_m!) \dots \dots \dots (10.2)$$

Chapitre II:Notions élémentaires de la Thermodynamique statistique

Comme N et les N_m sont des quantités grandes, on peut utiliser l'approximation de Stirling

$$\frac{S}{k} = N \ln N - N - \sum_{m=1}^P (N_m \ln N_m - N_m) \dots \dots \dots (11.2)$$

On introduit deux multiplicateurs de Lagrange, qu'on désignera par ' $\ln \alpha$ ' et ' $-\beta$ ' et qui multiplient h_1 et h_2 , la nouvelle fonction à maximiser est :

$$\frac{\tilde{S}}{k} = \frac{S}{k} + \ln \alpha \cdot h_1 - \beta h_2 \dots \dots \dots (12.2)$$

En tenant compte du fait que N et E sont des constantes, on trouve l'équation

$$d\left(\frac{\tilde{S}}{k}\right) = - \sum_{m=1}^P (\ln N_m - \ln \alpha + \beta e_m) dN_m + \left(\sum_{m=1}^P N_m - N\right) d \ln \alpha - \left(\sum_{m=1}^P N_m e_m - E\right) d\beta = 0 \dots \dots \dots (13.2)$$

D'où on montre la distribution la plus probable vérifie :

$$\ln N_m - \ln \alpha + \ln \beta e_m = 0, \quad m = 1, \dots, P, \dots \dots \dots (14.2)$$

Ces équations donnent des N_m , exprimées en fonction de α , β et e_m :

$$N_m = \alpha \exp(-\beta e_m) \dots \dots \dots (15.2)$$

L'expression de α peut être obtenue comme :

$$\sum_{m=1}^P N_m = N = \alpha \sum_{m=1}^P \exp(-\beta e_m) \dots \dots \dots (16.2)$$

D'où

$$\alpha = \frac{N}{\sum_{m=1}^P \exp(-\beta e_m)} \dots \dots \dots (17.2)$$

Le dénominateur dans l'expression de α est désigné par le symbole Z .

$$Z = \sum_{m=1}^P \exp(-\beta e_m) \dots \dots (18.2)$$

Cette quantité est appelée somme des états ou ‘‘fonction de partition’’ d'une particule, et le paramètre ‘‘ β ’’ est identifié à l'inverse de la température

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \dots \dots \dots (19.2)$$

k_B : Constante de Boltzmann = $\frac{R}{N} = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{J/k}$

R : Constante des gaz parfait

N : Nombre d'Avogadro

II.6.2.Fonction de partition:

La fonction de partition résume de façon mathématique commode la façon avec laquelle l'énergie d'un système de molécules est répartie parmi les individus moléculaires.

On peut décrire les molécules en termes géométriques, mais aussi en termes de niveaux d'énergie de rotation, de vibration et de niveaux électroniques. Chacun de ces niveaux est diversement peuplé. La molécule peut donc accumuler de l'énergie dans l'un ou l'autre de ces niveaux qui joue le rôle de réservoir énergétique [5].

Pour calculer la fonction de partition d'une molécule hétéro nucléaire associée à certains degrés de liberté particuliers (appelés aussi modes) comme une excitation électronique, translation, vibration et rotation, il faut que l'énergie totale de ce système E, soit égale à la somme des énergies associées à chacun des modes étudiés :

$$E = E_e + E_T + E_v + E_R \dots \dots (20.2)$$

Où E_e , E_T , E_v et E_R sont respectivement les énergies électroniques, de translation, de vibration et de rotation. L'équation 20.2 signifie physiquement que chaque mode est indépendant des autres, c.à.d. qu'il n'y a pas d'interaction entre eux. C'est une approximation qui peut être souvent suffisante pour décrire une situation réelle. Dans ce cas, la fonction de partition du système s'écrit :

$$Z = \sum_{\{M\}} \exp[-\beta(E_e + E_T + E_v + E_R)] \dots \dots (21.2)$$

$$Z = \sum_e \sum_t \sum_v \sum_R \exp[-\beta(E_e + E_T + E_v + E_R)] \dots \dots \dots (22.2)$$

Où l'on somme sur tous les micro-états $\{M\}$ possibles du système. Par suite de l'additivité des énergies associées aux différents modes, on obtient :

$$Z = \left(\sum_e \exp[-\beta(E_e)] \right) \left(\sum_t \exp[-\beta(E_T)] \right) \left(\sum_V \exp[-\beta(E_V)] \right) \left(\sum_R \exp[-\beta(E_R)] \right)$$

$$Z = Z_e Z_T Z_V Z_R \dots \dots \dots (23.2)$$

La fonction de partition totale Z , peut être factorisée en un produit de quatre fonctions de partition correspondant aux différents modes calculer séparément. D'où on peut conclure que lorsque on peut séparer l'énergie totale d'un système en une somme de plusieurs contributions indépendantes, correspondant à des modes plus simples, on peut factoriser la fonction de partition et l'on ramène alors la résolution d'un problème complexe à celle de plusieurs problèmes plus simples[1].

II.7. Grandeurs thermodynamiques

La fonction de partition est un outil mathématique simple qui permet de relier (et donc de déduire) les caractéristiques moléculaires, dont ses niveaux d'énergie, aux principales fonctions thermodynamiques que sont l'enthalpie, l'entropie, l'énergie libre [6,7]...etc.

II.7.1- Energie libre (F) :

L'énergie libre de Helmholtz est une fonction d'état utilisée en thermodynamique pour représenter l'énergie libre dans une transformation isotherme (à température et volume constants).

Partant de (Z, T, V, N) il est donc normal de chercher à calculer l'énergie libre F dont les variables naturelles sont précisément T, V et N , si l'énergie peut fluctuer, nous avons vu que l'énergie interne doit être identifiée à la valeur moyenne de l'énergie U du système, qui s'écrite :

$$U = \sum P_i E_i \dots \dots (24.2)$$

$$S = -K_b \sum P_i \ln P_i \dots \dots (25.2)$$

$$F = U - TS = \sum P_i E_i + K_b T \sum P_i \ln P_i \dots \dots (26.2)$$

Il suffit alors d'explicitier l'expression de la loi de probabilité canonique (distribution de Maxwell-Boltzmann), soit :

$$\ln P_i = -\beta E_i - \ln Z \dots \dots (27.1)$$

$$F = U - TS = \sum P_i E_i + K_b T \sum P_i (-\beta E_i - \ln Z) = -K_b T \ln Z \sum P_i \dots \dots \dots (28.2)$$

Soit :

$$F = -K_b T \ln Z \dots \dots \dots (29.2)$$

Ainsi, une fois calculée Z, on peut en déduire F(T, V, N) grâce à l'expression ci-dessus.

II.7.2. Entropie S :

L'entropie est la plus mystérieuse des grandeurs physiques (température, pression, volume, énergie interne, entropie) définissant l'état d'un système thermodynamique, c'est-à-dire d'un ensemble matériel délimité capable d'échanger de la chaleur et du travail avec le milieu extérieur.

Entropie = (constante de Boltzmann K) multiplier par logarithme du nombre d'états possibles

$$S = \frac{U - F}{T} = k_b \ln Z - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_{u,n} = k_b \beta \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_{u,n} \dots \dots \dots (30.2)$$

Les unités d'entropie dans le système international sont les joules/kelvin (J/K) ou Clausius.

II.7.3. Energie interne(U) :

L'énergie interne U est l'énergie qu'un système peut stocker sans modification de mouvement ou d'altitude du système. C'est la somme de toutes les énergies microscopiques liées à sa structure moléculaire et atomique. Ces énergies sont l'énergie cinétique microscopique (l'agitation thermique) et l'énergie potentielle d'interaction entre les particules.

Pour calculer U en fonction de Z, on utilise la relation :

$$\langle E \rangle = U = \sum P_i E_i \dots \dots \dots (31.2)$$

Et calculer directement cette somme. C'est toute fois inutile si la fonction de partition est connue. En effet, reportons :

$$P_i = \frac{1}{Z} \exp(-\beta E_i) \dots \dots \dots (32.2)$$

Dans l'expression de U :

$$U = \sum \frac{E_i}{Z} \exp(-\beta E_i) \dots \dots \dots (33.2)$$

Et notons que :

$$\exp(-\beta E_i) E_i = - \frac{\partial \sum \exp(-\beta E_i)}{\partial \beta} \dots \dots \dots (34.2)$$

Cette dérivée partielle étant effectuée à V et N constants. Ceci implique :

$$U = - \frac{1}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)_{V,N} = - \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_{V,N} \dots \dots \dots (35.2)$$

Ainsi, U se déduit directement de Z ou plus précisément de lnZ, grandeur extensive.

D'autre part, c'est β plutôt que T qu'il faut utiliser comme variable pour faire ce calcul simple.

On notera que U valeur moyenne de l'énergie E s'exprime comme Z en fonction de T, V, et N, fixer T revient donc à fixer $U = \langle E \rangle$, V et N étant fixés.

II.7.4. La chaleur spécifique (La capacité thermique) (C_v) :

La chaleur spécifique est une propriété liée à l'énergie interne qui est très importante en thermodynamique. La capacité thermique (anciennement capacité calorifique) d'un corps est une grandeur qui mesure la chaleur qu'il faut lui transférer pour augmenter sa température d'un kelvin. Inversement, elle permet de quantifier la possibilité qu'a ce corps d'absorber ou de restituer de la chaleur au cours d'une transformation pendant laquelle sa température varie.

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{v,n} = \frac{\partial}{\partial T} \left[- \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right] = \beta^2 \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} \dots \dots \dots (36.2)$$

Références bibliographiques

- [1] C. Ngô, H. Ngô, Physique statistique Introduction 3ème édition, Dunod (2007).
- [2] C. Huilier, J. Rous, Introduction à la thermodynamique, Dunod, (1994).
- [3] B. Jancovici, Thermodynamique et Physique Statistique, collection 128, Nathan, (1996).
- [4] K. Ourabah, Contribution à la généralisation non-extensive du modèle thomasfermi et application au plasma quantique, Master's thesis, USTHB, (2015).
- [5] K.Chabbi, Calculs analytiques exacts des propriétés thermodynamiques des molécules diatomiques via la méthode d'Euler-Maclaurin, thèse doctorat, Tébessa, (2021).
- [6] H. Ghaloussi, H. Ghaloussi, Calculs statistiques des propriétés thermodynamiques des molécules d'hydrogène et de monoxyde de carbone via la méthode d'Euler Maclaurin (influence du reste R_k), mémoire de Master, Tébessa, (2021).
- [7] J.Haldik. physique statistique. p85, July (2006).

Chapitre III:
Calculs statistiques des
propriétés thermodynamique
des molécules diatomiques :
Chlorure d'hydrogène et
Hydruure de lithium

III.1. Fonction de partition ro-vibrationnelle :

La fonction de partition ro-vibrationnelle est exprimée en fonction du nombre quantique vibrationnel n , et le nombre quantique rotationnel l

$$Z = \sum_{n=0}^{n_{max}} e^{-\beta(E_{n,l}-E_{0,l})} \dots (1.3)$$

Dont

$$E_{n,l} = \frac{h^2}{2\mu r_0^2} \left[l(l+1)D_0 - \alpha^2 \left(n + \frac{1}{2} - \frac{\xi^2}{\eta\alpha} \right) \right] \dots (2.3)$$

$\beta = \frac{1}{k_b T}$, k_b est la constante de Boltzmann, et T la température, et

$$\begin{cases} \xi^2 = \frac{2\mu r_0^2 h^2}{D} - \frac{l(l+2)}{2} D_1 \\ \eta^2 = \frac{2\mu r_0^2 h^2}{D} + l(l+1) D_2 \end{cases} \dots (3.3)$$

Et

$$\begin{cases} D_0 = 1 - \frac{3}{\alpha} + \frac{3}{\alpha^2} \\ D_1 = \frac{4}{\alpha} - \frac{6}{\alpha^2} \\ D_2 = -\frac{1}{\alpha} + \frac{3}{\alpha^2} \end{cases} \dots (4.3)$$

Pour obtenir la fonction de partition ro-vibratoire de potentiel de Morse nous insérons l'énergie ro-vibratoire de l'expression (2.3) dans (1.3), d'où l'expression de la fonction de partition prend la forme :

$$Z = \sum_{n=0}^{n_{max}} e^{-\beta \left(\frac{h^2 \alpha^2}{2\mu r_0} n^2 - \frac{h^2 \alpha^2}{2\mu r_0} \left(1 - \frac{2\xi^2}{\eta\alpha} \right) n \right)} \dots (5.3)$$

Avec

$$n_{max} = \frac{\xi^2}{\eta\alpha} - \frac{1}{2}$$

Chapitre III: Calculs statistiques des propriétés thermodynamique des molécules diatomiques : chlorure d'hydrogène et Hydrure de lithium

Différentes techniques mathématiques ont été utilisées par de nombreux chercheurs pour évaluer la fonction de partition, telles que la formule de sommation de Poisson [1,2], la méthode d'expansion commuant [3], et la formulation de Wigner-Kirkwood [4].

Dans notre cas nous avons évalué la fonction de partition par la formule d'Euler Maclaurin, selon cette approche, la somme infinie se transforme en intégrale comme suit [5]

$$\sum_{n=0}^{\infty} f(x) = \frac{1}{2}f(0) + \int_0^{\infty} f(x)dx - \sum_{p=1}^{\infty} \frac{b_{2p}}{(2p)!} f^{(2p-1)}(0) - \int_0^{\infty} \frac{B_k(1-2p)}{2p!} f^{(2p)} dx \dots \dots \dots (6.3)$$

Avec

$$R_k = \int_0^{\infty} \frac{B_k(1-2p)}{2p!} f^{(2p)} dx \dots \dots \dots (7.3)$$

R_k : Est le terme résidu tend vers zéro pour certaines valeurs de p, et

b_{2p} : sont les nombres de Bernoulli, la formule est souvent écrite avec l'indice que ne prenant que des valeurs paires puisque les nombres impairs de Bernoulli sont nuls à l'exception de b_1 .

En peut citer quelque nombre :

$$b_2 = \frac{1}{6}; \quad b_4 = \frac{-1}{30}; \quad ; \quad b_6 = \frac{1}{42}; \quad b_8 = \frac{-1}{30}; \quad b_{10} = \frac{5}{66} \dots \dots \dots \text{etc.}$$

Et $f^{(2p-1)}$ est le dérivé d'ordre (2p-1).

Dans le terme de résidu les B_k sont les polynômes de Bernoulli.

Le choix de cette approche est basé sur quelques arguments qu'on peut citer [5] :

- La formule Euler-Maclaurin fournit un lien puissant entre intégrales et sommes,
- Les formules d'Euler-Maclaurin sont utilisées pour donner des estimations de haute précision des intégrales dans les méthodes d'analyse numérique standard,
- La convergence de la formule d'Euler-Maclaurin est plus rapide que celle de Poisson (cette méthode est très utilisée dans l'évaluation de la fonction de partition surtout pour les chimistes).

L'utilisation de cette formule nous a permis d'accéder à la fonction de partition Z de notre

problème, et par suite aux propriétés thermodynamiques en appliquant les formules bien connues, telles que l'énergie libre interne F, l'énergie interne U, l'entropie S, et la chaleur spécifique à volume constant Cv donnés dans le chapitre précédent.

Dans ce travail on a essayé de tester l'influence de terme résidu sur le calcul de la fonction de partition et par la suite sur les propriétés thermodynamiques des molécules diatomiques.

III.2. Calcul de la fonction de partition et les fonctions thermodynamiques en se limitant à l'ordre $p=2$:

Limitons-nous à l'ordre $p = 2$, la fonction de partition Z sera alors :

$$Z(\beta, l) = \sum_{n=0}^{n_{max}} e^{-\beta(E_{n,l} - E_{0,L})} = \frac{1}{2} + \int_0^{n_{max}} e^{-\beta(E_{n,l} - E_{0,L})} dn - \left(\frac{b_2}{2!} f^{(1)}(0) + \frac{b_4}{4!} f^{(3)}(0) \right) \dots \dots (8.3)$$

Si on pose :

$$A = \frac{1}{2} - \frac{\xi}{\alpha}; B = \alpha - 2\xi; \xi = \sqrt{\frac{2\mu D}{h^2}}; D = \frac{B\sqrt{B}}{2\sqrt{A}}; M = \frac{\sqrt{B}(B+2A[n_{max}])}{2\sqrt{A}}$$

Nous arrivons à l'expression de la fonction de partition suivante :

$$Z(\beta, l) = \frac{1}{2} + \frac{Bb_2\beta}{2} + \frac{1}{24}b_4(6AB\beta^2 - \beta^3 B^3) + \frac{\exp(D^2) \sqrt{\pi} (Erf[M] - Erf[D])}{2\sqrt{A}\sqrt{B}} \dots \dots (9.3)$$

La fonction d'erreur imaginaire, notée Erf, est définie comme [6] :

$$Erf(x) = -iErf(ix) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt \dots \dots (10.3)$$

Introduisant Z dans les expressions des fonctions thermodynamiques, telles que l'énergie libre, l'entropie, l'énergie totale et la chaleur spécifique, nous obtenons :

III.2.1. L'énergie libre F :

L'énergie libre interne F est directement liée à la fonction de partition Z par la relation

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Z$$

$$F(\beta, l) = -\frac{1}{\beta} \ln \left(\frac{1}{2} + \frac{Bb_2\beta}{2} + \frac{1}{24}b_4(6AB\beta^2 - \beta^3 B^3) + \frac{\exp(D^2) \sqrt{\pi} (Erf[M] - Erf[D])}{2\sqrt{A}\sqrt{B}} \right) \dots \dots (11.3)$$

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln \left(\frac{1}{2} + \frac{BB_2\beta}{2} - \frac{1}{24} b_4 (6AB\beta^2 - \beta^3\beta^3) + \frac{e^{D^2}\sqrt{\pi}(-\text{Erf}[D] + \text{Er}[M])}{2\sqrt{A}\sqrt{B}} \right) \dots \dots (12.3)$$

III.2.2. L'énergie interne U :

$$U = -\frac{d}{d\beta} \ln Z = -\frac{1}{Z} \frac{dZ}{d\beta}$$

$$U = -\frac{1}{Z} \frac{dZ}{d\beta}$$

$$U = \frac{-\left(\left(\frac{BB_2}{2} - \frac{1}{24} B_4 (12AB\beta - 3B^3\beta) - \frac{e^{D^2}\sqrt{\pi}(-\text{Erf}[D] + \text{Er}[M])}{4\sqrt{A}\beta^{\frac{3}{2}}} \right) \right)}{\left(\left(1 + \frac{BB_2\beta}{2} - \frac{1}{24} b_4 (6AB\beta^2 - B^3\beta^3) + \left(\frac{e^{D^2}\sqrt{\pi}(-\text{Erf}[D] + \text{Er}[M])}{2\sqrt{A}\sqrt{B}} \right) \right) \right)}$$

$$+ \frac{\left(\frac{B^2 e^{D^2}\sqrt{\pi}(-\text{Erf}[D] + \text{Er}[M])}{8A^{\frac{3}{2}}\sqrt{\beta}} + \frac{e^{D^2}\sqrt{\pi} \left(-\frac{Be^{D^2}}{3\sqrt{A}\sqrt{\pi}\sqrt{B}} + \frac{e^{M^2}M}{\sqrt{\pi}\beta} \right)}{2\sqrt{A}\sqrt{\beta}} \right)}{\left(\left(1 + \frac{BB_2\beta}{2} - \frac{1}{24} b_4 (6AB\beta^2 - B^3\beta^3) + \left(\frac{e^{D^2}\sqrt{\pi}(-\text{Erf}[D] + \text{Er}[M])}{2\sqrt{A}\sqrt{B}} \right) \right) \right)} \dots \dots (13.3)$$

III.2.3. L'entropie S :

$$S = \ln Z - \beta \frac{d \ln Z}{d\beta}$$

$$S = -\frac{\beta \ln[\beta]}{\ln \left[1 + \frac{BB_2\beta}{2} - \frac{1}{24} b_4 (6AB\beta^2 - B^3\beta^3) + \frac{e^{D^2}\sqrt{\pi}(-\text{Erf}[D] + \text{Er}[M])}{2\sqrt{A}\sqrt{B}} \right]}$$

$$+ \ln \left[1 + \frac{BB_2\beta}{2} - \frac{1}{24} b_4 (6AB\beta^2 - B^3\beta^3) + \left(\frac{e^{D^2}\sqrt{\pi}(-\text{Erf}[D] + \text{Er}[M])}{2\sqrt{A}\sqrt{B}} \right) \right] \dots \dots (14.3)$$

III.2.4. Chaleur spécifique à volume constante :

$$C_v = \beta^2 \frac{d^2 \ln Z}{d\beta^2}$$

Chapitre III: Calculs statistiques des propriétés thermodynamique des molécules diatomiques : chlorure d'hydrogène et Hydrure de lithium

C_v

$$\begin{aligned}
 & \beta^2 \left(- \left(\left(\frac{BB_2}{2} - \frac{1}{24} B_4 (12AB\beta - 3B^3\beta) - \frac{e^{D^2} \sqrt{\pi} (-Er f[D] + Er[M])}{4\sqrt{A}\beta^2} \right) \right) \right. \\
 & \left. + \frac{\left(\frac{B^2 e^{D^2} \sqrt{\pi} (-Er f[D] + Er[M])}{8A^2 \sqrt{\beta}} + \frac{e^{D^2} \sqrt{\pi} \left(-\frac{B e^{D^2}}{3\sqrt{A}\sqrt{\pi}\sqrt{\beta}} + \frac{e^{M^2} M}{\sqrt{\pi}\beta} \right)}{2\sqrt{A}\sqrt{\beta}} \right)}{\left(\frac{1}{2} + \frac{BB_4\beta}{2} - \frac{1}{24} b_4 (6AB\beta^2 - \beta^3\beta^3 + \frac{e^{D^2} \sqrt{\pi} (-Er f[D] + Er[M])}{2\sqrt{A}\sqrt{B}}) \right)^2} \right) \\
 & + \frac{\left(\frac{-\frac{1}{24} b_4 (6AB\beta^2 - \beta^3\beta^3 + \frac{3e^{D^2} \sqrt{\pi} (-Er f[D] + Er[M])}{5}}{8\sqrt{A}\beta^2} \right)}{\left(\frac{1}{2} + \frac{BB_4\beta}{2} - \frac{1}{24} b_4 (6AB\beta^2 - \beta^3\beta^3 + \frac{e^{D^2} \sqrt{\pi} (-Er f[D] + Er[M])}{2\sqrt{A}\sqrt{B}}) \right)^2} \right) + \frac{\left(\frac{-B^2 e^{D^2} \sqrt{\pi} (-Er f[D] + Er[M]) + B^4 e^{D^2} \sqrt{\pi} (-Er f[D] + Er[M])}{8A^2 \beta^2} \right)}{32A^2 \sqrt{\beta}}}{\left(\frac{1}{2} + \frac{BB_4\beta}{2} - \frac{1}{24} b_4 (6AB\beta^2 - \beta^3\beta^3 + \frac{e^{D^2} \sqrt{\pi} (-Er f[D] + Er[M])}{2\sqrt{A}\sqrt{B}}) \right)^2} \\
 & = \frac{\frac{e^{D^2} \sqrt{\pi} \left(-\frac{B e^{D^2}}{3} + \frac{e^{M^2} M}{\sqrt{\pi}\beta} \right)}{2\sqrt{A}\beta^2}}{\left(\frac{1}{2} + \frac{BB_4\beta}{2} - \frac{1}{24} b_4 (6AB\beta^2 - \beta^3\beta^3 + \frac{e^{D^2} \sqrt{\pi} (-Er f[D] + Er[M])}{2\sqrt{A}\sqrt{B}}) \right)} + \frac{B^2 e^{D^2} \sqrt{\pi} \left(-\frac{B e^{D^2}}{2\sqrt{A}\sqrt{\pi}\sqrt{\beta}} + \frac{e^{M^2} M}{\sqrt{\pi}\sqrt{\beta}} \right)}{4\sqrt{A}\beta^2}}{\left(\frac{1}{2} + \frac{BB_4\beta}{2} - \frac{1}{24} b_4 (6AB\beta^2 - \beta^3\beta^3 + \frac{e^{D^2} \sqrt{\pi} (-Er f[D] + Er[M])}{2\sqrt{A}\sqrt{B}}) \right)} + \frac{\frac{e^{D^2} \sqrt{\pi} \left(-\frac{B e^{D^2}}{3} + \frac{B^3 e^{-D^2}}{8A^2 \sqrt{\pi}\sqrt{\beta}} + \frac{e^{-M^2} M}{2\sqrt{\pi}\beta^2} + \frac{e^{-M^2} M^3}{\beta^2 \sqrt{\pi}} \right)}{2\sqrt{A}\sqrt{\beta}}}{\left(\frac{1}{2} + \frac{BB_4\beta}{2} - \frac{1}{24} b_4 (6AB\beta^2 - \beta^3\beta^3 + \frac{e^{D^2} \sqrt{\pi} (-Er f[D] + Er[M])}{2\sqrt{A}\sqrt{B}}) \right)} \\
 & \dots\dots(15.3)
 \end{aligned}$$

III.3. Applications aux molécules HCl et LiH

Dans cette partie, nous allons représenter la fonction de partition ainsi que les fonctions thermodynamiques F, U, S , et C_v , en fonction du paramètre de température β , pour différentes valeurs de nombre quantique l , en utilisant les paramètres spectroscopiques regroupés dans le tableau I.1.

Tableau I.1 : Paramètres spectroscopiques des molécules sélectionnées utilisées dans le présent calcul

Molécule	μ (uma)	D (ev)	a (A°^{-1})	r_0 (A°)
HCl	0.9801045	4.61907	2.38057	1.2746
LiH	0.8801221	2.515287	1.7998368	1.5956

Les différentes courbes de la fonction de partition, ainsi que les différentes propriétés thermodynamiques sont données par les figures 1,2,3,4,5

- Comme le montre la figure 1, les courbes de fonction de partition diminuent à mesure que β augmente, cela est vu pour différentes valeurs du nombre quantique l .
- Pour les courbes qui représentent l'énergie libre F , on remarque l'augmentation de F avec l'inverse de la température jusqu'à ce qu'elle atteigne une valeur constante.
- Les courbes de l'énergie interne U prennent des valeurs non nulles pour des valeurs de β nulles, et augmentent d'une façon monotone.
- L'entropie relative aux deux molécules, décroît avec l'augmentation de β et s'annule pour une valeur de $\beta = 1$. Ce comportement, de l'entropie, semble être assez logique car à des faibles températures, seul le niveau d'énergie le plus bas est occupé, l'entropie est donc nulle.
- On observe sur les figures de la chaleur spécifique qu'elle augmente jusqu'à une valeur maximale pour une valeur de $\beta = \beta_c$ (Le maximum est atteint lorsque ces derniers occupent l'état énergétique avec n_{\max}) puis elle décroît. Cela est dû au

Chapitre III: Calculs statistiques des propriétés thermodynamique des molécules diatomiques : chlorure d'hydrogène et Hydrure de lithium

nombre fini d'états du modèle algébrique, ceci signifie pour un système composé de molécules diatomiques dont l'énergie potentielle est du type Morse, il a une valeur de température critique dans laquelle le système devient saturé et ne peut plus absorber plus d'énergie car tous ses états excités sont occupés [5].

Coubes :

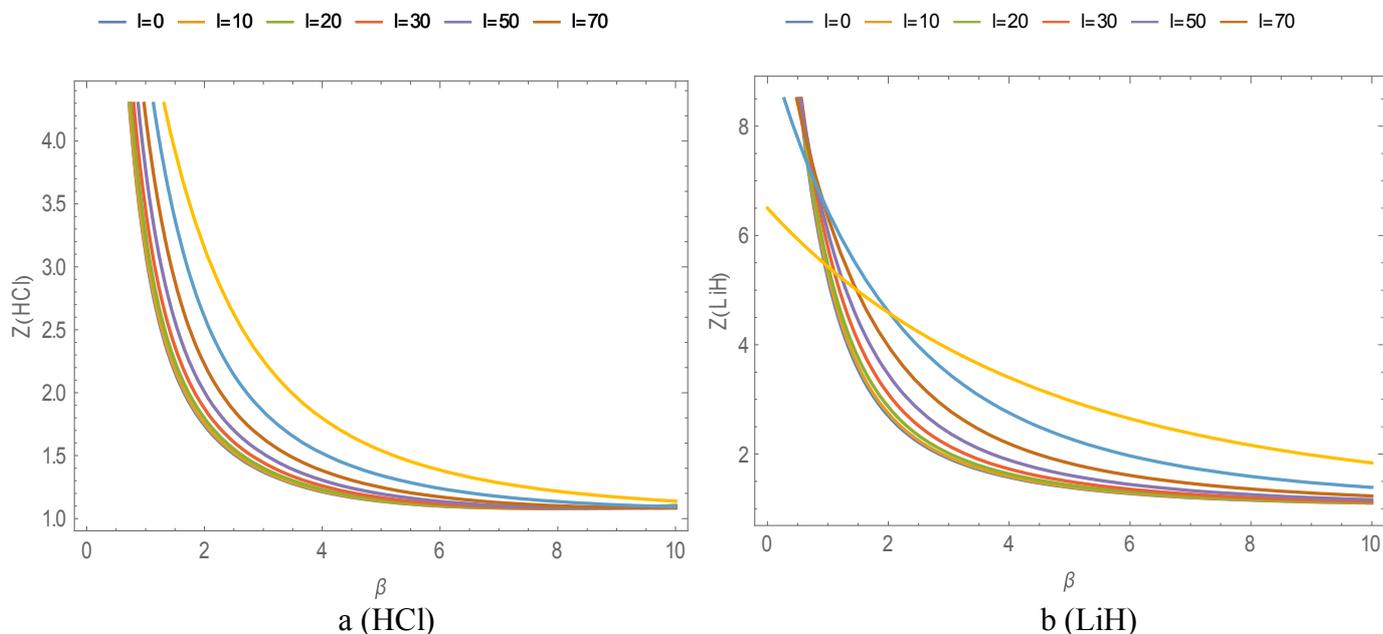


Fig.III.1 : Variation de la fonction de partition Z , en fonction de β des molécules: a-HCl, b-LiH, pour des valeurs de $l = 0, 10, 20, 30, 50, 70$

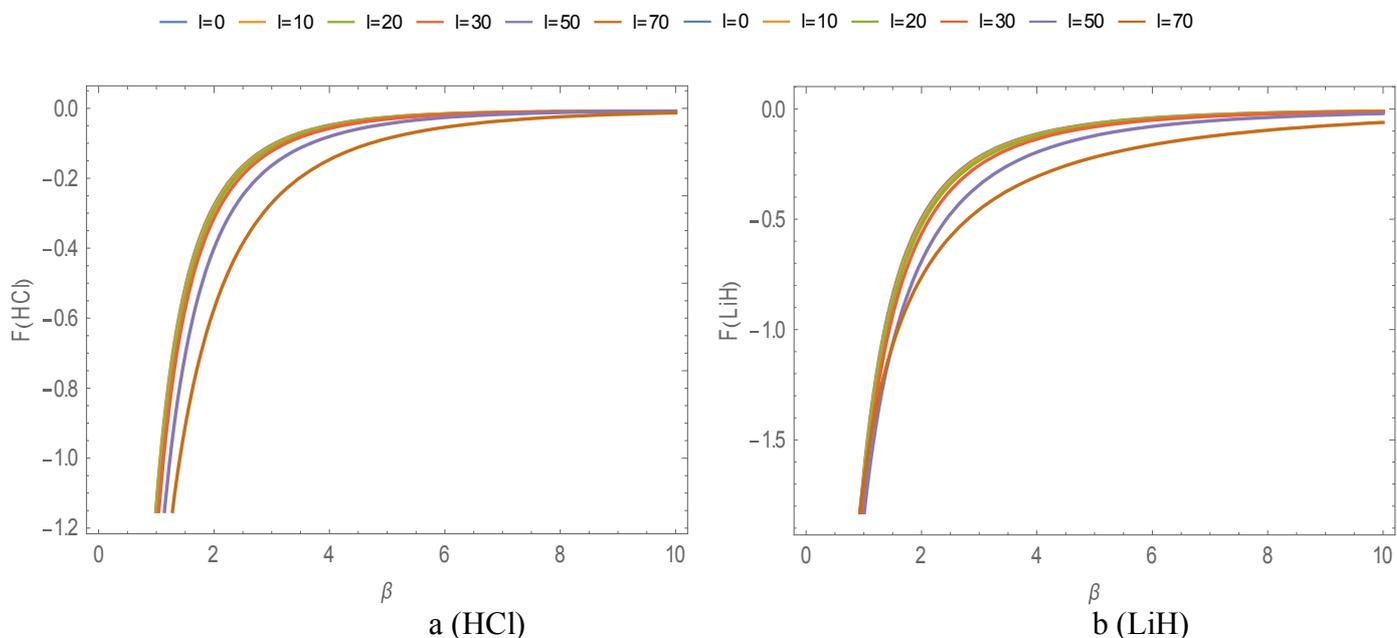


Fig.III.2 : Variation de l'énergie libre F , en fonction de β des molécules: a-HCl, b-LiH, pour des valeurs de $l = 0, 10, 20, 30, 50, 70$

Chapitre III: Calculs statistiques des propriétés thermodynamique des molécules diatomiques : chlorure d'hydrogène et Hydrure de lithium

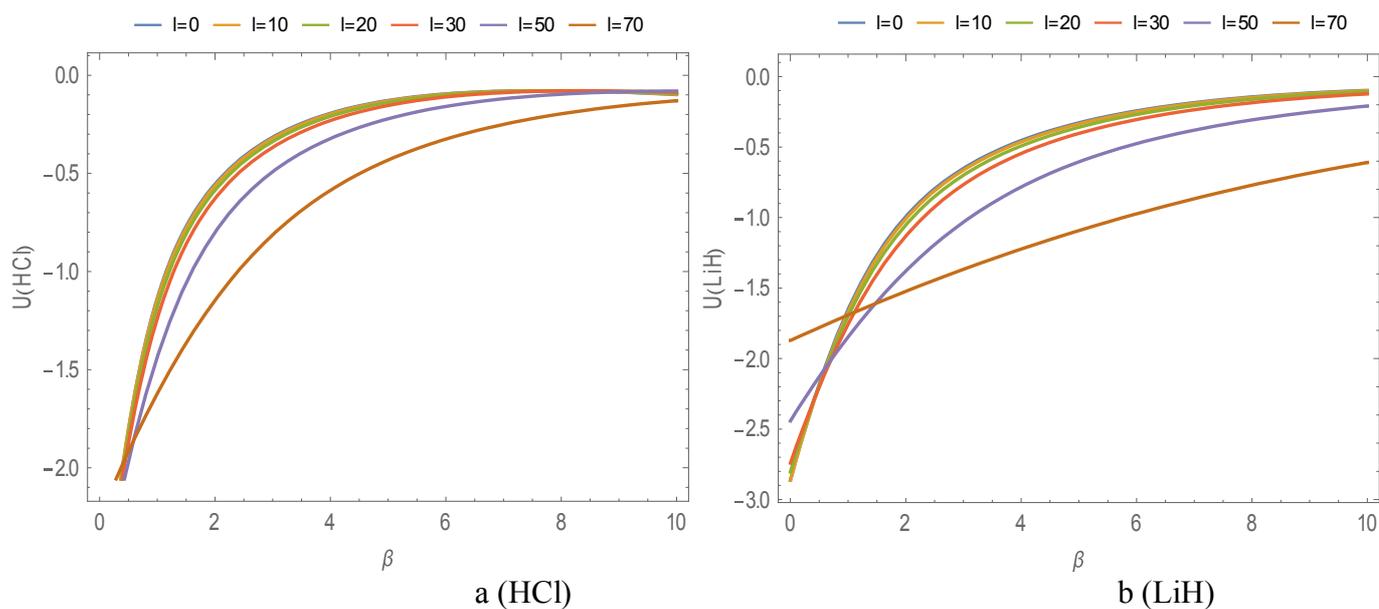


Fig.III.3 : Variation de l'énergie interne U , en fonction de β des molécules: a-HCl, b-LiH, pour des valeurs de $l = 0, 10, 20, 30, 50, 70$

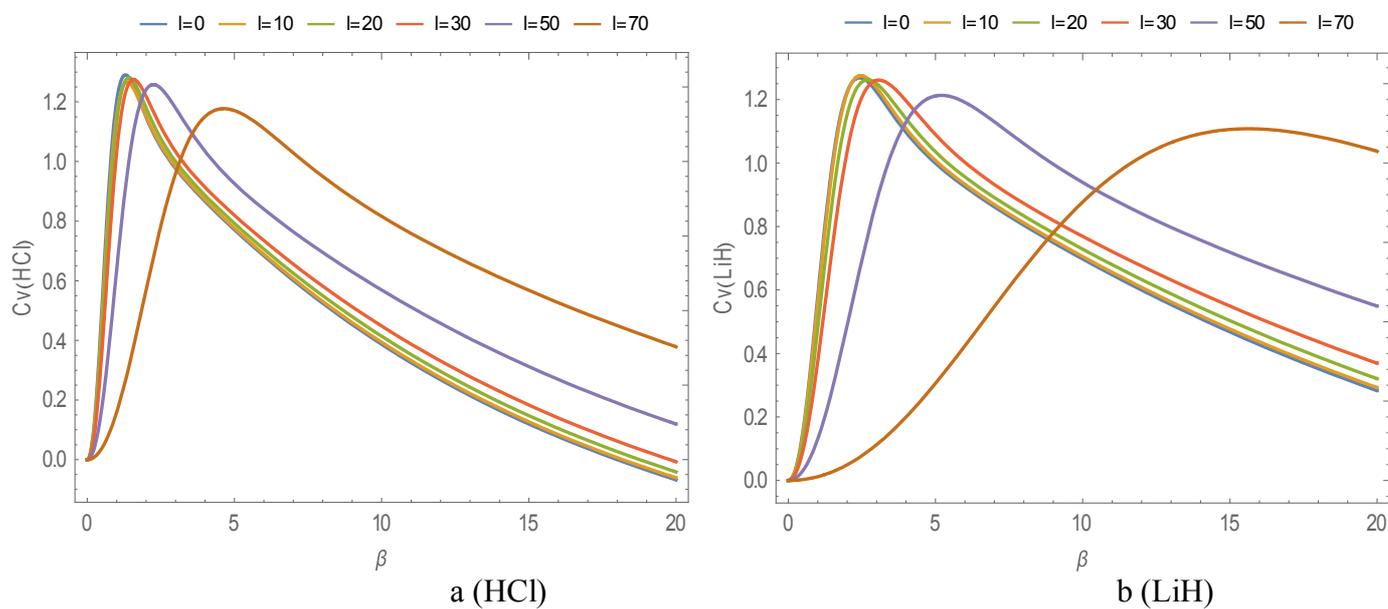


Fig.III.4 : Variation de la chaleur spécifique C_v , en fonction de β des molécules: a-HCl, b-LiH, pour des valeurs de $l = 0, 10, 20, 30, 50, 70$

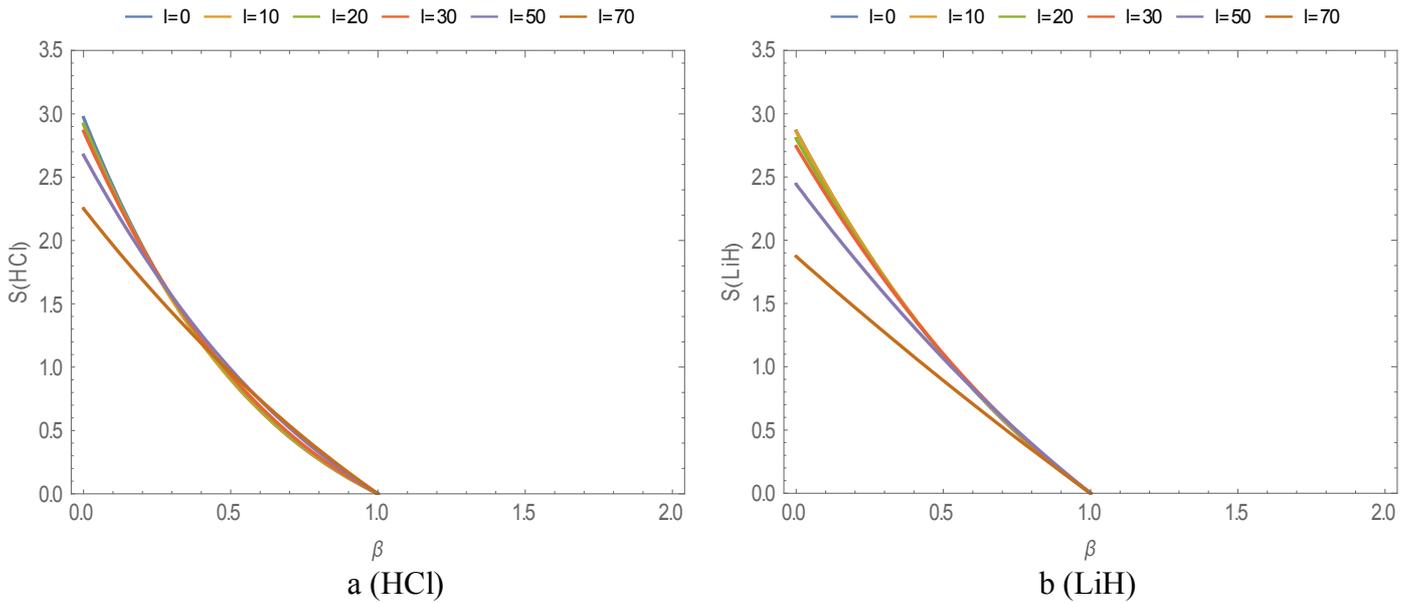


Fig.III.5 : Variation de l'entropie S , en fonction de β des molécules: a-HCl, b-LiH, pour des valeurs de $l = 0, 10, 20, 30, 50, 70$

III.3.1. Calcul de la fonction de partition et les fonctions thermodynamiques en tenant compte du terme de reste:

Dans cette partie on a étalé les calculs de la fonction de partition en utilisant la formule d'Euler Maclaurin en se limitant à des ordres des nombres de Bernoulli supérieurs à 1, cela pour différentes valeurs du nombre quantique rotationnel l , le calcul est procédé de la manière suivante :

On a étudié le comportement de la fonction de partition ainsi que les fonctions thermodynamiques à l'aide de la formule d'Euler Maclaurin, en différents ordres ($p=1, 3, 10$), et pour différentes valeurs du nombre quantique l .

4.1-L'ordre $p=1$:

La formule d'Euler Maclaurin est donnée par :

$$\sum_{n=0}^{\infty} f(n) = \frac{1}{2}f(0) + \int_0^{\infty} f(n)dn - \frac{1}{2}B_2f^{(1)}(0)$$

D'où la fonction Z aura la forme :

$$Z_1 = \sum_{n=0}^{n_{max}} e^{-\beta(E_{n,l}-E_{0,L})} = \frac{1}{2}f(0) + \int_0^{n_{max}} e^{-\beta(E_{n,l}-E_{0,L})} dn - \frac{1}{2}B_2f^{(1)}(0)$$

4.2-L'ordre p=3 :

$$\sum_{n=0}^{\infty} f(n) = \frac{1}{2}f(0) + \int_0^n f(n)dn - \frac{1}{2}B_2f^{(1)}(0) - \frac{1}{4!}B_4f^{(3)}(0) - \frac{1}{6!}B_6f^{(5)}(0)$$

D'où la fonction Z aura la forme :

$$Z_2 = \sum_{n=0}^{n_{max}} e^{-\beta(E_n-E_{0,L})} = \frac{1}{2}f(0) + \int_0^{n_{max}} e^{-\beta(E_n-E_{0,L})}dn - \frac{1}{2}B_2f^{(1)}(0) - \frac{1}{4!}B_4f^{(3)}(0) - \frac{1}{6!}B_6f^{(5)}(0)$$

4.3- L'ordre p=10 :

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{\infty} f(n) = & \frac{1}{2}f(0) + \int_0^n f(n)dn - \frac{1}{2}B_2f^{(1)}(0) - \frac{1}{4!}B_4f^{(3)}(0) - \frac{1}{6!}B_6f^{(5)}(0) \\ & - \frac{1}{8!}B_8f^{(7)}(0) - \frac{1}{10!}B_{10}f^{(9)}(0) - \frac{1}{12!}B_{12}f^{(11)}(0) - \frac{1}{14!}B_{14}f^{(13)}(0) \\ & - \frac{1}{16!}B_{16}f^{(15)}(0) - \frac{1}{18!}18f^{(17)}(0) - \frac{1}{20!}20f^{(19)}(0) \end{aligned}$$

D'où la fonction Z aura la forme :

$$\begin{aligned} Z_3 = \sum_{n=0}^{n_{max}} e^{-\beta(E_n-E_{0,L})} = & \frac{1}{2}f(0) + \int_0^{n_{max}} e^{-\beta(E_n-E_{0,L})}dn - \frac{1}{2}B_2f^{(1)}(0) - \frac{1}{4!}B_4f^{(3)}(0) \\ & - \frac{1}{6!}B_6f^{(5)}(0) - \frac{1}{8!}B_8f^{(7)}(0) - \frac{1}{10!}B_{10}f^{(9)}(0) - \frac{1}{12!}B_{12}f^{(11)}(0) \\ & - \frac{1}{14!}B_{14}f^{(13)}(0) - \frac{1}{16!}B_{16}f^{(15)}(0) - \frac{1}{18!}18f^{(17)}(0) - \frac{1}{20!}20f^{(19)}(0) \end{aligned}$$

III.3.2. Représentation des fonctions de partition et les fonctions thermodynamiques, pour $l=0; 5; 10; 20$:

Les fonctions thermodynamiques en utilisant les fonctions de partition Z_1, Z_2, Z_3 sont:

❖ **L'énergie libre**

$$F_1 = -\frac{1}{\beta} \ln Z_1$$

$$F_2 = -\frac{1}{\beta} \ln Z_2$$

$$F_3 = -\frac{1}{\beta} \ln Z_3$$

❖ **L'énergie interne**

$$U_1 = -\frac{1}{Z_1} \frac{dZ_1}{d\beta}$$

$$U_2 = -\frac{1}{Z_2} \frac{dZ_2}{d\beta}$$

$$U_3 = -\frac{1}{Z_3} \frac{dZ_3}{d\beta}$$

❖ **L'entropie S**

$$S_1 = \ln Z_1 - \beta \frac{d \ln Z_1}{d\beta}$$

$$S_2 = \ln Z_2 - \beta \frac{d \ln Z_2}{d\beta}$$

$$S_3 = \ln Z_3 - \beta \frac{d \ln Z_3}{d\beta}$$

❖ **Chaleur spécifique C_v**

$$C_{v1} = \beta^2 \frac{d^2 \ln Z_1}{d\beta^2}$$

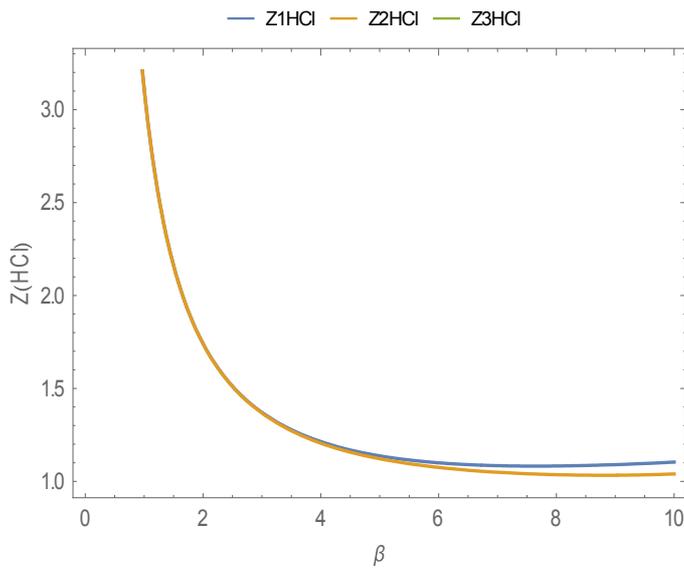
$$C_{v2} = \beta^2 \frac{d^2 \ln Z_2}{d\beta^2}$$

$$C_{v3} = \beta^2 \frac{d^2 \ln Z_3}{d\beta^2}$$

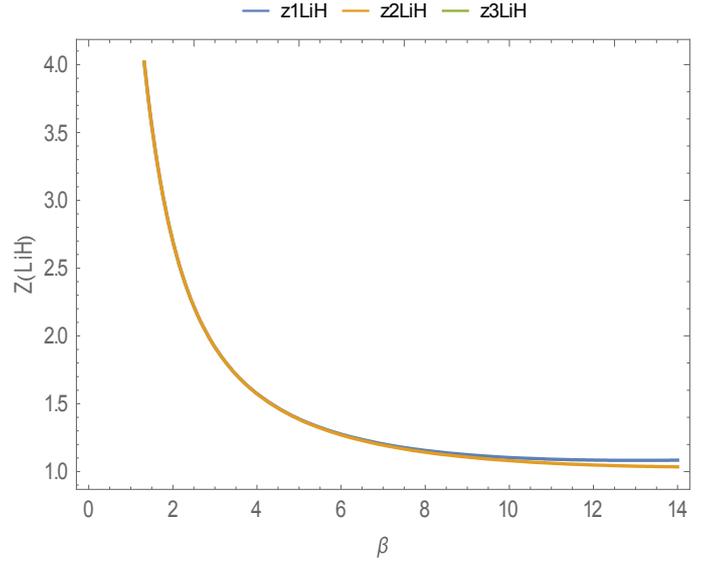
III.3.3. Représentation des fonctions de partition et les fonctions thermodynamiques, pour $l=0$:

 Les courbes de Z

Chapitre III: Calculs statistiques des propriétés thermodynamique des molécules diatomiques : chlorure d'hydrogène et Hydrure de lithium



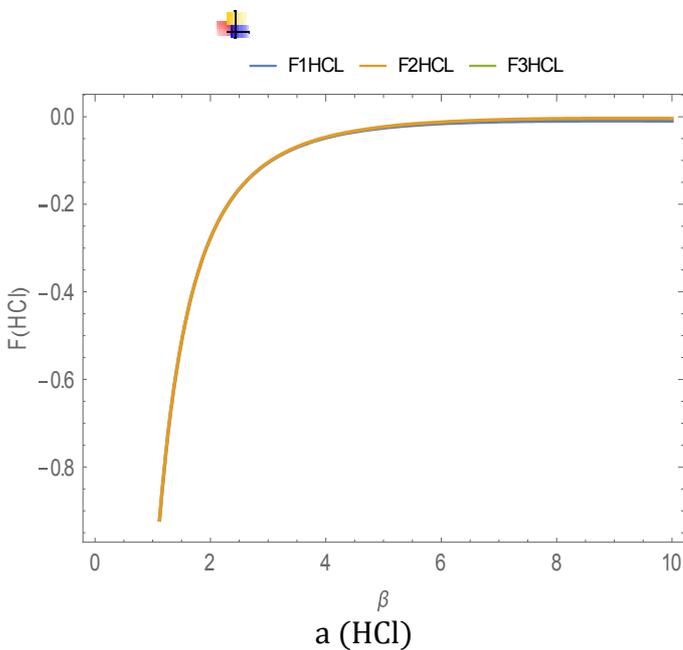
a (HCl)



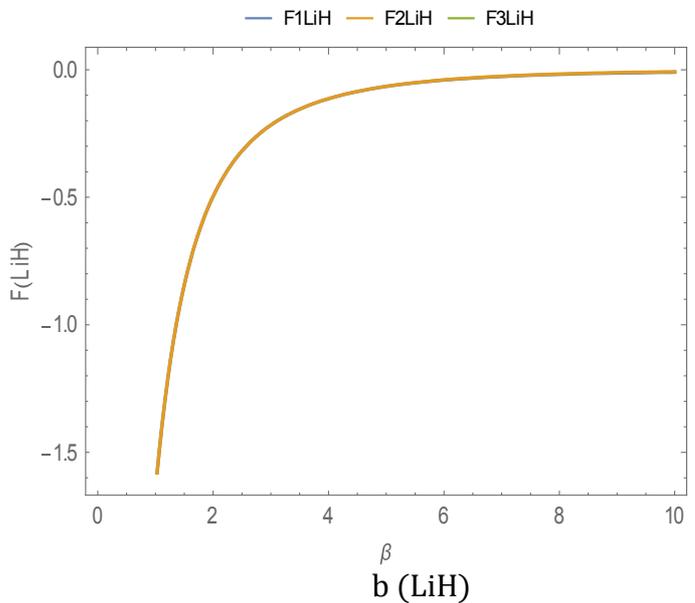
b (LiH)

Fig. III.6 : Variation des fonctions de partition Z_1, Z_2, Z_3 , en fonction β des molécules: a-HCl, b-LiH pour $l = 0$.

Les courbes de



a (HCl)



b (LiH)

Fig. III.7 : Variation des énergies libres F_1, F_2, F_3 , en fonction β des molécules : a-HCl, b-LiH pour $l = 0$.

Les courbes de U

Chapitre III: Calculs statistiques des propriétés thermodynamique des molécules diatomiques : chlorure d'hydrogène et Hydrure de lithium

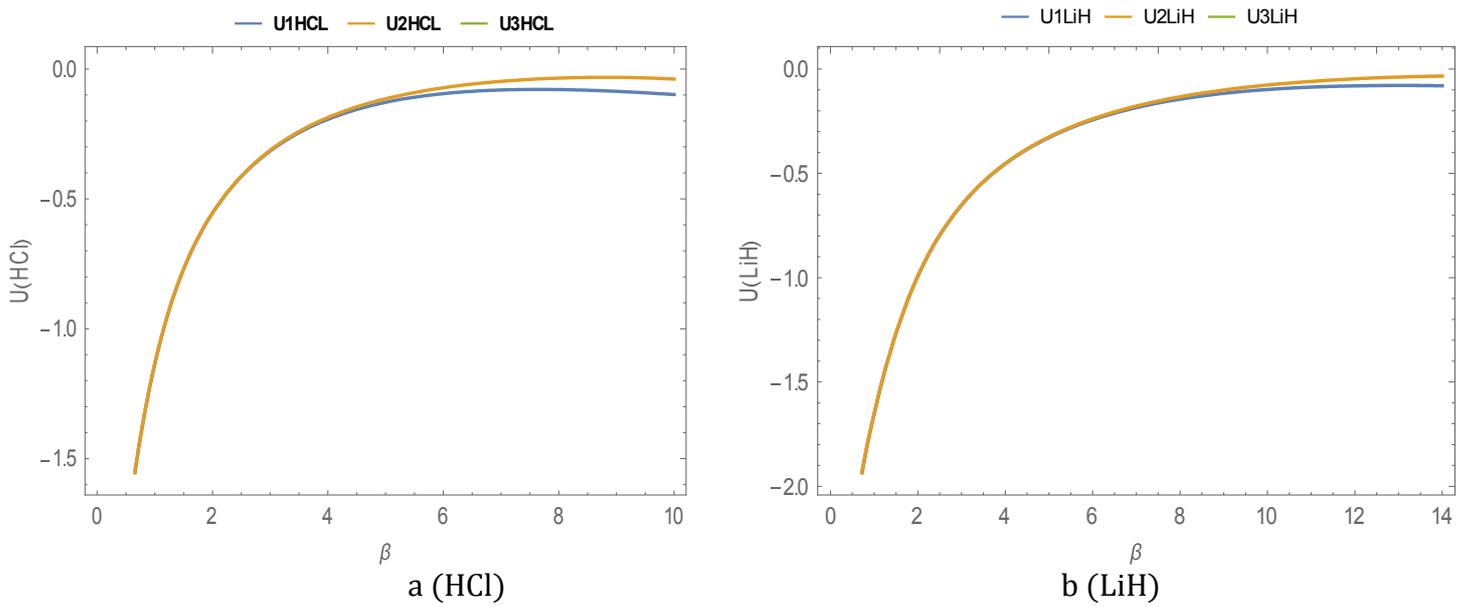


Fig. III.8 : Variation des énergies internes U_1, U_2, U_3 , en fonction β des molécules : a-HCl, b-LiH pour $l = 0$.

Les courbes de S

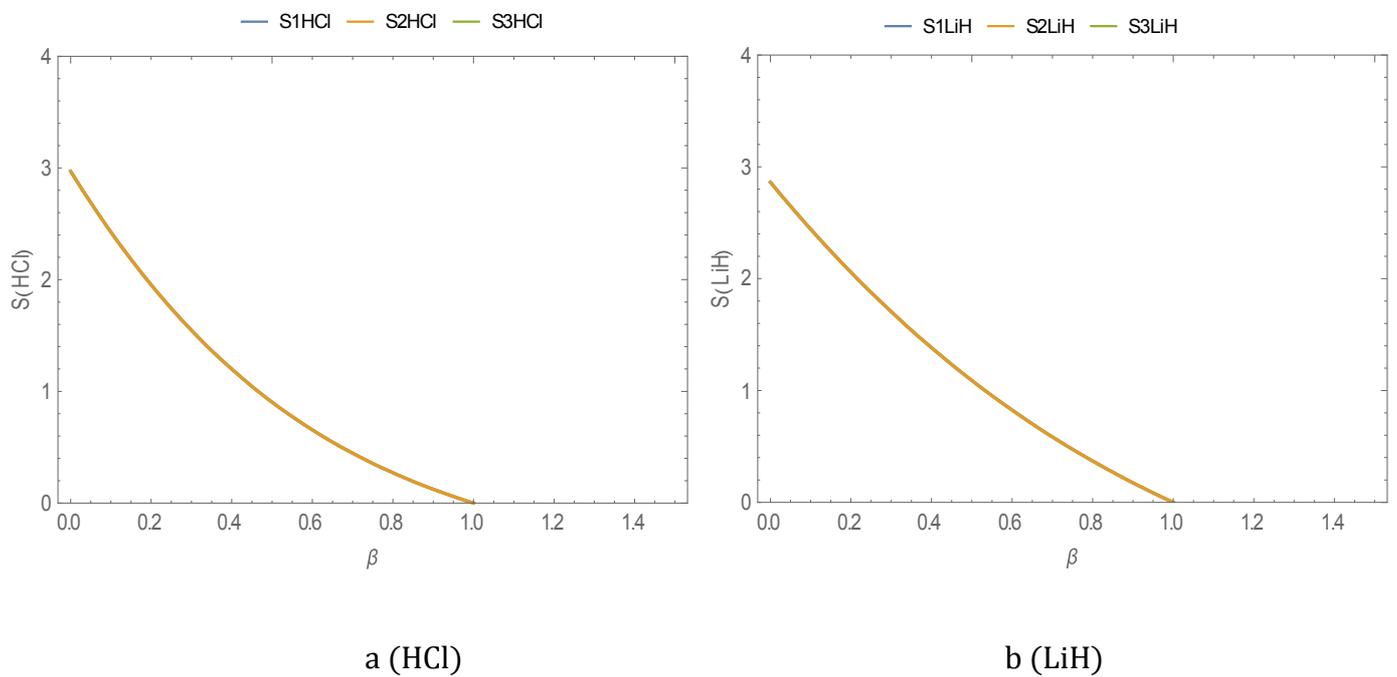


Fig. III.9 : Variation des entropies S_1, S_2, S_3 , en fonction β des molécules : a-HCL, b-LIH pour $l = 0$.

Les courbes de C_v

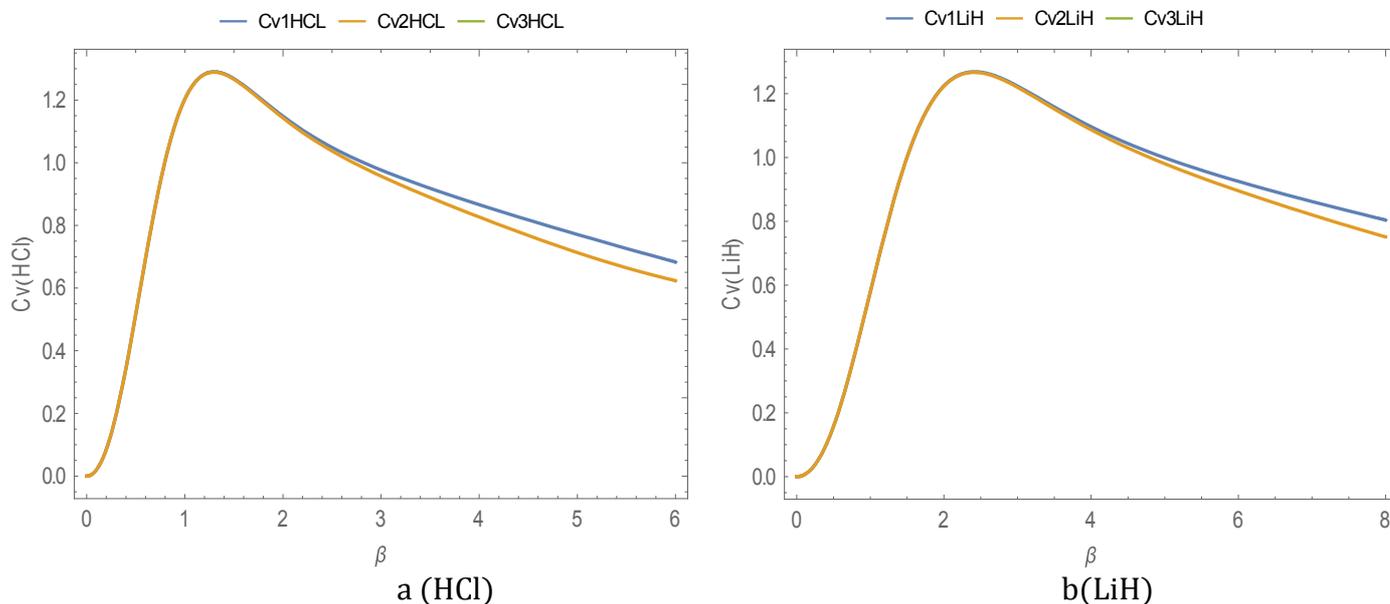


Fig. III.10 : Variation des chaleurs spécifiques C_{v1} , C_{v2} , C_{v3} , en fonction β des molécules : a- HCl, b- LiH pour $l = 0$.

III.3.4. Représentation des fonctions de partitions et les fonctions thermodynamiques, pour $l=5$:

Les courbes de Z

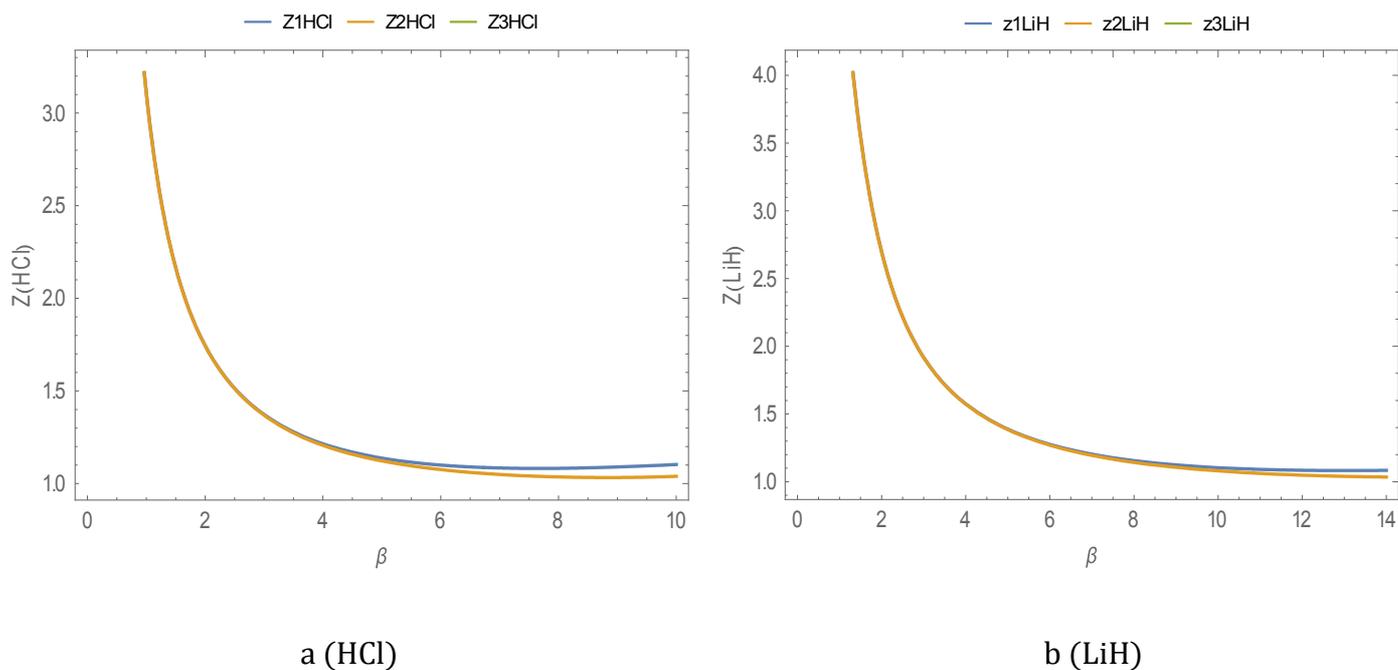


Fig. III.11 : Variation des fonctions de partition Z_1, Z_2, Z_3 , en fonction β des molécules : a- HCl, b- LiH pour $l = 5$.

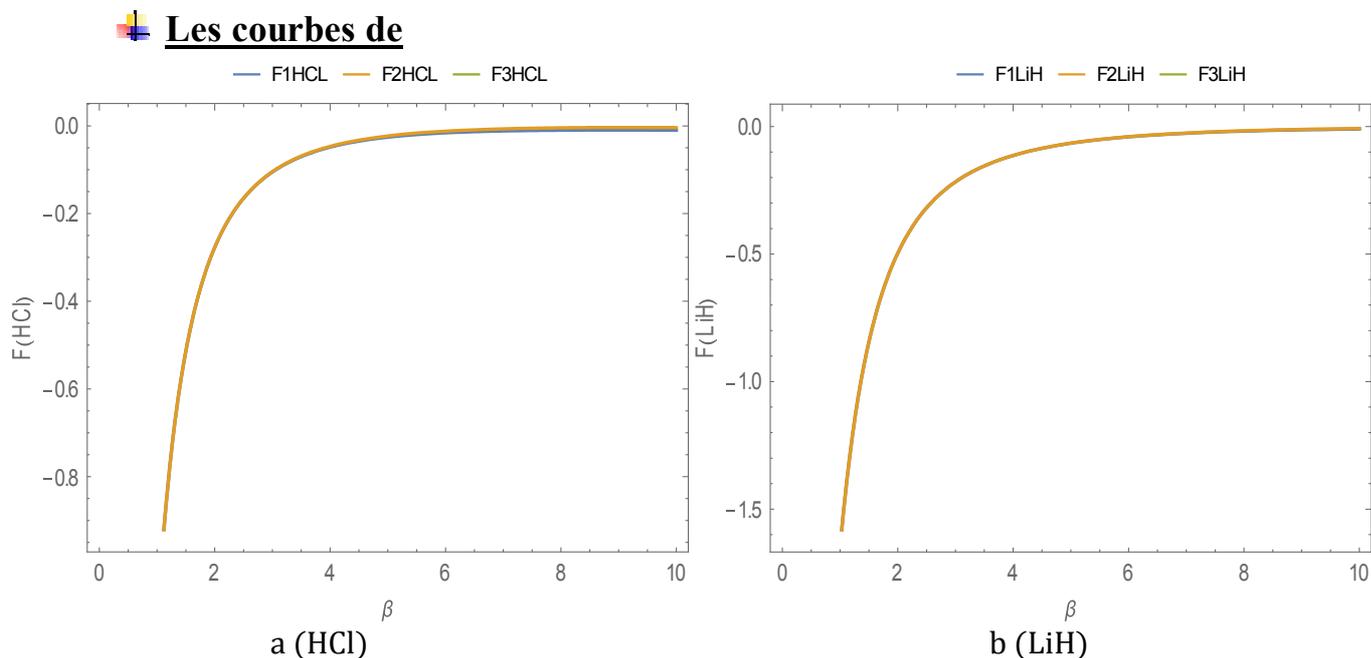


Fig. III.12 : Variation des énergies libres F_1, F_2, F_3 , en fonction β des molécules : a- HCl, b- LiH pour $l = 5$.

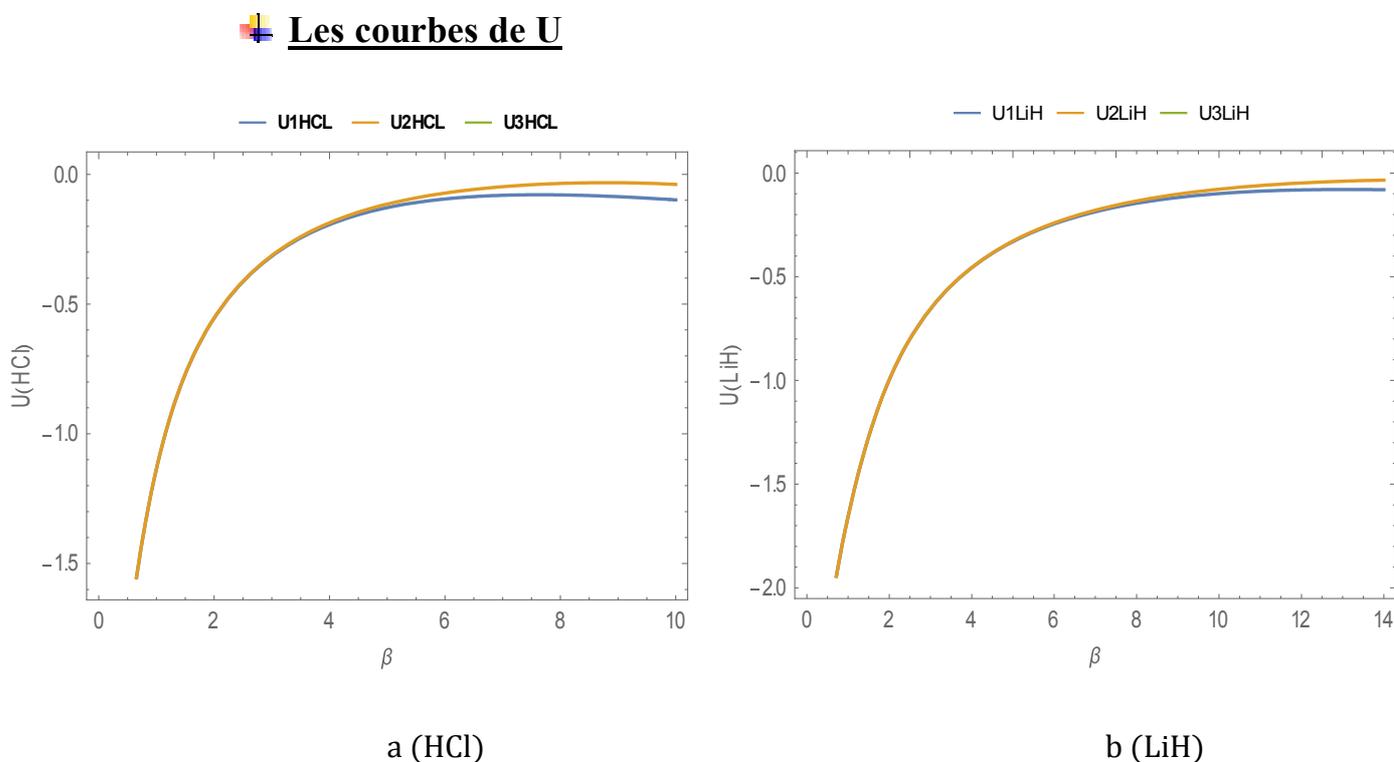


Fig. III.13 : Variation des énergies internes U_1, U_2, U_3 , en fonction β des molécules : a- HCl, b- LiH pour $l = 5$.

Les courbes de S

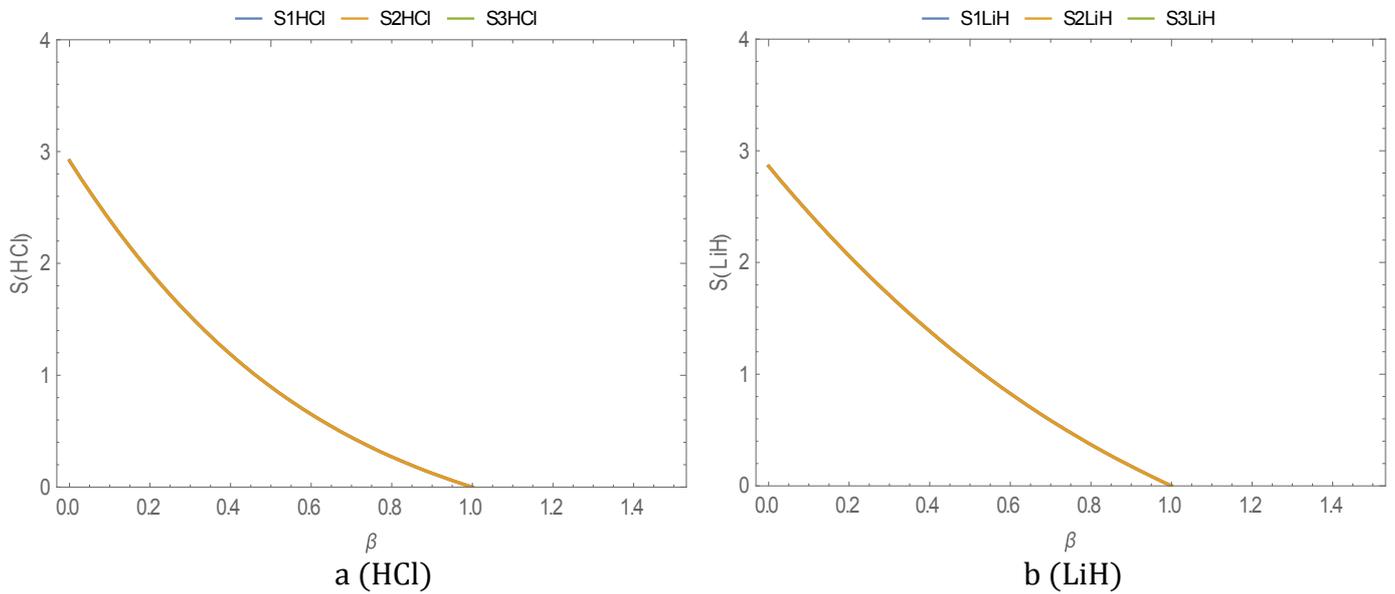


Fig. III.14 : Variation des entropies S_1, S_2, S_3 , en fonction β des molécules : a-HCl, b-LiH pour $l = 5$.

Les courbes de Cv

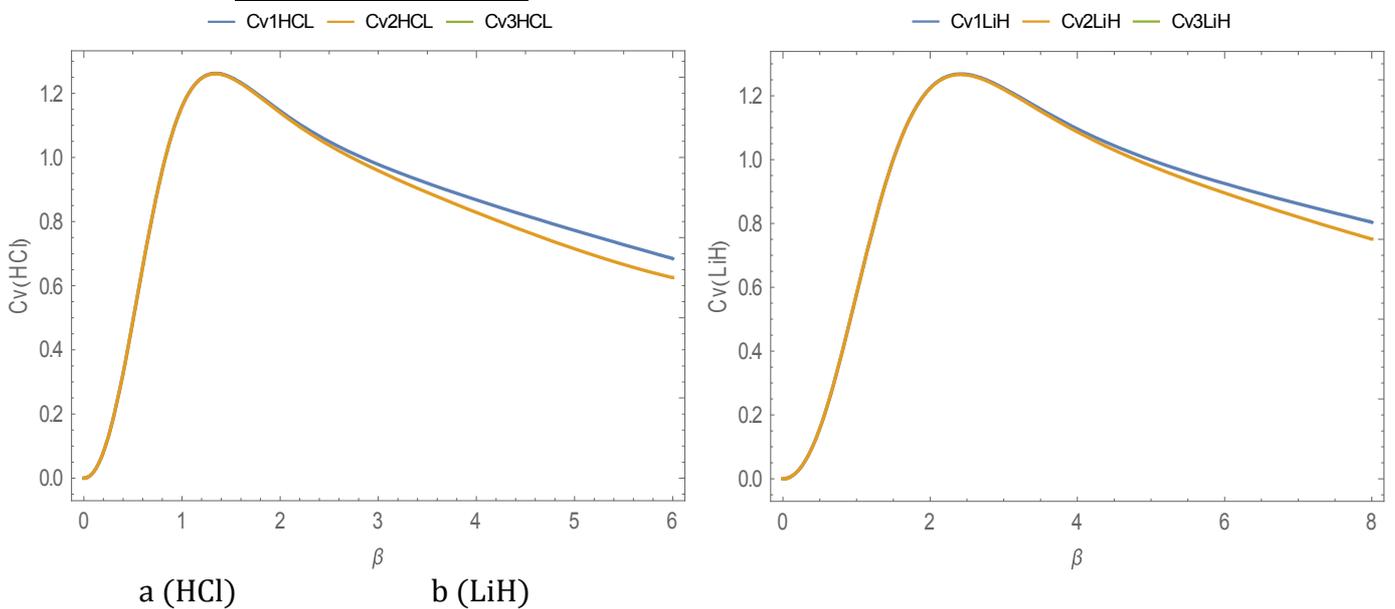
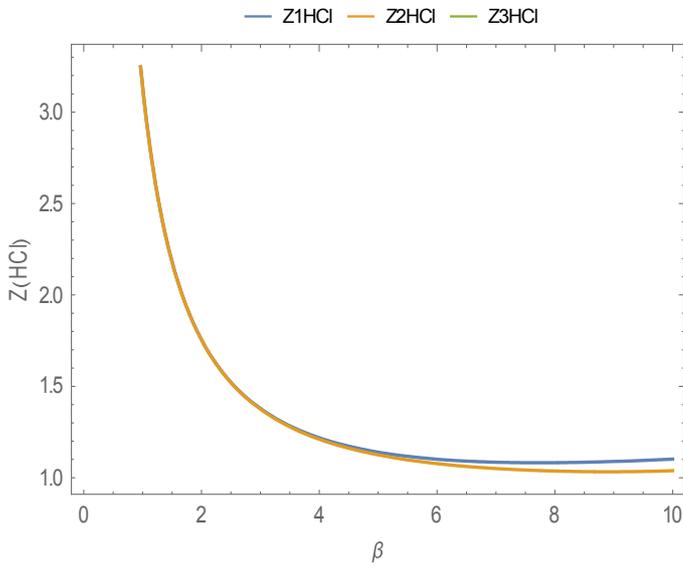


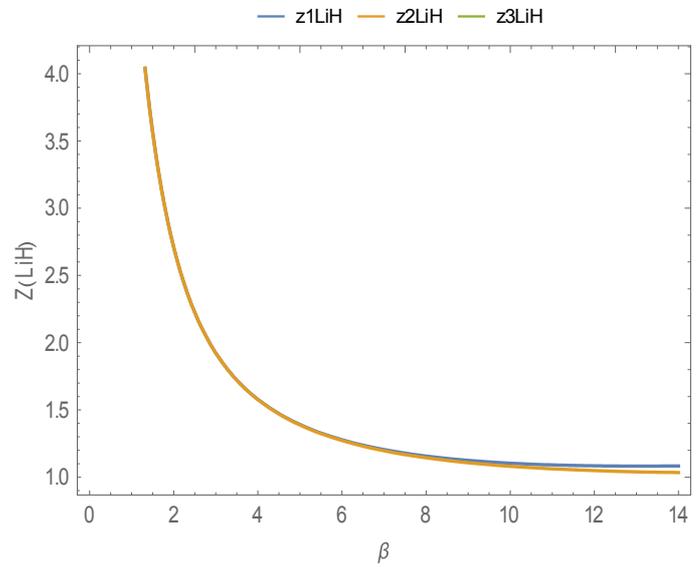
Fig. III.15 : Variation des chaleurs spécifiques C_{v1}, C_{v2}, C_{v3} , en fonction β des molécules : a-HCl, b-LiH pour $l = 5$.

III.3.5. Représentation des fonctions de partitions et les fonctions thermodynamiques, pour $l=10$:

Les courbes de Z



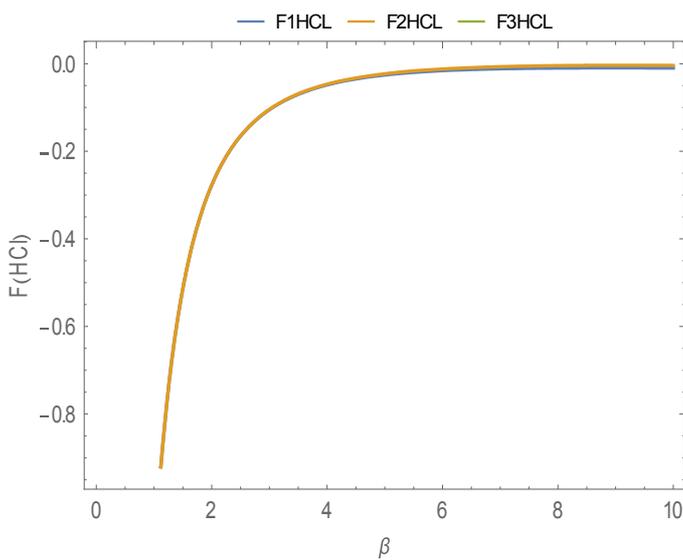
a (HCl)



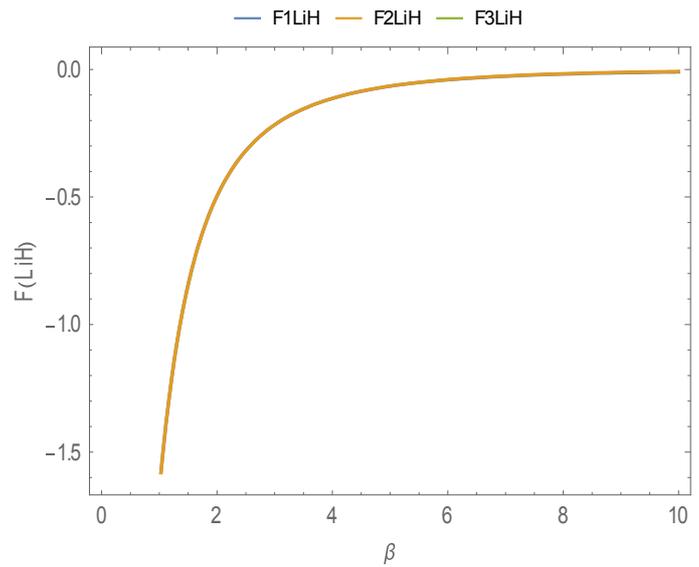
b (LiH)

Fig. III.16 : Variation des fonctions de partition Z_1, Z_2, Z_3 , en fonction β des molécules : a- HCl, b- LiH pour $l = 10$.

Les courbes de F



a (HCl)



b (LiH)

Fig. III.17 : Variation des énergies libres F_1, F_2, F_3 , en fonction β des molécules : a-HCl, b-LiH pour $l = 10$.

Les courbes de U

— U1HCl — U2HCl — U3HCl — U1LiH — U2LiH — U3LiH

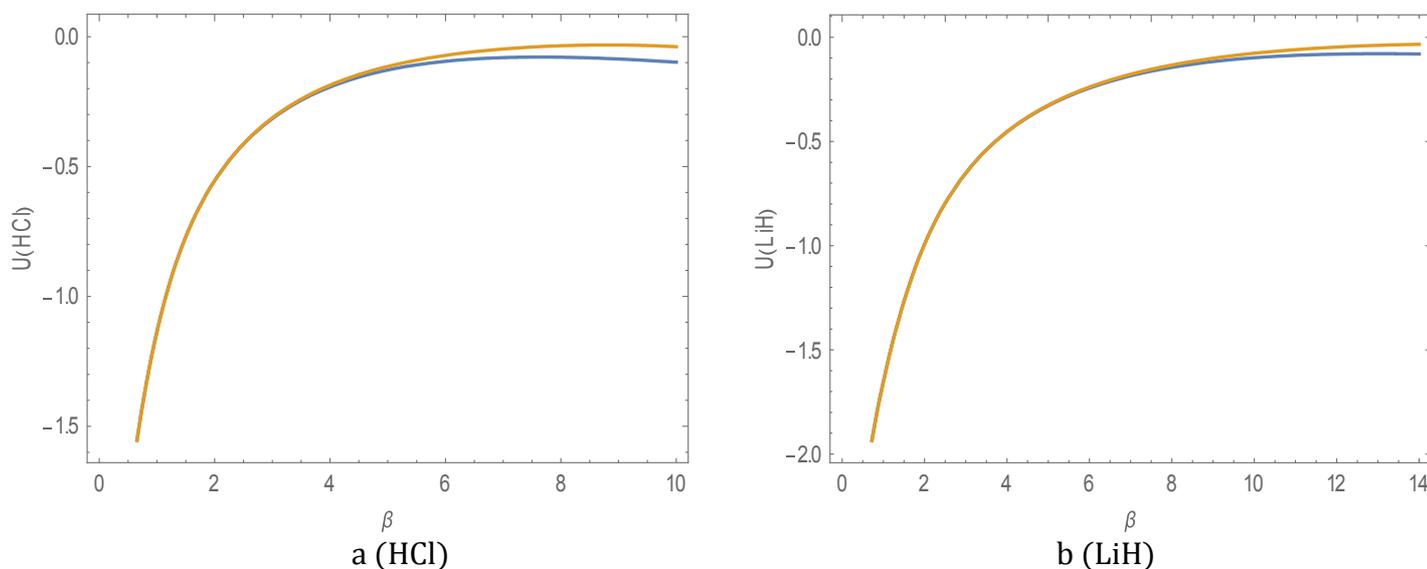
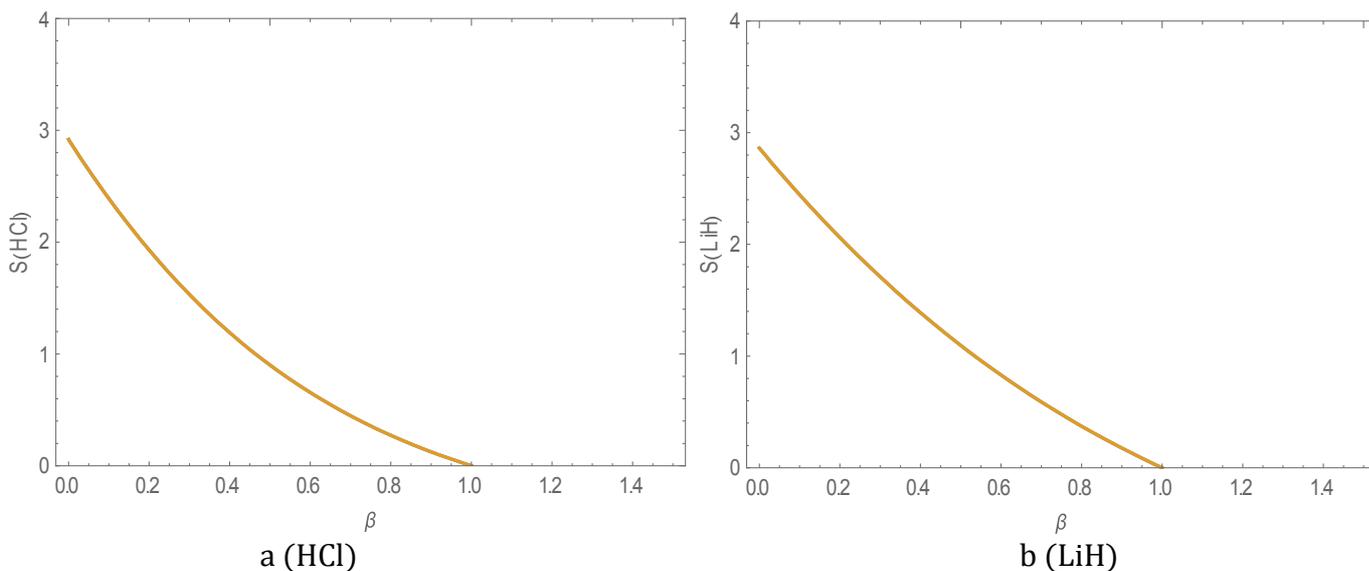


Fig. III.18 : Variation des énergies internes U_1, U_2, U_3 , en fonction β des molécules : a-HCl, b-LiH pour $l = 10$.

Les courbes de S

— S1HCl — S2HCl — S3HCl

— S1LiH — S2LiH — S3LiH



Chapitre III: Calculs statistiques des propriétés thermodynamique des molécules diatomiques : chlorure d'hydrogène et Hydrure de lithium

Fig. III.19 : Variation des entropies S_1, S_2, S_3 , en fonction β des molécules : a-HCl, b-LiH pour $l = 10$.

Les courbes de C_v

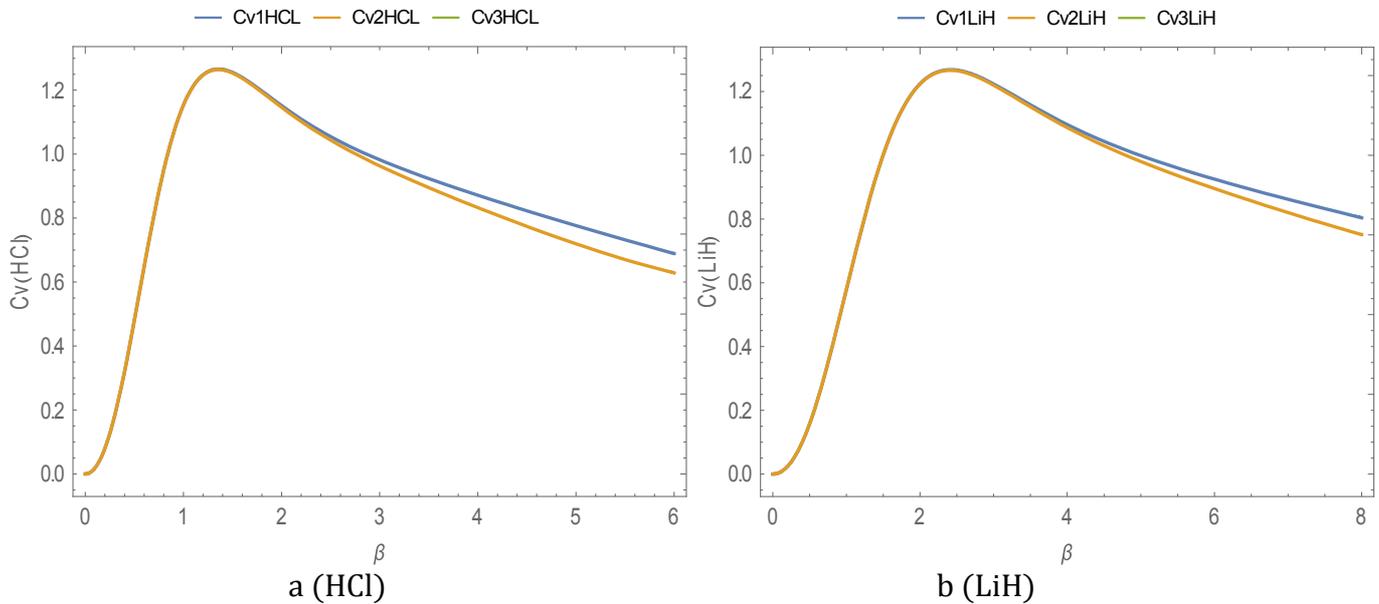
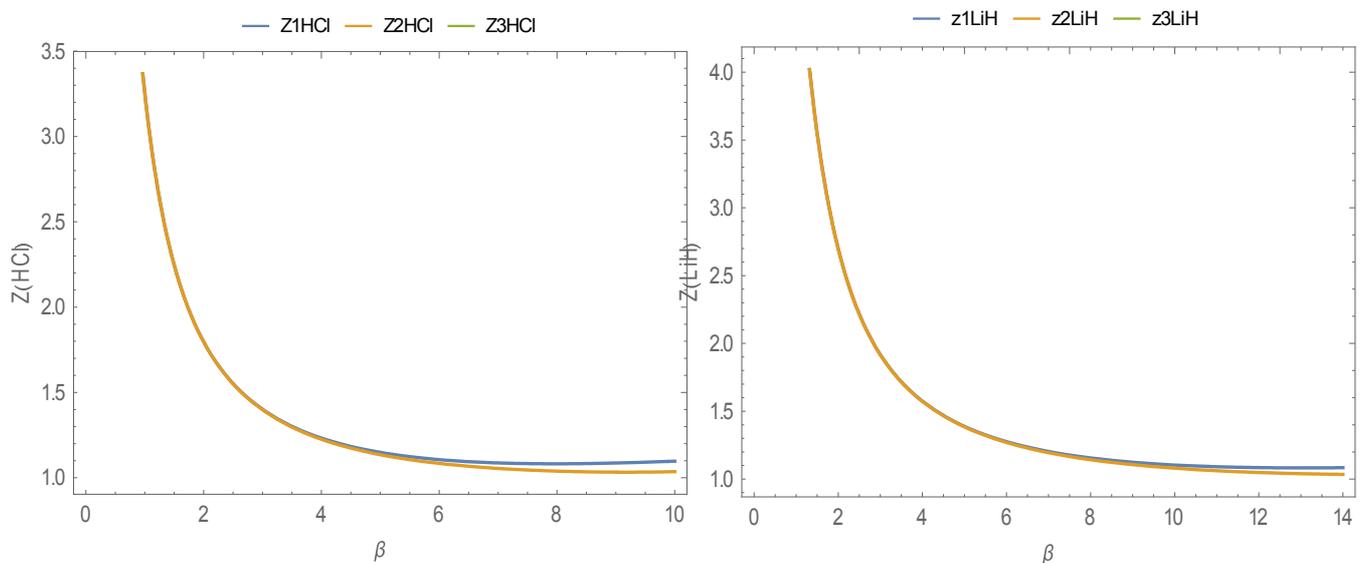


Fig. III.20 : Variation des chaleurs spécifiques C_{v1}, C_{v2}, C_{v3} , en fonction β des molécules : a-HCl, b-LiH pour $l = 10$.

III.3.6. Représentation des fonctions de partitions et les fonctions thermodynamiques, pour $l=20$:

Les courbes de Z

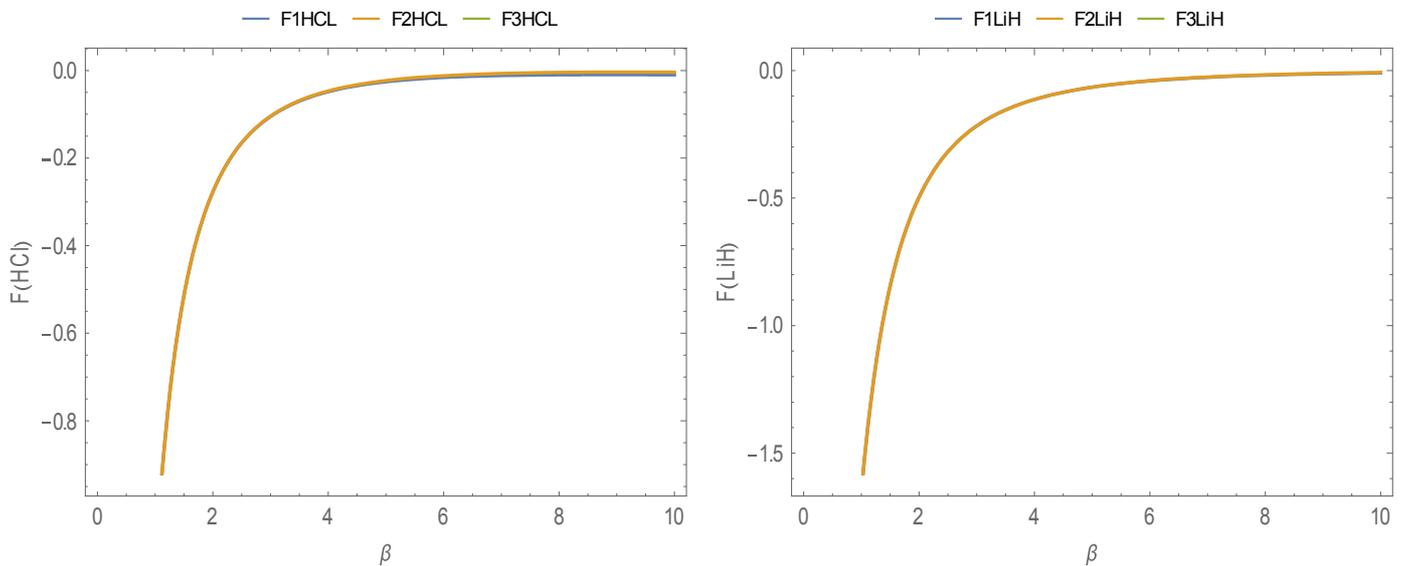


a (HCl)

b (LiH)

Fig. III.21 : Variation des fonctions de partition Z_1, Z_2, Z_3 , en fonction β des molécules : a- HCl, b-LiH pour $l = 20$.

Les courbes de F



a (HCl)

b (LiH)

Fig. III.22 : Variation des énergies libres F_1, F_2, F_3 , en fonction β des molécules : a-HCl, b-LiH pour $l = 20$.

Les courbes de U

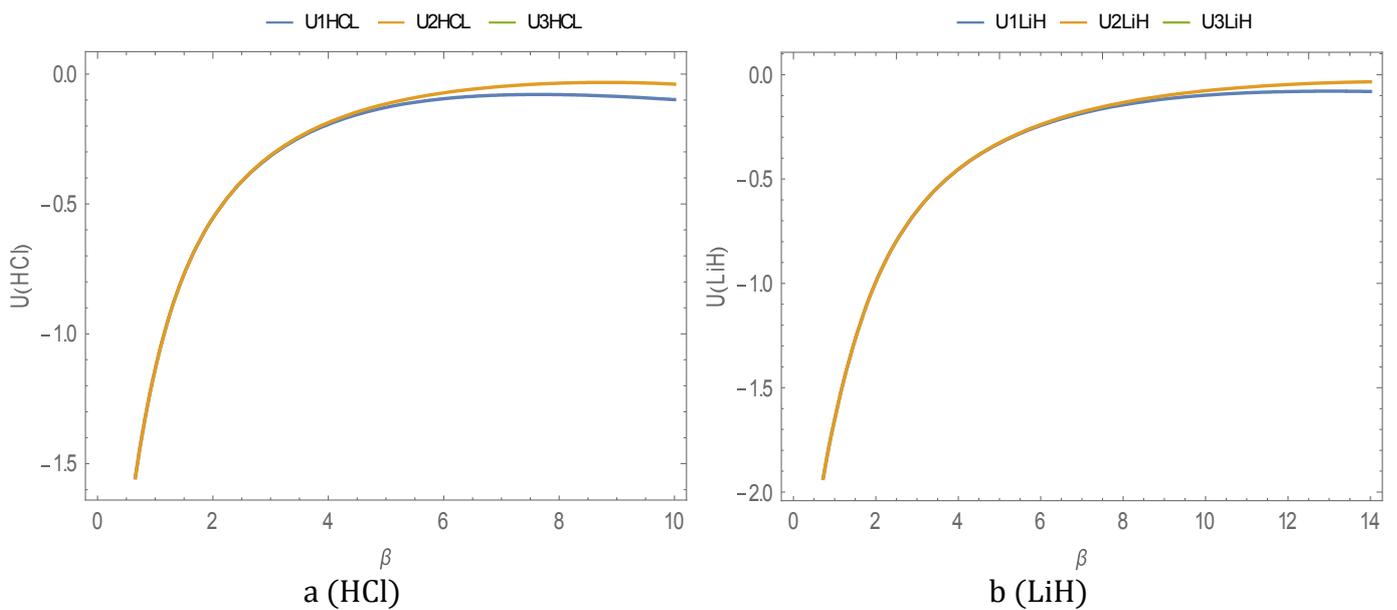


Fig. III.23 : Variation des énergies internes U_1, U_2, U_3 , en fonction β des molécules : a-HCl, b-LiH pour $l = 20$.

Les courbes de S

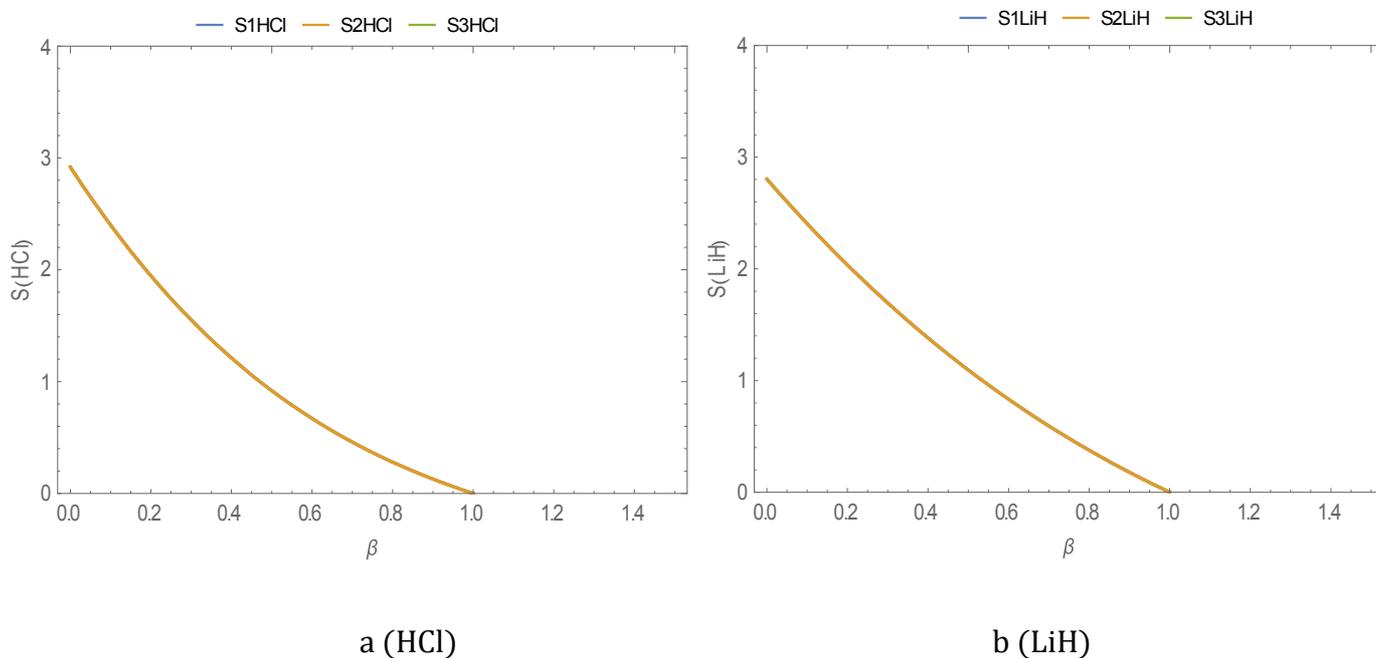


Fig. III.24 : Variation des entropies S_1, S_2, S_3 , en fonction β des molécules : a-HCl, b-LiH pour $l = 20$.

Les courbes de Cv

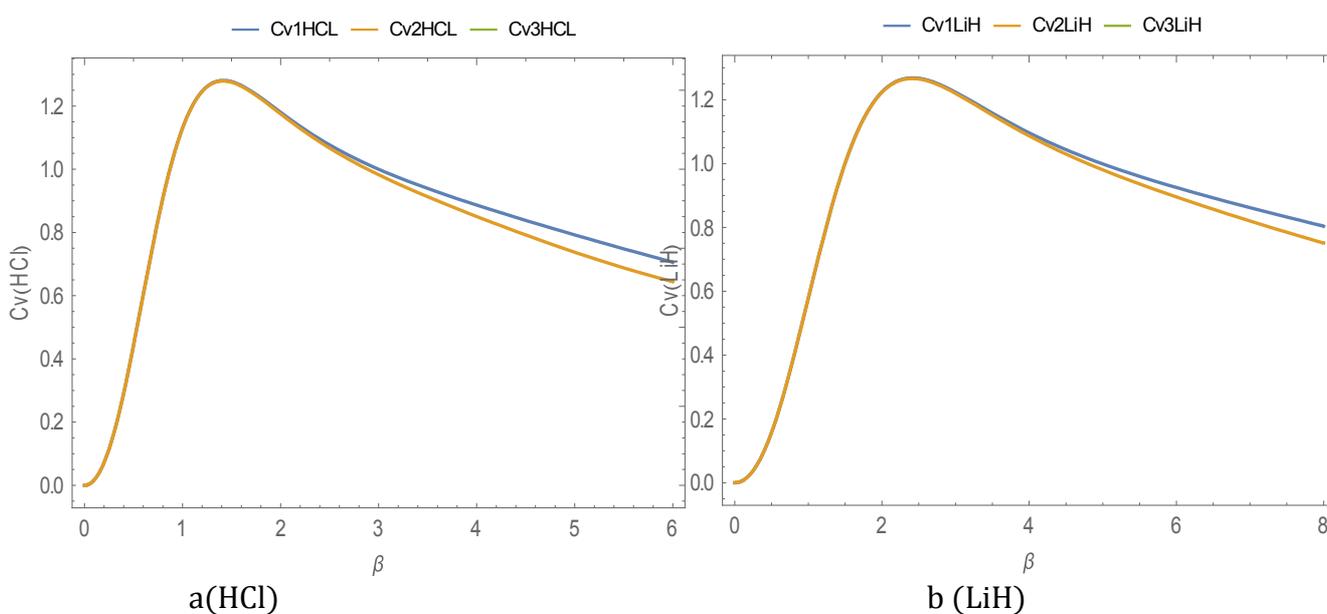


Fig. III.25 : Variation des chaleurs spécifiques C_{v1}, C_{v2}, C_{v3} , en fonction β des molécules : a-HCl, b-LiH pour $l = 20$.

III.4. Discussions des résultats :

Les figures ci-dessus décrivent la variation de la fonction de partition, ainsi que les fonctions thermodynamiques en fonction de l'inverse de la température β , pour différents ordres des termes de Bernoulli $p=3$, $p=10$, en comparaison avec la courbe de l'ordre $p=1$, ces représentations sont effectuées pour différentes valeurs du nombre quantique rotationnel l .

Selon les résultats obtenus on peut tirer les points suivants :

- On remarque un comportement similaire des différentes courbes pour différentes valeurs du nombre quantique rotationnel l .
- Les courbes de Z , F , U , S , C_v en fonction de β pour les ordres $p=3$, $p=10$, chevauchent avec la courbe de $p=1$, cela pour des petites valeurs de β , par contre pour des valeurs de β grande, la séparation de ces courbes devient visible.
- On remarque la superposition de toutes les courbes d'ordre $p > 1$, d'où on peut constater qu'on peut arrêter à l'ordre $p=3$, sans aller plus loin dans les calculs.

Donc on peut conclure qu'à partir des courbes de HCl et de LiH, la méthode d'Euler Maclaurin du cas de potentiel de Morse tridimensionnel, reste toujours efficace même sans l'ajout du reste R_k qui représente le calcul d'erreur de la méthode.

Références bibliographiques

- [1]M. L. Strelakov, Chem. Phys. Lett, 393, 192, (2004).
- [2]X.Q. Song, C.W. Wang,C.S. Jia, Chem. Phys. Lett. 673, 50–55, (2017).
- [3]C.S. Jia, C. W .Wang, L.H. Zhang, X.L. Peng, R. Zenga, X.T. You, Chem. Phys. Lett, 676, 150–153, (2017).
- [4] Kreyszing, E. Advanced Engineering Mathematics; Wiley, N. Y, Ed, (1979).
- [5] K.Chabbi, A.Boumalli. *Revista Mexicana de fisica*, (66) :110,120,(2020).
- [6]C. E. Pearson, Han book of Applied Mathematics; Van Nostrand Reinhold, N, Ed, (1983).

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Dans ce mémoire nous avons passé en revue le calcul de la fonction partition qui est la base dans les calculs statistiques des fonctions thermodynamiques des molécules, tel que l'enthalpie, l'énergie libre, l'entropie, l'énergie interne, et la chaleur spécifique etc. On a essayé de l'a calculé à l'aide de la formule d'Euler Maclaurin, où nous avons étalé le calcul au terme du reste, et cela pour tester l'influence de ce dernier sur le calcul de la fonction Z .

Le premier chapitre de ce mémoire a été consacré aux calculs des états liés de l'équation de Schrödinger à trois dimensions, en utilisant le potentiel de Morse, la résolution est donnée par la méthode de Pekeris via la transformée de Laplace.

Dans le deuxième chapitre nous avons rappelé les énoncés et les principes fondamentaux de la thermodynamique et ses grandeurs.

Dans le dernier chapitre nous avons réalisé le calcul de la fonction de partition par la méthode d'Euler-Maclaurin, en premier temps sans le terme R_k , ensuite le calcul a été étendu au plusieurs itérations de terme de reste. L'application de cette méthode de calcul sur les deux molécules diatomiques HCl, et LiH a révélé les conclusions suivantes :

- Les courbes représentatives de la fonction de partition, ainsi que les fonctions thermodynamiques des deux molécules citées au-dessus ont un comportement similaire, cela concorde avec la littérature car on a affaire à des molécules de type AH (la différence dépend seulement de l'électronégativité de l'atome A).
- La présence du terme de reste R_k , influe sur le calcul de la fonction de partition Z , ainsi sur les fonctions thermodynamiques, où l'erreur dans les calculs est remarquée avec des valeurs de β élevées.
- les courbes tracées de la fonction de partition, ainsi que les fonctions thermodynamiques à partir des nombres de Bernoulli $p \geq 3$ sont toutes superposées.
- L'ensemble des résultats obtenus montrent qu'il est possible de calculer la fonction de partition en étalons le terme du reste juste à $p = 3$ sans aller plus loin dans les calculs.

En fin, on peut dire que la thermodynamique statistique restera une discipline à la fois théorique, basée sur la mécanique statistique, expérimentale, avec des techniques macroscopiques et microscopiques, et liée aux applications, en génie chimique, dans les sciences de l'environnement et du vivant, entre autres.