

**République Algérienne Démocratique et Populaire**

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université de Tébessa

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

Département : des sciences de la matières



MEMOIRE DE MASTER

Domaine: Science de la matière

Filière: CHIMIE

Option: CHIMIE ORGANIQUE

**Thème:**

**Calculs statistiques des propriétés thermodynamiques des molécules d'hydrogènes et de monoxyde de carbone via la méthode d'Euler-Maclaurin (influence du reste  $R_k$ )**

**Présenté par:**

Ghalloussi Hadjer et Ghalloussi Hassina

**Devant le jury:**

Hanini Karima

Maitre de conférences B

Présidente

Chabbi Kawther

Maitre de conférences B

Rapporteur

Manssouri Lakhdher

Maitre de conférences B

Examineur

**Date de soutenance**

**2021/06/24**



**Calculs statistiques des propriétés  
thermodynamiques des molécules  
d'hydrogènes et de monoxyde de  
carbone via la méthode d'Euler  
Maclaurin (influence du reste  $R_K$ )**

*Ghallowssi Hadjer , Ghallowssi Hassina \**

*\*.hadjergallowssi96@gmail.com , souahassina4@gmail.com*

---

## Remerciements

*Avant tout nous adressons nos sincères remerciements à Allah tout puissant de nous avoir donné la santé, et la patience pour terminer nos études durant toutes ces années. Nous tenons à remercier le directeur de notre mémoire*

*« mdme. Chabbi Kawther »*

*Pour avoir initié ce mémoire, et nous guidés tout au long de son élaboration avec beaucoup de disponibilité et de bienveillance, et pour sa gentillesse, sa humilité, et son amour du travail bien fait.*

*On exprime nos remerciements à madame « Hanini Karima », pour l'honneur qu'elle ne fait en présidente le jury de notre mémoire.*

*On remercie vivement monsieur « Mansori Lakhdher », qui a accepté d'être examinateur de cet mémoire.*

*On remercie aussi l'ensemble de l'équipe pédagogique du département des sciences des matières de Tébessa pour leur accompagnement tout au long des cinq années d'études. Enfin, nous remercions tous les enseignants de l'institut pour le soutien, l'encouragement et l'aide précieux durant notre cursus de formation en particulier monsieur*

*« Bouzenada Abdelmalek ».*

---

## Dédicace

À ma très chère mère « Chegrouche Samia »  
A celui qui était mon père et ma mère. A mon inspiration. Et qui d'autre mérite de lui dédier mon succès, ma vie et tout.

Oh le miracle de Dieu pour moi. Certaines dettes ne peuvent être remboursées...et toi, peu importe ce que tu fais,  
je ne rendrai même pas un peu ce que tu as fait. Merci de tout mon cœur  
maman.

A mon très cher père « Ghalloussi Nadjib »  
Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour vous.

Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être.

Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation.

Je te dédie ce travail en témoignage de mon profond amour.  
Puisse Dieu, le tout puissant, préserver et t'accorder santé, longue vie et bonheur.

Ma source de motivation et satisfaction ma sœur d'amour « Angham »

qui ont toujours été là pour moi et puisque j'ai la meilleure famille au monde je remercie mes frères « Ahmed et Mohamed » qui m'ont toujours soutenu, vous êtes les meilleurs.

Et je remercie vivement ma chère tante « Chegrouche Kaltoum »

tous mes amis « Roumaïssa, Asma, Yasmine, Malek, Hiba ».

---

*Je vous aime tous du fond du cœur.  
Enfin, à mon ami, guide et compagnon pendant toutes ces six  
années ma binôme « Ghalloussi Hassina ».  
Et Spécialement ma encadreur chabbi kawther*

---

## Dédicace

*Je dédie ce modeste mémoire : Grand merci à mon dieu  
A mes très chers parents : « ghalloussi lazher » ET «  
toualbia akila »*

*Je dédie ce mémoire à mes parents, pour l'amour qu'ils m'ont toujours donné  
leurs encouragements et toute l'aide qu'ils m'ont apportée durant mes études.*

*Aucun mot, aucune dédicace ne pourrait exprimer mon respect, ma considération,*

*et mon amour pour les sacrifices qu'ils ont consentis pour mon instruction et  
mon bien-être.*

*« Puisse dieu leur accorder santé, bonheur, prospérité et longue vie afin  
que je puisse un jour combler de joie leurs vieux jours ».*

*A ma chère sœur « Imen »*

*A tous les moments d'enfance passés avec toi, en gage de ma profonde estime  
pour l'aide que tu m'as apportée. Tu m'as soutenu, réconforté et encouragé.*

*Puissent nos liens fraternels se consolider et se pérenniser encore plus*

*Aux petits-enfants, source de bonheur*

*Mais aussi mes Sœur « Hadda, Afaf, Wakiba, Marieme ».*

*Je sais enfin ce que je sais que le bonheur d'avoir une sœur sur laquelle on  
peut compter Je te dis merci et je te souhaite bonheur, réussite et prospérité.*

*A mes frères « adel et fouade ».*

*A mes chères amies « Roumaissa, Asma, Randa, samia »*

*A ma chère binôme « Hadjer »*

*ne peux trouver les mots justes et sincères pour vous exprimer mon affection  
et mes pensées,*

*vous êtes pour moi des sœurs et des amies sur qui je peux compter. En*

---

*témoignage de l'amitié qui nous unit*

*et des souvenirs de tous les moments que nous avons passés ensemble, je vous dédie ce travail et je vous souhaite une vie pleine de santé et de bonheur.*



---

## ملخص

تُستخدم حلول معادلة شرودنجر أحادية البعد مع مذبذب مورس عبر طريقة تحويل لابلاس لحساب وظيفة التقسيم وكذلك الوظائف الديناميكية الحرارية مثل الطاقة الحرة  $F$  والطاقة الداخلية  $U$  والانتروبيا  $S$  والحرارة النوعية  $C_v$  , لجزيئات الهيدروجين وأحادي أكسيد الكربون. يتم حساب دالة التقسيم باستخدام صيغة جمع أويلر ماكلورين ، في هذه الدراسة سوف ندرس تأثير باقي  $R_k$  على هذه الوظيفة.

---

## Abstract

The solutions of the one-dimensional Schrödinger equation with the Morse oscillator via the Laplace transform method are used for the calculation of the partition function as well as the thermodynamic functions such as free energy  $F$ , internal energy  $U$ , entropy  $S$ , and specific heat  $C_v$  of hydrogen, and carbon monoxide Molecule. The partition function is calculated using Euler Maclaurin's summation formula, in this study we will study the influence of the remainder  $R_K$  on this function.

---

## Résumé

Les solutions de l'équation de Schrödinger unidimensionnel avec l'oscillateur de Morse via la méthode de Transformée de Laplace sont utilisées pour le calcul de la fonction de partition ainsi que les fonctions thermodynamiques tel que l'énergie libre  $F$ , l'énergie interne  $U$ , l'entropie  $S$ , et la chaleur spécifique  $C_v$ , Des molécules d'hydrogène, et de monoxyde de carbone. La fonction de partition est calculée à l'aide de la formule de sommation d'Euler Maclaurin, dans cette étude en va étudier l'influence du reste  $R_K$  sur cette fonction.

# Table des matières

<b>Remerciements</b>	<b>i</b>
<b>Dédicace</b>	<b>ii</b>
<b>Dédicace</b>	<b>iv</b>
<b>ملخص</b>	<b>vi</b>
<b>Abstract</b>	<b>vii</b>
<b>Résumé</b>	<b>viii</b>
<b>Liste des Tableaux</b>	<b>xi</b>
<b>Liste des Figures</b>	<b>xii</b>
<b>Liste des symboles</b>	<b>xiv</b>
<b>Introduction Générale</b>	<b>1</b>
<b>1 Généralités et notion de la mécanique quantique</b>	<b>3</b>
1.1 L'équation de Schrödinger : . . . . .	4

1.2	L'approximation de Born-Oppenheimer : . . . . .	6
1.3	L'approximation orbitale : . . . . .	8
1.4	La méthode de Hartree-Fock : . . . . .	10
1.5	L'approximation CLAO : . . . . .	14
<b>2</b>	<b>Généralités sur la thermodynamique statistique et ses grandeurs</b>	<b>15</b>
2.1	Thermodynamique classique . . . . .	16
2.1.1	Les principes fondamentaux de la thermodynamique : . . . . .	16
2.1.1.1	Principe zéro de la thermodynamique : . . . . .	16
2.1.1.2	Premier principe de la thermodynamique : . . . . .	16
16		
2.1.1.3	Deuxième principe de la thermodynamique et entropie thermodynamique . . . . .	17
2.1.1.4	Le troisième principe de la thermodynamique : . . . . .	17
2.2	Quelques notions de la thermodynamique statistique . . . . .	17
2.2.1	Repères historiques : . . . . .	17
2.2.2	Définition : . . . . .	19
2.2.3	L'objectif de la thermodynamique statistique : . . . . .	20
2.3	Du microscopique au macroscopique : . . . . .	21
2.3.1	Un macro-état : . . . . .	21
2.3.1.1	Un micro-état : . . . . .	22
2.4	Entropie : . . . . .	23
2.4.1	L'entropie en thermodynamique : . . . . .	23
2.4.2	L'entropie statistique : . . . . .	23
2.4.3	L'entropie de Boltzmann : . . . . .	24
2.4.4	Propriétés de l'entropie statistique : . . . . .	25
27		
2.5	La fonction de partition et les fonctions thermodynamiques : . . . . .	27
2.5.1	Equilibre thermodynamique : . . . . .	27
2.5.1.1	Energie libre F : . . . . .	28

---

2.5.1.2	Energie interne $U$ : . . . . .	29
2.5.1.3	L'entropie $S$ : . . . . .	30
2.5.1.4	Capacité calorifique : . . . . .	30
<b>3</b>	<b>Calculs statistiques des propriétés thermodynamique des molécules d'hydrogène et monoxyde de carbone</b>	<b>31</b>
3.1	Solution de l'équation de Schrödinger unidimensionnelle avec le potentiel de Morse via la transformée de Laplace : . . . . .	32
3.2	Fonction de partition vibrationnelle . . . . .	34
3.3	Applications aux molécules diatomiques : . . . . .	35
3.3.1	Cas d'ordre 2 : . . . . .	35
3.3.1.1	l'énergie libre $F$ : . . . . .	36
3.3.1.2	L'énergie interne $U$ : . . . . .	37
3.3.1.3	l'entropie $S$ : . . . . .	37
3.3.1.4	Chaleur spécifique à volume constant $C_v$ : . . . . .	38
3.3.2	Cas d'ordre supérieure à 2 . . . . .	41
3.3.2.1	L'ordre $p=5$ . . . . .	41
3.3.2.2	L'ordre $p=15$ . . . . .	44
3.3.3	Utilisation de la formule d'Euler-Maclaurin avec reste $R_k$ . . . . .	50
3.3.3.1	application sur les molécules d'hydrogènes et monoxyde de carbone : . . . . .	51
3.3.4	Discussion des résultats : . . . . .	53
	<b>Conclusion Générale</b>	<b>54</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>56</b>
	<b>Les Annexes</b>	<b>59</b>
<b>A</b>	<b>Nombres et polynômes de bernoulli</b>	<b>60</b>

# Liste des tableaux

<b>Table</b>	<b>page</b>
3.1 Paramètres spectroscopiques des molécules sélectionnées utilisées dans le présent calcul . . . . .	38

# Liste des Figures

Figure	page
2.1 Tombe de Boltzmann à Vienne . . . . .	19
2.2 Analogie d'un gaz avec un mélange poivre et sel, quelques grains de sel dans le poivre et inversement changent le micro-état mais pas le macro-état	22
3.1 Fonction de partition $Z$ , et les fonctions thermodynamiques $F, U, S, C_v$ de la molécule $H_2$ pour $p=2$ dans le cas classique . . . . .	39
3.2 Fonction de partition $Z$ , et les fonctions thermodynamiques $F, U, S, C_v$ de la molécule CO pour $p=2$ dans le cas classique . . . . .	40
3.3 Fonction de partition $Z$ , et les fonctions thermodynamiques $F, U, S, C_v$ de la molécule $H_2$ pour $p=5$ dans le cas classique . . . . .	42
3.4 Fonction de partition $Z$ , et les fonctions thermodynamiques $F, U, S, C_v$ de la molécule CO pour $p=5$ dans le cas classique . . . . .	43
3.5 Fonction de partition $Z$ , et les fonctions thermodynamiques $F, U, S, C_v$ de la molécule $H_2$ pour $p=15$ dans le cas classique . . . . .	45
3.6 Fonction de partition $Z$ , et les fonctions thermodynamiques $F, U, S, C_v$ de la molécule CO pour $p=15$ dans le cas classique . . . . .	46
3.7 Fonction de partition $Z$ , et les fonctions thermodynamiques $F, U, S, C_v$ de la molécule $H_2$ pour $p=40$ dans le cas classique . . . . .	48



---

3.8	Fonction de partition $Z$ , et les fonctions thermodynamiques $F, U, S, C_v$ de la molécule CO pour $p=40$ dans le cas classique . . . . .	49
3.9	Fonction de partition $Z$ , et les fonctions thermodynamiques $F, U, S, C_v$ de la molécule $H_2$ dans le cas de réste . . . . .	51
3.10	Fonction de partition $Z$ , et les fonctions thermodynamiques $F, U, S, C_v$ de la molécule CO dans le cas de réste . . . . .	52

# Nomenclature

$U$  L'énergie interne

$S$  L'entropie

$H$  L'Hamiltonien

$C_V$  capacité calorifique

$E$  L'énergie

$Z$  fonction de partition

$\mu$  La masse réduite

$\Delta$  Laplacien

$\psi$  La fonction d'onde

$F$  L'énergie libre

$\alpha\beta\delta$  Les paramètres d'ambiguïtés

$\eta$  paramètre de déformation

# Introduction Générale

---

La prédiction des propriétés thermodynamiques des systèmes moléculaires tels que l'énergie libre, la chaleur spécifique et l'énergie interne est l'un des principaux défis de la chimie, de la physique et de l'ingénierie. Ces quantités ont des applications potentielles dans la transition de phase, l'adsorption et la synthèse de matériaux [2,3,8,12–14]. L'un des moyens de déterminer les propriétés thermodynamiques des molécules diatomiques est de connaître le modèle de potentiel d'interaction des molécules diatomiques. Jusqu'à présent, de nombreuses études théoriques ont été réalisées sur les propriétés thermodynamiques des molécules diatomiques en utilisant plusieurs modèles potentiels, tel que le potentiel Morse, Rosen-Morse, et Manning-Rosen. Avec la connaissance et quelques notions généralités et quelques notions de la mécanique quantique, l'élucidation du potentiel d'interaction entre les molécules et ainsi les valeurs propres de l'énergie, on peut calculer la fonction de partition d'un système donné [9]. La détermination de la fonction de partition est un moyen théorique d'obtenir les propriétés thermodynamiques des systèmes de molécules diatomiques. Dans ce travail, en utilisant le potentiel de Morse, une relation analytique des fonctions de partition vibrationnelles est obtenue par l'application de la méthode de calcul d'Euler-Maclaurin, où on essaye de vérifier l'efficacité de cette méthode on calculons la fonction de partition avec des ordres des termes de Bernoulli supérieur à deux, ainsi que l'utilisation de la formule du reste de cette méthode. Le présent mémoire comprend trois chapitres.

---

Dans le premier chapitre nous allons nous consacrer aux généralités de la mécanique quantique où nous présentons les méthodes de chimie quantique employées dans la résolution de l'équation de Schrödinger.

Le seconde chapitre nous rappelons les principes fondamentaux de la thermodynamique (état d'équilibre, grandeurs thermodynamiques etc.), ainsi que quelque notions de la thermodynamique statistique.

Dans le dernier chapitre nous exposons les résultats de notre étude consacré aux calculs de la fonction de partition ainsi que les fonctions thermodynamiques des molécules diatomiques  $H_2$  et CO par la méthode d'Euler Maclaurin, où nous vérifions l'influence du reste de la formule sur les calculs de la fonction de partition, et par la suite sur les propriétés thermodynamiques des molécules étudiées.

# Chapitre 1

## Généralités et notion de la mécanique quantique

### Introduction

La chimie physique a une histoire glorieuse de près de trois cents ans jusqu'au début de ce siècle. Grâce aux recherches de grands scientifiques tels que Lavoisier, Davy, Berzelius et Lomonosov, les recherches sur la physique des systèmes chimiques ont commencé au début du XVIIIe siècle. Ensemble, ils ont jeté les bases de la chimie moderne, jeté les bases de la simplification des symboles chimiques, étudié des processus de base tels que la combustion, la catalyse et la corrosion, et établi des recherches sur la réactivité et l'analyse chimiques. Depuis lors, il existe un lien étroit entre les mathématiques et la chimie.

Le passage au XXe siècle se traduit par un intérêt croissant pour le comportement des gaz et des solutions ioniques. Cela a ouvert la voie au développement de la théorie atomique (Dalton, Avogadro, Guy Lusak) et à la compréhension des interactions moléculaires (van der Waals) basées sur la chimie physique moderne. Ces progrès ont favorisé le développement des concepts de stéréochimie (Van'tHoff, Berthelot) et d'isomérisation (Von Liebig et Bunsen). Le but de la chimie physique est de comprendre la structure, les propriétés et les transformations des substances, du comportement macroscopique aux mécanismes moléculaires. Il est dédié aux domaines de la médecine, de la biologie moléculaire, de la

biochimie, de la science des matériaux, etc.

”Chimie computationnelle”. La chimie théorique appliquée ne repose pas seulement sur le développement de nouvelles méthodes théoriques, mais vise également à obtenir des résultats adaptés aux problèmes courants de la chimie (fréquence de vibration, constante de coulee, chemin de réaction, etc.) par le calcul. Le problème de l'estimation de la précision de la valeur calculée est le point de base de cette science. La chimie quantique est basée sur l'utilisation de méthodes pour résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps.

La méthode consistant à utiliser des méthodes théoriques pour obtenir des modèles capables de prédire et de comprendre la structure moléculaire, les propriétés et les interactions est appelée « modélisation moléculaire ». Cela permet de fournir des informations qui ne sont généralement pas disponibles par expérience, de sorte qu'elles peuvent jouer un rôle complémentaire avec la chimie expérimentale. Par exemple, la clarification et l'analyse de la structure chimique, le traitement de l'information chimique et la simulation des spectres vibrationnels. Il existe de nombreuses méthodes de modélisation moléculaire : chimie quantique, mécanique moléculaire, dynamique moléculaire et même représentation moléculaire.

Les méthodes de chimie quantique peuvent calculer la structure électronique du système, comme les atomes, les molécules neutres, les groupes radicaux, les ions, les surfaces solides etc. Utilisé précisément pour minimiser l'énergie totale en fonction des paramètres structuraux et prédire la structure la plus stable du composé étudié. Par conséquent, ces méthodes peuvent non seulement expliquer les résultats de l'expérience, mais également prédire les caractéristiques qu'aucune expérience ne peut fournir d'informations.

## 1.1 L'équation de Schrödinger :

L'équation de Schrödinger est l'équation centrale de la mécanique quantique. Cette équation est l'analogie de la deuxième loi de Newton ( $\vec{F} = \vec{M}\vec{\gamma}$ ) dans la mécanique classique, elle décrit au cours de temps  $t$  l'évolution du système de  $N$  particules avec leurs positions symbolisées par  $\vec{r}_1\vec{r}_2\dots\vec{r}_N$ . La forme générale de cette équation dite aussi équation de Schrödinger dépendante du temps est : [53]

$$\left\{ -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V \right\} \Psi(\vec{r}_1 \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}_1 \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N, t)}{\partial t} \quad (1.1)$$

Il s'agit là d'une équation différentielle de second ordre très difficile à résoudre dans le cas général. Pour rendre la résolution de cette équation facile et compréhensive, le temps  $t$  peut être éliminé, l'étape se justifier par l'hypothèse [36]. qui stipule que pour tout atome ou molécule isolé (pas de champs externes variables en fonction du temps, les forces gravitationnelles sont faibles et négligeables), les forces qui sont à l'origine du potentiel sont indépendantes du temps  $t$  et elles ne dépendent que des coordonnées  $r$  des particules. Dans ce cas l'équation (1.1) devient : (1.2)

$$\left\{ -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V \right\} \Psi(\vec{r}_1 \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N) = E \Psi(\vec{r}_1 \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N) \quad (1.2)$$

Cette équation est l'équation de Schrödinger indépendante du temps  $t$ .  $E$  est l'énergie totale du système, et  $\nabla^2$  est le laplacien du  $i^{ime}$  électron qui décrit les dérivées partielles dans toutes les directions. [53]

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (1.3)$$

La forme de l'équation (1.2) peut être simplifiée en :

$$H\Psi = E\Psi \text{ avec } H = T + V$$

Où  $H$  est l'opérateur Hamiltonien correspond à l'énergie totale  $E$ . Pour un système de  $N$  particules l'Hamiltonien  $H$  incorpore l'énergie cinétique  $T$  et l'énergie potentielle  $V$  qui s'écrivent

$$T = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i^N \frac{1}{m_i} \nabla_i^2 \quad (1.4)$$

Où  $m_i$  est la masse de particule  $i$ .

$$V = \sum_i^N \sum_j^N \left( \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \right) \quad (1.5)$$

Où  $q$  est la charge de la particule  $i$  ou  $j$  et  $r_{ij}$  est la distance entre les deux particules  $i$  et  $j$ .

L'équation de Schrödinger peut être résolue avec exactitude pour des systèmes simples à un seul électron tel que l'hydrogène, Pour des systèmes plus complexes tout l'en jeu est d'introduire des approximations judicieuses afin de parvenir à des résultats satisfaisants et réalistes.

## 1.2 L'approximation de Born-Oppenheimer :

Puisque les noyaux sont plus lourds que les électrons ils se déplacent trop lentement par rapport aux électrons qui réagissent quasi instantanément à une modification de la position des noyaux. L'approximation de Born-Oppenheimer consiste à fixer la position des noyaux et à considérer que les électrons se déplacent dans un champ de noyaux constant.

Par conséquent la fonction d'onde totale se partage en deux fonctions : une fonction d'onde électronique qui dépend de la position des noyaux et du mouvement des électrons et une fonction d'onde nucléaire qui dépend uniquement de mouvement des noyaux. [53]

$$\Psi(\vec{r}_1 \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N, \vec{R}_1 \vec{R}_2 \dots \vec{R}_N) = \Psi_R^{ele}(\vec{r}_1 \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N) \Psi^{nuc}(\vec{R}_1 \vec{R}_2 \dots \vec{R}_N) \quad (1.6)$$

Où  $\Psi^{nuc}(R)$  est la fonction d'onde nucléaire,  $\Psi^{ele}(r)$  est la fonction d'onde électronique correspondant à un jeu de positions  $R$  des noyaux figés,  $r$  et  $R$  étant respectivement les coordonnées des électrons et des noyaux.

L'Hamiltonien total s'écrit en fonction de l'énergie cinétique et l'énergie potentielle des noyaux et des électrons comme suite :

$$H_{tot} = T_n + T_e + V_{ne} + V_{ee} + V_{nn} \quad (1.7)$$

En développant les termes de  $T$  et  $V$ , l'Hamiltonien d'un système à  $N$  électrons (indice  $i$  et  $j$ ) de masse  $m_i$ , et à  $M$  noyaux (indice  $A$  et  $B$ ) de masse  $m_A$  et de numéro atomique  $Z_A$  est :



$$\begin{aligned}
 H_{tot} = & -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{A=1}^M \left( \frac{1}{m_A} \nabla_A^2 \right) - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^N \left( \frac{1}{m_i} \nabla_i^2 \right) - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \left( \frac{e^2 Z_A}{r_{iA}} \right) + \\
 & \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^M \left( \frac{e^2}{r_{ij}} \right) + \underbrace{\sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B=A+1}^M \left( \frac{Z_A Z_B e^2}{r_{AB}} \right)}_C
 \end{aligned} \tag{1.8}$$

Le premier terme dans l'équation (1.8) est nul puisque les noyaux sont fixes, le deuxième terme représente l'énergie cinétique des électrons, le troisième est l'énergie de répulsion entre les électrons et les noyaux, le quatrième est l'énergie de répulsion entre les électrons, et le dernier représente l'énergie de répulsion entre les noyaux supposés fixes. ce dernier terme est constant (C) et il ne dépend que de la géométrie des molécules. Alors l'Hamiltonien total dans l'approximation de Born-Oppenheimer devient :

$$H_{tot} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{A=1}^M \left( \frac{1}{m_A} \nabla_A^2 \right) - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^N \left( \frac{1}{m_i} \nabla_i^2 \right) - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \left( \frac{e^2 Z_A}{r_{iA}} \right) + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^M \left( \frac{e^2}{r_{ij}} \right) + C \tag{1.9}$$

ou bien [53]

$$H_{tot} = H_{ele} + C \tag{1.10}$$

$H_{ele}$  est l'Hamiltonien électronique qui peut être simplifié par l'utilisation des unités atomiques.

$$H_{ele} = \frac{-1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^M \frac{1}{r_{ij}} \tag{1.11}$$

La résolution de l'équation aux valeurs propres électronique mène à la fonction d'onde électronique qui dépend paramétriquement des coordonnées nucléaires. Cela signifie qu'un petit changement dans l'arrangement des noyaux donne une fonction d'onde électronique différente. Ainsi, le terme d'énergie totale doit contenir l'énergie de répulsion entre les noyaux.

$$E_{tot} = E_{ele} + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B=A+1}^M \left( \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \right) \quad (1.12)$$

L'approximation de Born-Oppenheimer est très utile pour résoudre l'équation de Schrödinger pour les systèmes polyatomiques monoélectroniques, mais pour un système à plusieurs électrons l'existence des interactions coulombiennes rend considérablement difficile la résolution de cette équation. Pour remédier à ce problème d'autres approximations ont été effectuées. [35]

### 1.3 L'approximation orbitale :

La fonction d'onde électronique  $\Psi_e$  (que nous désignerons dorénavant uniquement par la lettre  $\psi$ ) est une fonction des coordonnées de tous les électrons du système. Si  $2n$  est le nombre d'électrons ( $2n$  est choisi ici par commodité),

$\psi$  est une fonction à  $(2n) \times 3$  variables que l'on note communément  $\psi(1,2,\dots,2n)$ .

L'approximation orbitale, introduite par Hartree en 1928, consiste à découpler les  $2n$  électrons en développant la fonction  $\psi(1,2,\dots,2n)$  en un produit de  $2n$  fonction monoélectroniques, de sorte que :

$$\psi(1,2,\dots,2n) = \prod_{i=1}^{2n} \Phi_i(i) \quad (1.13)$$

Où l'indice  $i$  désigne l'orbitale  $i$

Cette situation correspond physiquement à un modèle de particules indépendantes dans lequel chaque électron se déplace dans un champ moyen créé par les noyaux et la densité électronique moyenne des autres électrons. Cela signifie que chaque électron ressent les autres en moyenne, ce qui constitue naturellement une approximation.

La fonction d'onde n'a cependant pas de terme décrivant le spin car celui-ci est absent de l'Hamiltonien électronique. Pour décrire complètement la distribution des électrons, la coordonnée de spin  $S$  doit donc être introduite, et celle-ci prendra les valeurs  $+1/2$  ou  $-1/2$ . Le spin est une propriété intrinsèque de l'électron, de nature purement quantique, et n'a donc pas d'équivalent en mécanique classique. La fonction d'onde de spin pour le spin aligné le

long de l'axe (+z) sera  $\alpha(s)$  et celle pour le spin aligné le long de (-z) sera  $\beta(s)$ .

La fonction d'onde électronique est donc composée d'une partie spatiale, l'orbitale, et d'une partie de spin, la fonction  $\phi$  est ce que l'on appelle une spin-orbitale et on l'écrit : [45]

$$\Phi(r, s) = \chi(r) \eta(s) \quad (1.14)$$

La fonction d'onde représentée par l'équation ci-dessus n'est cependant pas encore complète, car elle ne prend pas en compte l'indiscernabilité des électrons, ni le principe d'exclusion de Pauli. Celui-ci a montré que pour les fermions (c'est le cas des électrons, spin  $\frac{1}{2}$ ), un spin-orbitale doit être antisymétrique par rapport à la permutation impaire des coordonnées d'espace et de spin. En permutant deux électrons il vient, par exemple :

$$\Psi(1, 2, 3, \dots, K, \dots, 2n) = -\Psi(1, K, \dots, 2n) \quad (1.15)$$

Une telle fonction obéit au principe d'exclusion de Pauli qui impose à deux électrons de ne pas pouvoir occuper la même spin-orbitale, ainsi qu'à l'indiscernabilité des électrons.

Hartree et Fock ont généralisé ce concept en montrant que le principe d'exclusion de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant construit à partir de n spin-orbitales ; on obtient alors ce qui est connu sous le nom de « déterminant de Slater » : [5]

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_{2n}) = \frac{1}{\sqrt{2n!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(x_1) & \dots & \Phi_{2n}(x_1) \\ \Phi_1(x_2) & \dots & \Phi_{2n}(x_2) \\ \dots & \dots & \dots \\ \Phi_1(x_{2n}) & \dots & \Phi_{2n}(x_{2n}) \end{vmatrix} \quad (1.16)$$

Les variables  $x_i$  représentent ici les coordonnées d'espace et de spin.

$\frac{1}{\sqrt{2n!}}$  est le facteur de normalisation, et 2n étant le nombre d'électrons.

On constate que la forme déterminante de la fonction d'onde respecte le principe de Pauli : l'inversion de deux électrons correspond à la permutation de deux lignes (ou de deux colonnes), ce qui a pour effet de changer le signe du déterminant. Les spin-orbitales  $\Phi_i$  doivent en d'autre part être différentes les unes des autres, car dans le cas contraire le déterminant (16) s'annule.

Le problème consiste dès lors à rechercher les meilleures spin-orbitales conférant l'énergie la plus basse possible au système conformément au principe variationnel, ce but est atteint en utilisant la méthode auto-cohérente de Hartree-Fock.

## 1.4 La méthode de Hartree-Fock :

Après avoir défini la forme de la fonction d'onde électronique globale d'un système polyélectronique à  $2n$  électrons, il nous faut encore trouver l'expression de l'énergie électronique de ce système. D'autre part il nous reste à déterminer comment on peut obtenir les orbitales spatiales  $\Phi_i$ , servant à construire le déterminant de Slater, celles-ci étant des orbitales moléculaires (construites sur une base des fonctions qui reste à déterminer) dans le cas des systèmes polyatomiques. L'énergie moyenne du système s'obtient aisément après quelques manipulations mathématiques sur l'expression générale en utilisant une fonction d'onde  $\Psi$  de la forme Slater. On obtient alors une expression pour l'énergie électronique moyenne (où l'on somme sur les  $n$  orbitales électroniques) :

$$E_c = 2 \sum_{i=1}^n H_{ii} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (1.17)$$

Où

$$H_{ii} = \int \Phi_i^*(1) H \Phi_i(1) .dV \quad (1.18)$$

$$J_{ij} = \int \Phi_i^*(1) \Phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \Phi_i(1) \Phi_j(2) . \underbrace{dv_1 dv_2}_{d\tau_{12}} \quad (1.19)$$

$$K_{ij} = \int \Phi_i^*(1) \Phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \Phi_i(2) \Phi_j(1) .d\tau_{12} \quad (1.20)$$

Dans l'expression ci-dessus, le terme  $H_{ii}$  représente l'énergie d'un électron situé dans une orbitale moléculaire  $\Phi_i$  placé dans le champ des noyaux ; ce terme est multiplié par deux car il ya 2 électrons par orbitales.

Les intégrales  $J_{ij}$  et  $K_{ij}$  sont respectivement appelées intégrales de Coulomb et inté-

grales d'échange ; l'intégrale de Coulomb à un équivalent en mécanique classique, alors que l'intégrale d'échange provient de la nécessité d'antisymétriser de la fonction d'onde.

les intégrales de Coulombe d'échange décrivent les interactions entre électrons.  $J_{ij}$ : c'est l'interaction coulombienne moyenne entre deux électrons situés dans les orbitales  $\Phi_i$  et  $\Phi_j$  sans tenir compte de leur spin. L'intégrale d'échange  $K_{ij}$  réduit l'interaction coulombienne entre deux électrons situés dans les orbitales  $\Phi_i$  et  $\Phi_j$  ayant des spins parallèles. Ce terme est une conséquence directe du principe de Pauli et conduit à une valeur d'énergie  $E_e$  plus basse, donc à une stabilisation. Par l'intermédiaire de l'intégrale d'échange on introduit ainsi une corrélation électronique entre électrons ayant des spins parallèles, c'est-à-dire que deux tels électrons ne peuvent pas se mouvoir indépendamment l'un de l'autre. On constate toute fois que ce modèle n'est pas apte à rendre compte de la corrélation entre électrons ayant des spins antiparallèles.

La résolution de l'équation de Schrödinger électronique avec une fonction d'onde  $\tilde{\Psi}$  qui a la forme d'un déterminant de Slater afin de trouver l'expression des fonctions  $\Phi_i$ . Il est évident que ce déterminant ne peut pas être une solution exacte de l'équation de Schrödinger car une somme de termes monoélectroniques ne peut jamais être la solution d'une équation différentielle contenant des opérateurs biélectroniques. On doit, par conséquent, utiliser le principe variationnel. Fock et Slater ont développé de façon simultanée et indépendante ce qui est maintenant connu sous le nom d'équations de Hartree-Fock. [22]

Le principe variationnel dit qu'étant donnée une fonction d'onde d'essai  $\tilde{\Psi}$  de la forme d'un Déterminant de Slater, on peut montrer que l'on a toujours :

$$\tilde{E} \langle \tilde{\Psi} | H | \tilde{\Psi} \rangle = E_0 \quad (1.21)$$

Où  $E_0$  est l'énergie de la solution exacte  $\langle \tilde{\Psi} | H | \tilde{\Psi} \rangle$  La « meilleure » fonction d'onde de type déterminant de Slater sera donc obtenue en faisant varier tous les paramètres qu'elle contient, jusqu'à ce que l'on obtienne l'énergie la plus basse. Cela revient à minimiser la quantité  $\langle \tilde{\Psi} | H | \tilde{\Psi} \rangle$ . En se rappelant qu'au cours de la minimisation, la fonction d'essai doit respecter la condition de normalisation  $\langle \tilde{\Psi} | \tilde{\Psi} \rangle = 1$ , le problème revient alors à faire une minimisation avec contrainte que l'on résout par la méthode des « multiplicateurs de

Lagrange ». Soit une fonction  $G$  dépendante de plusieurs fonctions inconnues telle que :

$$G = \langle \tilde{\Psi} | H | \tilde{\Psi} \rangle - 2 \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \varepsilon_{IJ} S_{IJ} \quad (1.22)$$

Où  $S_{ij}$  provient de la condition d'ortho normalité :  $S_{ij} = \int \Phi_i \Phi_j . dv = \delta_{ij}$   
 $\varepsilon_{ij}$  sont les multiplicateurs de Lagrange supposés réels On a alors :

$$G = 2 \sum_{i=1}^n H_{ij} + \sum_{i=1}^n \sum_{i=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) - 2 \underbrace{\sum_{i=1}^n \sum_{i=1}^n \varepsilon_{ij} S_{ij}}_{\text{contra-ente}} \quad (1.23)$$

et on obtiendra les points stationnaires de la fonction  $G$ , au premier ordre, en résolvant l'équation :

$$\delta G = 0 \quad (1.24)$$

La variation infinitésimale  $\delta G$  est obtenue en faisant varier d'une quantité infinitésimale chaque orbitale  $\Phi_i$  ce qui revient à remplacer  $\Phi_i$  par  $\Phi_i + S\Phi_i$  et  $\Phi_j$  par  $\Phi_j + S\Phi_i$ . On aura alors :

$$\delta G = 2 \sum_{i=1}^n \delta H_{ij} + \sum_{i=1}^n \sum_{i=1}^n (2\delta J_{ij} - \delta K_{ij}) - 2 \underbrace{\sum_{i=1}^n \sum_{i=1}^n \varepsilon_{ij} \delta S_{ij}}_{\text{contra-ente}} \quad (1.25)$$

Après quelques manipulations mathématiques, il est possible de se ramener à un système d'équations différentielles, les « équations de Hartree-Fock » :

$$\left[ h(1) + \sum_J 2J_J(1) - K_J(1) \right] \Phi_i(1) = \sum_{j=1}^{2n} \varepsilon_{ij} \Phi_{ij}(1) \quad (1.26)$$

$$i = 1, 2, \dots, 2n$$

avec :

$$h(1) = -\frac{1}{2}\nabla(1)^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad (1.27)$$

$$J_j(1) = \int \Phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \Phi_j(2) d\tau_{12} \quad (1.28)$$

$$K_j(1) \Phi_i(1) = \left\{ \int \Phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \Phi_j(2) dr_{12} \right\} \Phi_j \quad (1.29)$$

$h(1)$  est l'opérateur qui prend en compte l'énergie cinétique de l'électron 1 et son énergie potentielle d'interaction avec le noyau A. Les termes J et K ont été définis précédemment.

On constate ici que les opérateurs J et K s'expriment en fonction des solutions de l'équation (1.26). On se trouve donc en présence d'un ensemble de N équations mono électroniques non linéaires qu'il faudra résoudre par un processus itératif : à partir d'un jeu de spin-orbitales  $\Phi_i$  d'essai on calcule l'opérateur

$$\left[ h(1) + \sum_j 2J_j(1) - K_j(1) \right] \quad (1.30)$$

Pour en déduire ensuite un nouveau jeu de fonctions  $\Phi_i$ . Ce processus est nommé auto-cohérent.

Il est possible démontrer qu'il existe une transformation orthogonale des  $\Phi_i$  amenant la matrice des multiplicateurs de Lagrange  $\varepsilon_{ij}$  à sa forme diagonale. En appliquant cette transformation à nos orbitales  $\Phi_i$  on est apparemment conduit à un problème de valeurs propres puis que les équations (1.26) s'écrivent alors sous la forme :

$$F(1) \Phi(1) = \varepsilon_i \Phi_i(1) \quad (1.31)$$

Ici  $\varepsilon_i$  est l'énergie de l'orbitale i et F est l'opérateur mono électronique de Fock donné par :

$$F = h(1) + \sum_j [2J_j(1) - K_j(1)] \quad (1.32)$$

Ce système d'équations ne prend en compte que les orbitales spatiales  $\Phi_i$ . La seule référence au spin est faite lors du remplissage des orbitales où deux électrons seront placés par orbitale spatiale.

Les équations de Hartree-Fock sont un jeu d'équations intégral-différentielles couplées, et ne peuvent être résolues que par une méthode itérative. Le couplage se constate par le fait que les intégrales  $J_{ij}$  et  $K_{ij}$  sont définies en fonction des orbitales  $\Phi_i$  et  $\Phi_j$ , ce qui veut dire que pour déterminer  $F(1)$  dans (1.31) on a besoin de connaître les autres orbitales  $\Phi_i$ .

Ces équations peuvent s'interpréter comme étant des équations de Schrödinger pour des électrons évoluant dans le champ des noyaux et des autres électrons du système, et dont les valeurs propres sont les énergies monoélectroniques  $e_i$  associées aux fonctions propres des spin-orbitales. [35]

## 1.5 L'approximation LCAO

LCAO : Linear combination of atomic orbitals (Combinaison linéaire des orbitales atomiques).

En raison de l'impossibilité de calculer analytiquement la fonction électronique des molécules, la plupart des méthodes quantiques utilisent l'approximation de LCAO. Une fonction d'onde moléculaire  $\Psi_i$  s'écrit en fonction des  $n$  orbitales atomiques (OA)  $\Phi_\nu$  que comporte la molécule : [15]

$$\Psi_i = \sum_{\nu=1}^n C_{\nu i} \Phi_\nu \quad (1.33)$$

Le produit  $C_{\nu i} \Phi_\nu$  présente le pourcentage des orbitales atomiques dans chaque orbitale moléculaire et  $C_{\nu i}$ : Le coefficient correspondant.

La recherche des  $\Psi_i$  se ramène au calcul des coefficients  $C_{\nu i}$  qui minimise l'énergie électronique  $E$ .



# Généralités sur la thermodynamique statistique et ses grandeurs

## Introduction

**L**e nom de thermodynamique statistique se réfère plus précisément à la dynamique des particules (classique ou quantique), elle implique de nombreux domaines de la physique et de la chimie, elle nécessite donc une bonne connaissance de : thermodynamique, mécanique classique, analyse, quantique etc.

La thermodynamique statistique permet de comprendre les propriétés macroscopiques d'un système composé d'un grand nombre de particules à partir de ses éléments microscopiques. Il établit une connexion entre le micro-état et le macro-monde. Dans le micro-état, chaque particule doit être considérée.

Le but de la thermodynamique statistique est d'étudier le comportement des particules qui composent un objet physique par rapport à la taille observée à l'échelle humaine. L'étude du comportement des particules est considérée comme microscopique. Ceci est une étude théorique. Les quantités observées sont dites macroscopiques. Ce sont les résultats des mesures. Il est impossible de calculer à tout moment la position et la vitesse de chaque particule d'un objet physique. Par contre, on peut calculer, par exemple, le nombre de particules dans un volume donné à un instant donné, ou le nombre de particules avec une vitesse donnée : il s'agit donc bien d'une méthode statistique, qui est basée sur la

probabilité. Le père de la thermodynamique statistique est Ludwig Boltzmann (1844 – 1906) : sa formule  $S = k \ln W$  est gravée en épitaphe sur sa tombe dans le cimetière central de Vienne.

## 2.1 Thermodynamique classique

La thermodynamique classique offre une description des propriétés physiques d'un système à l'équilibre, constitué de grand nombre ( $N > 1$ ) de particules, directement en termes de petit nombre de variables macroscopiques (volume  $V$ , température  $T$ , pression  $P$ ,...), sans faire référence à la structure microscopique du système étudié. Elle établit des équations phénoménologiques ( $PV = nRT$ ) pour les gaz parfait,..) qui relient les variables macroscopiques entre elles. Mais dans le cadre de la thermodynamique, le second principe et la notion d'entropie restent encore mystérieux. [17]

### 2.1.1 Les principes fondamentaux de la thermodynamique

#### 2.1.1.1 Principes zéro de la thermodynamique :

Deux corps en équilibre thermique avec un troisième sont en équilibre entre eux. Il permet de définir la notion de température comme caractéristique de cet état d'équilibre commun.

#### 2.1.1.2 Premier principe de la thermodynamique :

Ce pilier de la thermodynamique peut être exprimé comme suit : Pour les systèmes sans mouvement global, il existe une fonction d'état appelée énergie interne (notée  $E$ ), qui comprend le changement lors de la transition entre l'écriture de l'état initial  $i$  et de l'état final  $f$ .

$$\Delta E = E_f - E_i = W + Q \quad (2.1)$$

$W$  et  $Q$  représentent respectivement le travail et la chaleur reçus par le système lors du processus de conversion. Les quantités  $W$  et  $Q$  dépendent des détails de la transformation,

et leur somme ne dépend que de l'état initial et l'état final du système, le concept selon lequel  $E$  est une fonction d'état est fondamental. [40]

### 2.1.1.3 Deuxième principe de la thermodynamique et entropie thermodynamique :

Grâce à la machine à vapeur, on sait quantifier le travail mécanique du gaz qui pousse le piston dans le cylindre sous pression constante ( $\Delta W = P\Delta V$ ), mais cette relation n'a pas encore été convertie en une valeur équivalente, ce qui c'est la chaleur. par la suite Clausius a proposé la relation  $Q = T\Delta S$ .  $S$  est une nouvelle quantité d'état généralisée. Selon le deuxième principe, la chaleur doit toujours passer du chaud au froid, puis le changement d'entropie est affiché sous forme d'amplitude, ce qui transforme l'inégalité en sens de toute transformation irréversible du système thermodynamique.  $\Delta S \geq 0$ . Mais à ce stade, la macro-entropie est encore une abstraction, et sa signification physique est encore un mystère. [43]

### 2.1.1.3 Le troisième principe de la thermodynamique :

Appelé encore le théorème de Nernst, du nom du Prix Nobel qui l'a découvert en 1906, s'énonce de la façon suivante : "L'entropie d'un système quelconque peut toujours être prise égale à zéro à la température du zéro absolu". [22]

## 2.2 Quelques notions de la thermodynamique statistique

### 2.2.1 Repères historiques :

On peut dire que la thermodynamique statistique est apparue au milieu du XIXe siècle, elle vient de l'hypothèse atomique et de la volonté d'expliquer les lois « mystérieuses » de la thermodynamique dans ce cadre. Peu de physiciens au XIXe siècle croyaient à cette hypothèse (contrairement aux chimistes). Clausius, Maxwell et Boltzmann sont parmi les rares physiciens à avoir remporté cette cause. Voici quelques monuments historiques :

- 1738: Daniel Bernoulli (France) publie "Fluid Mechanics", un livre sur la mécanique des fluides dans lequel il explique l'origine de la pression des fluides avec un modèle atomique.

## 2.2. Quelques notions de la physique statistique et ses grandeurs

---

- 1859: J-C Maxwell (Ecosse) découvre la loi de la distribution de la vitesse du gaz.
- 1866: Ludwig Boltzmann (Autriche) reçoit une thèse sur la théorie de la dynamique des gaz.
- 1872: Boltzmann propose une explication statistique de l'irréversibilité et de l'atteinte de l'équilibre, qui suscite de nombreuses critiques, notamment la critique d'Ernst Mach.
- 1900: Max Planck utilise les travaux de Boltzmann pour résoudre le problème du corps noir. Il en a profité pour définir deux constantes ( constante de Boltzmann, et la constante de planck :  $K_b$  et  $h$ ).
- 1905: Travaux d'Einstein (Suisse, prix Nobel en 1921), concernant le mouvement brownien et son origine atomique.
- 1906: Il est sévèrement critiqué pour l'atomisme et la théorie des probabilités des atomes, qui affectent grandement Boltzmann.
- 1908: Deux ans plus tard, Jean Perrin (France) établit la preuve de l'existence des atomes, l'étude du mouvement brownien, en 1908. Il en déduit la valeur de la constante de Boltzmann  
 $K_b = R/N = 1,38 \cdot 10^{-23} J.K^{-1}$ . Perrin recevra le prix Nobel en 1926.
- 1925: Einstein a également appliqué la physique statistique aux fondements de la mécanique quantique. [46]



Fig. 2.1: Tombe de Boltzmann à Vienne

### 2.2.2 Définition :

La thermodynamique statistique est une science qui voyage entre deux mondes : le micro monde (infiniment petit) et le macro-monde (à l'échelle humaine). Son but n'est ni d'étudier la microscopie (comme la physique nucléaire, atomique et subatomique), ni de caractériser le comportement de tels systèmes macroscopiques (comme l'évolution des tâches vers la thermodynamique, la mécanique des solides, les fluides, etc.). L'objectif est de construire des méthodes permettant d'accéder aux propriétés macroscopiques de la matière à partir de sa description microscopique (les propriétés des particules et leurs interactions). Par conséquent, la physique statistique est un outil permettant de traiter un grand nombre de composants. il est associé à une nouvelle constante fondamentale,

La constante de Boltzmann  $K_b = 1,38.10^{-23} J.K^{-1}$  , qui est de l'ordre de l'inverse du nombre d'Avogadro. [24]

La thermodynamique statistique est une théorie microscopique et déductive. La matière est composée de particules (atomes ou molécules), et le système est décrit par un grand nombre de variables liées à ces particules. Le comportement de ces variables est dérivé des lois fondamentales de la physique (mécanique classique ou quantique). [34]

La thermodynamique statistique occupe une place à part parmi les grandes théories fondamentales que sont la mécanique classique, l'électromagnétisme, la théorie de la relativité et la mécanique quantique. Si les objets d'étude de ces dernières sont plus ou moins distincts, toutes ces théories « cadres » présentent la même structure : au cœur de la théorie quelques règles très simples, ou postulats, gouvernant la dynamique élémentaire, comme les lois de Newton, les équations de Maxwell, le principe d'équivalence, ou encore les postulats de la mécanique quantique. La thermodynamique statistique procède d'une logique assez déférente puisqu'elle n'entreprend pas de mieux décrire les lois de la nature à l'échelle élémentaire. En revanche, elle fait appel aux concepts probabilistes pour jeter un pont en le microscopique et le macroscopique. [51]

### 2.2.3 Objectif de la thermodynamique statistique :

La thermodynamique statistique est un des piliers de la physique moderne avec la mécanique quantique et la relativité. Son propos consiste à :

1. Expliquer le comportement macroscopique à partir des propriétés microscopiques, lesquelles sont régies par les lois de la mécanique quantique.

2. Atteindre cet objectif par une approche statistique. Les concepts d'irréversibilité, d'entropie, de température, de pression, de potentiel chimique etc. sont en effet des propriétés émergentes de nature statistique.

3. Donner un sens physique aux mystérieux principes de la thermodynamique.

4. Faire des prévisions quantitatives. Contrairement à la thermodynamique (sans l'expérimentale, la thermodynamique a un pouvoir prédictif essentiellement qualitatif).

La physique statistique a un grand pouvoir prédictif. En prime, la physique statistique utilise des concepts dont la portée dépasse le cadre de la physique :

- Phénomènes collectives
- Phénomènes critiques

- Marche aléatoire et mouvement brownien
- Simulation Monte- Carlo
- Groupe de renormalisation ...etc. [19]

## 2.3 Du microscopique au macroscopique :

Considérons un système isolé et fermé contenant  $N$  molécules avec  $N \geq 1$ . Pour décrire ce système on adopte un point de vue probabiliste pour plusieurs raisons :

1 Il est impossible de résoudre les  $3N$  équations de Newton même avec un supercalculateur. À l'heure actuelle on sait faire de la Dynamique Moléculaire avec un maximum de  $N \geq 10^{11}$  particules.

2. La thermodynamique nous enseigne que les propriétés macroscopiques ne dépendent que d'un petit nombre de variables ( $p, V, T, N, \text{etc.}$ ). Les détails atomiques ont donc peu d'importance.

3. Un système de  $N$  particules est un système désordonné extrêmement sensible aux conditions initiales de sorte qu'il est impossible de prévoir le futur de chaque particule. Cette sensibilité aux conditions initiales associée aux fluctuations extérieures rend le système « amnésique ». [52]

Toutes ces raisons nous poussent à adopter un traitement statistique. [46] Alors, La thermodynamique Statistique permet de passer du microscopique (micro-états) au Macroscopique (macro-états) et permet d'expliquer le passage d'actions élémentaires réversibles à un phénomène macroscopique irréversible. [51]

### 2.3.1 Macro-état :

Un macro-état est l'état d'un système observé à l'échelle macroscopique, et 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 . [42]

Un macro-état est la donnée de grandeurs physiques macroscopiques, qui suffisent à caractériser complètement le système étudié à l'échelle macroscopique.

Pour un système à l'équilibre, un macro-état est caractérisé par un nombre réduit de

variables. Ces variables interviennent toutes dans l'identité thermodynamique, clé de tout raisonnement en thermodynamique, par exemple, dans un système fermé, un fluide homogène peut être décrit par deux variables : on peut choisir son volume  $V$  et sa température  $T$ , alors, sa pression  $P$  sera fonction de  $V$  et  $T$  au travers de l'équation d'états, l'identité thermodynamique sur l'énergie libre  $F$  sera écrite  $dF = -SdT - PdV$ , où  $S$  est l'entropie. [33]

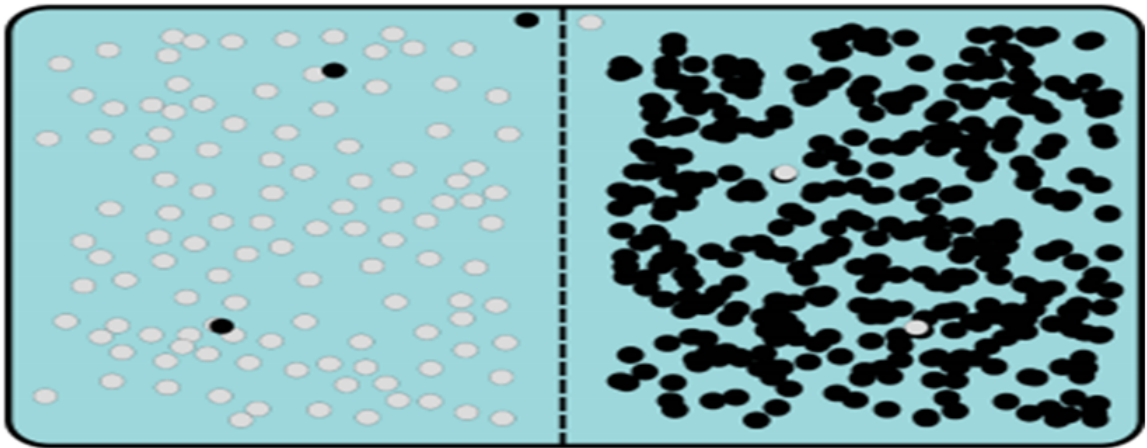


Fig. 2.2: Analogie d'un gaz avec un mélange poivre et sel,

### 2.3.2 Micro-état :

Est la donnée de grandeurs physiques, fournies par la mécanique classique ou quantique et définies à l'échelle microscopique. Un micro-état est un système microscopique de  $N$  particules décrit par :

- $3N$  variables de position
- $3N$  variables d'impulsion
- $3N$  angles d'orientation (jamais utilisées...). [42]



## 2.4 Entropie

La notion d'entropie, introduite tout d'abord en thermodynamique pour quantifier le « deuxième principe », c'est-à-dire l'irréversibilité de l'évolution des systèmes physiques, s'est trouvé émerger à nouveau, sous une forme différente, de l'étude de la transmission de l'information par les moyens de communication de là est ressortie une définition plus générale de l'entropie, largement utilisée dans des domaines aussi différents que la mécanique statistique, la mécanique quantique, les mathématiques, la sociologie, le traitement d'images..etc, dans le langage courant, « augmentation d'entropie » est devenu synonyme de « diminution d'information » ou « désorganisation », ce qui est souvent justifié, mais pas toujours. [32]

### 2.4.1 L'entropie en thermodynamique :

La volonté d'analyser la « puissance du feu » pour produire un moteur thermique, c'est-à-dire une machine capable de fournir un travail mécanique avec la chaleur, a donné naissance à la thermodynamique dans la première moitié du XIXe siècle. Théorie physique, dans laquelle tous les phénomènes liés à la chaleur et leur transformation en travail mécanique sont réduits à un petit nombre de « principes », essentiellement deux.

Le "premier principe de la thermodynamique" affirme l'équivalence fondamentale de la chaleur et du travail.

Le "second principe de la thermodynamique" est beaucoup plus subtil. Il constate que la chaleur et le travail, bien qu'équivalents dans le bilan énergétique d'une transformation, se comportent de façon dissymétrique, de sorte que certains processus qui seraient permis du point de vue énergétique ne se produisent pas en réalité. [21]

### 2.4.2 L'entropie statistique :

Maintenant, nous allons clarifier le concept d'entropie pour la troisième fois afin de mesurer le manque d'information sur l'état du système, auto-introduction dans l'approche probabiliste, l'analyse d'évolution temporelle (approche « mécanique ») est remplacée par des données de probabilité d'occupation pour différents états possibles. Le concept d'entro-

pie jouera un rôle central absolu pour répondre aux questions suivantes : sachant comment décrire les degrés de liberté microscopiques du système, quels principes peuvent nous permettre de déduire la probabilité d'occuper le micro-état ? [50]

### 2.4.3 Entropie de Boltzmann :

Le XIXe siècle a également vu la montée de l'hypothèse atomique : selon l'hypothèse atomique, tous les objets sont composés d'atomes. Lavoisier a initié le développement de la chimie quantitative, il a donc réintroduit et confirmé cette idée car elle remonte à l'époque grecque antique. D'autre part, la thermodynamique ne nécessite pas de réalité sous-jacente nous l'appelons micro pour analyser avec succès les propriétés des objets à l'échelle macro actuelle. Cependant, en 1872, Ludwig Boltzmann (1844-1906) proposa une nouvelle théorie, qui s'appelait la mécanique statistique : il proposait un début microscopique (atomique) Infer la théorie des lois microscopiques de la thermodynamique, exprimée de manière surprenante avec la fameuse formule de Boltzmann  $S = k \ln W$ , son explication est : [14]

Dans un certain état, le système thermodynamique est préparé à une échelle macroscopique avec son entropie étant  $S$ . Au niveau micro, il existe un grand nombre de configurations, et ces configurations sont susceptibles d'atteindre cet état macro, par exemple en inhalant un litre de gaz, dans des circonstances normales, il contient environ 30 billions de molécules, dans ce volume de 1 litre, comment elles sont disposées, partager une certaine énergie macroscopique est en effet étonnant. Boltzmann a souligné que  $W$  est le nombre équivalent d'états microscopiques d'un point de vue macroscopique. Selon lui, l'entropie thermodynamique  $S$  de l'état macroscopique considéré est proportionnelle au logarithme de  $W$ , c'est le facteur d'échelle  $k$ , appelé constante de Boltzmann, qui est  $K_b = 1,38 \cdot 10^{-23} J.K^{-1}$  (Joule / En Kelvin) nous pouvons insister sur le fait que  $W$  est son énorme logarithme multiplié par  $k$ . L'entropie de quelques joules / Kelvin doit être donnée, donc le logarithme de  $W$  est approximativement le nombre d'Avogadro  $N_a = 6,023 \cdot 10^{23}$ . [49]

$$S(P) = -K_b \sum_{l=0}^W P_l \ln P_l \quad (2.2)$$

#### 2.4.4 Propriétés de l'entropie statistique :

L'entropie statistique doit satisfaire les propriétés suivantes :

Positivité : l'entropie est toujours positive.

Additivité : l'entropie totale d'un système composé de deux sous-systèmes A et B indépendants est la somme des entropies des deux sous-systèmes. [40]

$$S_{total} = S_a + S_b \quad (2.3)$$

Minimum : l'entropie d'un micro-état est minimum i.e. lorsqu'il ne nous manque aucune information pour spécifier l'état microscopique

$$S_{mim} = S_{microetat} = 0 \quad (2.4)$$

Maximum : le cas où nous avons le moins d'informations sur l'occupation des  $W$  micro-états est lorsque ceci sont équiprobables, dans ce cas  $P_i = \frac{1}{W}$  quelque soit (i), et l'entropie devient

$$S_{max} = K_b \ln W \quad (2.5)$$

Ce principe d'entropie maximale peut être utilisé pour déterminer la loi de probabilité  $P$  ou loi de distribution des états microscopiques d'un système à l'équilibre thermodynamique. Une fois  $P$  connue, il sera possible de calculer la valeur moyenne  $\langle A \rangle$  d'une observable  $A$  par la formule usuelle :

$$\langle A \rangle = \sum_{i=1}^W P_i A_i \quad (2.6)$$

Une situation fréquente, dite canonique, est celle où un système constitué de  $N$  particules comprises dans un volume  $V$  peut échanger de l'énergie avec l'extérieur. C'est le cas, par exemple, lorsque le système est en relation avec un thermostat qui impose une température  $T$ , l'énergie du système n'est plus connue de façon absolue, mais fluctue autour d'une valeur moyenne fixée par les conditions expérimentales. [43]

#### 2.4. Entropie : généralités sur la thermodynamique statistique et ses grandeurs

---

$$\langle E \rangle = \sum_{i=1}^W P_i E_i = cte \quad (2.7)$$

Soit de nouveau  $P$  la probabilité d'occuper le micro-état  $\emptyset_i$  à l'équilibre, l'entropie d'information

$$S = -K_b \sum_{i=1}^W P_i \ln P_i \quad (2.8)$$

doit être maximale, nous devons tenir compte des deux relations de contrainte qui nous sont imposées par la situation canonique, d'une part la condition de normalisation,

$$\sum_{i=1}^W P_i = 1 \quad (2.9)$$

et d'autre part, puisque l'énergie moyenne du système est fixée,

$$L(P_i) = S + \lambda_0 \left( \sum_{i=1}^W P_i - 1 \right) + \lambda_1 \left( \sum_{i=1}^W P_i E_i - \langle E \rangle \right) \quad (2.10)$$

Où  $\lambda_0$  et  $\lambda_1$  sont les multiplicateurs de Lagrange (associés aux deux relations de contraintes définies précédemment) se traduit par :

$$\forall_i, \frac{\partial L}{\partial P_i} = 0 \quad (2.11)$$

$$\frac{\partial (-K_b P_i \ln P_i + \lambda_0 (P_i - 1) + \lambda_1 (P_i E_i - \langle E \rangle))}{\partial P_i} = 0 \quad (2.12)$$

La solution de cette équation est la distribution canonique appelée aussi distribution de Maxwell-Boltzmann (MB) elle s'écrit comme suit

$$P_i = \frac{1}{Z} \exp(-\beta E_i) \quad (2.13)$$

Où  $Z$  est le facteur de normalisation, appelé fonction de partition, il est donné par la relation :

$$Z = \sum_{i=1}^W \exp(-\beta E_i) \quad (2.14)$$

et  $\beta$  est identifié à l'inverse de la température

$$\beta = \frac{1}{K_b T} \quad (2.15)$$

## 2.5 La fonction de partition et les fonctions thermodynamique :

La fonction de partition  $Z$  est une fonction de  $T$ ,  $V$  et  $N$  en effet, chaque énergie  $E$ , donnée par la mécanique quantique, est naturellement une fonction de volume  $V$  et du nombre  $N$  de particules du système qui entrent comme paramètres dans la résolution de l'équation de Schrödinger. Chaque terme de la somme qui constitue  $Z$  fait de plus intervenir le paramètre  $\beta = \frac{1}{K_b T}$  à  $Z$ , il est donc fonction de la température  $T$  imposée par le thermostat.

On notera que le paramètre  $\beta$  intervient plus naturellement que la température  $T$  dans l'expression de la fonction de partition, de fait, si la définition de  $T$  est historique, il serait plus naturel ici de choisir  $\beta$  comme échelle de température, ainsi on comprend mieux par exemple que le « zéro absolu qui correspond à  $\beta = x$  soit une limite que l'on ne peut atteindre. Ceci explique également qu'on parle de température finie » pour une température non nulle. [24]

### 2.5.1 Equilibre thermodynamique :

La description de l'état d'équilibre repose sur le calcul des fonctions d'état qui conduisent aux équations d'état, que l'on doit chercher une fonction d'état exprimée à l'aide de ses variables naturelles pour accéder à l'ensemble de l'information sur l'état d'équilibre.

- **2.5.1.1 Energie libre F :**

Appelée aussi "énergie libre de Helmholtz" est une fonction d'état extensive dont la variation permet d'obtenir le travail utile susceptible d'être fourni par un système thermodynamique fermé, à température constante. Elle correspond à l'énergie libre de Helmholtz des anglo-saxons. [39]

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, l'orsque l'énergie peut fluctuer, nous avons vu que l'énergie interne doit être identifiée à la valeur moyenne de l'énergie E du système, qui s'écrit : [26]

$$U = \sum P_i E_i \quad (2.16)$$

$$S = -K_b \sum P_i \ln P_i \quad (2.17)$$

$$F = U - TS = \sum P_i E_i + K_b T \sum P_i \ln P_i \quad (2.18)$$

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

$$\ln P_i = -\beta E_i - \ln Z \quad (2.19)$$

$$F = U - TS = \sum P_i E_i + K_b T \sum P_i (-\beta E_i - \ln Z) = -K_b T \ln Z \sum P_i \quad (2.20)$$

soit :

$$F = -K_b T \ln Z \quad (2.21)$$

Ainsi, une fois calculée Z, on peut en déduire F(T, V, N) grâce à l'expression ci-dessus. On connaît alors toute l'information sur l'état d'équilibre macroscopique du système. On

dit que  $Z(T, V, N)$  est une fonction génératrice.

### 2.5.1.2 Energie interne U :

Energie contenue dans les degrés de liberté d'un système thermodynamique (hormis l'énergie cinétique d'ensemble) : pour un ensemble de particules (atomes, molécules), c'est la somme des énergies de vibration, de translation, de rotation et d'interaction. [22] Pour le calcul de U en fonction de Z, on peut utiliser la relation

$$\langle E \rangle = U = \sum P_i E_i \quad (2.22)$$

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

$$P_i = \frac{1}{Z} \exp(-\beta E_i) \quad (2.23)$$

dans l'expression de U :

$$U = \sum \frac{E_i}{Z} \exp(-\beta E_i) \quad (2.24)$$

et notons que :

$$\exp(-\beta E_i) E_i = -\frac{\partial \sum \exp(-\beta E_i)}{\partial \beta} \quad (2.25)$$

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

$$U = -\frac{1}{Z} \left( \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)_{v,n} = - \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_{v,n} \quad (2.26)$$

Ainsi, U se déduit directement de Z ou plus précisément de  $\ln Z$ , grandeur extensive. D'autre part, c'est  $\beta$  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.

### 2.5.1.3 Entropie S :

Il est clair que l'on peut procéder de même pour obtenir d'autres variables ou fonctions d'état en fonction de T, V et N. Ainsi :

$$S = \frac{U - F}{T} = K_b \ln Z - \frac{1}{T} \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_{v,n} = K_b \beta \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_{v,n} \quad (2.27)$$

### 2.5.1.4 Capacité calorifique :

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. [22]

$$C_v = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_{v,n} = \frac{\partial}{\partial T} \left[ -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right] = \beta^2 \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} \quad (2.28)$$

On obtient alors ces différentes grandeurs d'état comme fonction de  $\beta$  (ou T), V et N variables fixées si le système est en équilibre thermodynamique avec un thermostat. [31]



# Calculs statistiques des propriétés thermodynamique des molécules d'hydrogène et monoxyde de carbone

## Introduction

L'étude de la thermodynamique statistique en général et de la mécanique statistique quantique en particulier a permis au fil des années de prédire et d'interpréter différentes propriétés thermodynamiques de divers systèmes [30]. Celles-ci ont contribué à la compréhension des équations d'onde à la fois relativistes et non relativistes, qui contiennent une grande partie de l'information sur un système donné. [23]

Le système quantique unidimensionnel qu'est le potentiel de Morse est un modèle réaliste pour l'étude des vibrations des atomes dans une molécule diatomique. Il est bien connu que la détermination des niveaux d'énergie vibratoire exacts joue un rôle clé dans l'obtention de la fonction de partition d'un système donné, et le calcul des niveaux d'énergie analytiques n'est possible que dans quelques cas simples tels que l'atome d'hydrogène et l'oscillateur harmonique, en raison de la forme compliquée de plusieurs potentiels, le calcul des niveaux d'énergie analytiques semblent être une tâche non triviale qui nécessite un effort théorique considérable. [17]

Les propriétés thermodynamiques des systèmes moléculaires tels que l'énergie libre,

la chaleur spécifique et l'énergie interne est l'un des principaux défis de la chimie, de la physique et de l'ingénierie. [34]

Une façon de prédire les fonctions thermodynamiques théoriques des substances diatomiques est la détermination de la fonction de partition. Pour obtenir la fonction de partition d'un système, il faut connaître l'interaction potentielle entre les molécules. Récemment, une relation analytique des fonctions de partition vibrationnelle a été obtenue pour plusieurs interactions potentielles telles que le potentiel de Tietz, les modèles de Rosen-Morse et de Manning-Rosen. [28]

### 3.1 Solution de l'équation de Schrödinger unidimensionnelle avec le potentiel de Morse via la transformée de Laplace :

L'équation de Schrödinger unidimensionnelle stationnaire est donnée par la relation suivante : [18]

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \Psi(x) = E\Psi(x) \quad (3.1)$$

dans le potentiel de Morse

$$V(x) = D_e (e^{-2ax} - e^{-ax}) \quad (3.2)$$

l'équation (3.1) devient

$$\left[ \frac{d^2}{dx^2} - \frac{2\mu D_e}{\hbar^2} e^{-2ax} - \frac{4\mu D_e}{\hbar^2} e^{-ax} + \frac{2\mu E}{\hbar^2} \right] \Psi(x) = 0 \quad (3.3)$$

posant :

$$y = ke^{-\alpha x}; k = 2\frac{\sqrt{2\mu D_e}}{\hbar\alpha}; \beta^2 = -\frac{2\mu E}{\hbar^2} \quad (3.4)$$

et on a

3.1. Solution de l'équation de Schrödinger unidimensionnelle avec le potentiel de Morse via la calcul différentiel et les propriétés thermodynamique des molécules d'hydrogène et monoxyde de carbone

$$\frac{d}{dx} = \frac{dy}{dx} \frac{d}{dy} \quad (3.5)$$

$$\frac{dy}{dx} = -ake^{-ax}$$

donc

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} &= -ake^{-ax} \frac{d}{dy} \\ &= -ay \frac{d}{dy} \end{aligned} \quad (3.6)$$

Nous déduisons :

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{dx^2} &= a^2 \left( y \frac{d}{dy} \right) \left( y \frac{d}{dy} \right) \\ &= a^2 y \left[ y \frac{d}{dy} \frac{d}{dy} + \frac{d}{dy} (y) \frac{d}{dy} \right] \\ &= a^2 y \left[ y \frac{d^2}{dy^2} + \frac{dy}{dy} \frac{d}{dy} \right] \\ \frac{d^2}{dx^2} &= a^2 y^2 \frac{d^2}{dy^2} + a^2 y \frac{d}{dy} \end{aligned} \quad (3.7)$$

:introduisons (3.3)(3.4)et (3.5) , dans (3.2) nous obtenons.

$$\left[ a^2 y^2 \frac{d^2}{dy^2} + a^2 y \frac{d}{dy} - \frac{a^2}{4} y^2 + \frac{a^2 k}{2} y - \beta^2 \right] \Psi(y) = 0$$

Prenons  $a^2 = 1$ cette équation devient comme suit :

$$\left[ y^2 \frac{d^2}{dy^2} + y \frac{d}{dy} - \frac{1}{4} y^2 + \frac{k}{2} y - \beta^2 \right] \Psi(y) = 0 \quad (3.8)$$

la résolution de cette equation par la transformée de Laplace

$$\zeta [F] (s) = \int_0^{\infty} dt e^{-st} F (t) \quad (3.9)$$

détermine le spectre d'énergie à l'état lié comme suit

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2\mu} \left[ n + \frac{1}{2} - \frac{\sqrt{2\mu D_e}}{a\hbar} \right]^2 ; n = 1, 2, 3, \dots, n_{max} \quad (3.10)$$

avec  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$  et h la constante de planck,  $\mu$  la masse réduite de la molécule, n est le nombre quantique de vibration, et  $n_{max}$  est le nombre maximum des niveaux d'énergie peut être déterminée en mettant  $\frac{dE_n}{dn} = 0$ , soit

$$n_{max} = \frac{\sqrt{2\mu D_e}}{a\hbar} - \frac{1}{2} \quad (3.11)$$

### 3.2 Fonction de partition vibrationnelle :

la contribution totale de l'état lié à la fonction de partition vibrationnelle d'une molécule diatomique à la température T est obtenue par sommation directe sur tous les niveaux d'énergie vibratoire possibles disponibles du système

$$Z = \sum_{n=0}^{n_{max}} e^{-\beta(E_n - E_0)} \quad (3.12)$$

Avec  $\beta = \frac{1}{k_b T}$ ,  $k_b$  est la constante de Boltzmann, et T la température. Pour obtenir la fonction de partition vibratoire de potentiel de Morse nous inserons l'énergie vibratoire de l'expresson (3.8) dans (3.10) comme suit :

$$Z = \sum_{n=0}^{n_{max}} e^{-\beta \left( \frac{\hbar^2}{2\mu} \left( n + \frac{1}{2} - \frac{\sqrt{2\mu D_e}}{a\hbar} \right)^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \left( \frac{1}{2} - \frac{\sqrt{2\mu D_e}}{a\hbar} \right)^2 \right)} \quad (3.13)$$

Pour calculer la somme dans la fonction de partition, nous appelons la formule d'Euler-Maclaurin, selon cette approche, la somme infinie se transforme en intégrale comme suit

$$\sum_{n=0}^{\infty} f(x) = \frac{1}{2}f(0) + \int_0^{\infty} f(x)dx - \sum_{p=1}^{\infty} \frac{B_{2p}}{(2p)!} f^{(2p-1)}(0) - \int_0^{\infty} \frac{b_k(1-2p)}{2p!} f^{(2p)} dx, \quad (3.14)$$

avec

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

est le terme résidu tend vers zéro pour certaines valeurs de p, et  $B_{2p}$  sont les nombres de bernoulli, qu'en peut cité quelque nombres :

$$B_0 = 1; B_1 = -\frac{1}{2}; B_2 = \frac{1}{6}; B_4 = -\frac{1}{30}; B_6 = \frac{1}{42}; B_8 = -\frac{1}{30}; B_{10} = \frac{5}{66} \dots etc.$$

et  $f^{(2p-1)}$  est la dérivé d'ordre  $(2p - 1)$ . Dans le terme de résidu le  $b_k$  sont les polynômes de Bernoulli.

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  $C_v$  donnés dans le chapitre precedent (48.2).

dans ce travail en a essayé de tester l'influence des termes de bernoulli sur le calcul de la fonction de partition et par la suite sur les propriétés thermodynamiques des molécules diatomiques. [25]

### 3.3 Applications aux molécules diatomiques :

Dans cette partie, on a essayé de calculer la fonction de partition ainsi que les fonctions thermodynamiques des molécules diatomiques telle que la molécule  $H_2$  et la molécule CO, pour plusieurs valeurs de nombres de Bernoulli, les calculs sont accédés de la manière suivante :

#### 3.3.1 Cas d'ordre p=2

En se limitant dans les calculs des nombres de Bernoulli à l'ordre p=2, la fonction de partition aura la forme :

$$Z = \sum_{n=0}^{n_{max}} e^{-\beta(E_n - E_0)} = \frac{1}{2} + \int_0^{n_{max}} f(n) dn - \sum_{p=1}^{\infty} \frac{B_{2p}}{(2p)!} f^{(2p-1)}(0), \quad (3.15)$$

où  $f(n) = e^{-\beta(E_n - E_0)}$

$$Z = \sum_{n=0}^{n_{max}} e^{-\beta(E_n - E_0)} = \frac{1}{2} + \int_0^{n_{max}} e^{-\beta(E_n - E_0)} dn - \left( \frac{B_2}{2!} f^{(1)}(0) + \frac{B_4}{4!} f^{(3)}(0) \right) \quad (3.16)$$

Calculons la partie intégrale dans cette équation, nous obtenons la fonction de partition vibrationnelle pour les molécules diatomiques représentées par le modèle de potentiel de Morse de la manière suivante :

$$Z = \frac{1}{2} + \frac{\beta A \hbar}{12\mu} + \frac{1}{720} \left( \frac{3\beta^2 A \hbar^2}{\mu^2} + \frac{3\beta^3 A \hbar^3}{\mu^3} \right) + e^{\frac{\beta B^2 \hbar}{8a^2 \mu}} \sqrt{\frac{\mu}{2\beta \hbar}} \left( -Erfi \left[ \sqrt{\frac{\beta \hbar}{2\mu}} \frac{B}{2a} \right] + Erfi \left[ \sqrt{\frac{\beta \hbar}{2\mu}} \left( \frac{B - 2a[A]}{2a} \right) \right] \right) \quad (3.17)$$

où  $\xi = \sqrt{\frac{2\mu D_e}{\hbar^2}}$ ,  $A = \frac{1}{2} - \frac{\xi}{a}$  et  $B = (a - 2\xi)$ , la fonction d'erreur imaginaire, notée Erfi, est définie comme : [25]

$$Erfi(x) = -iErf(ix) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{t^2} dt \quad (3.18)$$

Une fois que nous avons trouvé la fonction de partition  $Z$ , les fonctions thermodynamiques sont déterminés de la manière suivante :

### - 3.3.1.1 L'énergie libre F:

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

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

Si l'expression analytique de Z est remplacée dans F, une expression analytique de F est obtenue :

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln \left\{ \frac{1}{2} + \frac{\beta A \hbar}{12\mu} + \frac{1}{720} \left( \frac{3\beta^2 A \hbar^2}{\mu^2} + \frac{3\beta^3 A \hbar^3}{\mu^3} \right) \right\} \\ - \frac{1}{\beta} \ln \left\{ e^{\frac{\beta B^2 \hbar}{8a^2 \mu}} \sqrt{\frac{\mu}{2\beta \hbar}} \left( -\text{Erf} \left[ \sqrt{\frac{\beta \hbar}{2\mu}} \frac{B}{2a} \right] + \text{Erf} \left[ \sqrt{\frac{\beta \hbar}{2\mu}} \left( \frac{B - 2a[A]}{2a} \right) \right] \right) \right\} \quad (3.19)$$

### 3.3.1.2 L'énergie interne U :-

L'énergie interne a été obtenue précédemment (dans le chapitre 2) par dérivation de  $\ln Z$  comme suit :

$$U = -\frac{d}{d\beta} \ln Z = -\frac{1}{Z} \frac{dZ}{d\beta} \quad (3.20)$$

remplaçons la fonction Z par l'expression (3.15), nous obtenons l'énergie interne sous la forme :

$$U = -\frac{d}{d\beta} \left\{ \frac{1}{2} + \frac{\beta A \hbar}{12\mu} + \frac{1}{720} \left( \frac{3\beta^2 A \hbar^2}{\mu^2} + \frac{3\beta^3 A \hbar^3}{\mu^3} \right) \right\} \\ - \frac{1}{\beta} \ln \left\{ e^{\frac{\beta B^2 \hbar}{8a^2 \mu}} \sqrt{\frac{\mu}{2\beta \hbar}} \left( -\text{Erf} \left[ \sqrt{\frac{\beta \hbar}{2\mu}} \frac{B}{2a} \right] + \text{Erf} \left[ \sqrt{\frac{\beta \hbar}{2\mu}} \left( \frac{B - 2a[A]}{2a} \right) \right] \right) \right\} \quad (3.21)$$

### 3.3.1.3 L'entropie S :

Cette fonction en fonction de Z est :

$$S = \ln Z - \beta \frac{d \ln Z}{d\beta} \quad (3.22)$$

on introduisant l'expression Z, nous obtenons :

$$\begin{aligned}
 S = & \ln \left\{ \frac{1}{2} + \frac{\beta A \hbar}{12\mu} + \frac{1}{720} \left( \frac{3\beta^2 A \hbar^2}{\mu^2} - \frac{\beta^3 A^3 \hbar^3}{\mu^3} \right) \right. \\
 & + e^{\frac{(\beta B^2 \hbar)}{8\alpha^2 \mu}} \sqrt{\frac{\Pi \mu}{2\beta \hbar}} \left( -Erf \left[ \sqrt{\frac{\beta \hbar}{2\mu}} \frac{B}{2\alpha} \right] + Erf \left[ \sqrt{\frac{\beta \hbar}{2\mu}} \left( \frac{B - 2\alpha IntegerPart[A]}{2\alpha} \right) \right] \right) \left. \right\} \\
 & - \beta \frac{d}{d\beta} \left\{ \ln \left\{ \frac{1}{2} + \frac{\beta A \hbar}{12\mu} + \frac{1}{720} \left( \frac{3\beta^2 A \hbar^2}{\mu^2} - \frac{\beta^3 A^3 \hbar^3}{\mu^3} \right) \right. \right. \\
 & \left. \left. + e^{\frac{(\beta B^2 \hbar)}{8\alpha^2 \mu}} \sqrt{\frac{\Pi \mu}{2\beta \hbar}} \left( -Erf \left[ \sqrt{\frac{\beta \hbar}{2\mu}} \frac{B}{2\alpha} \right] + Erf \left[ \sqrt{\frac{\beta \hbar}{2\mu}} \left( \frac{B - 2\alpha IntegerPart[A]}{2\alpha} \right) \right] \right) \right\} \right\}
 \end{aligned} \quad (3.23)$$

### 3.3.1.4 Chaluer spécifique à volume constante :

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

avec l'expression de Z on aura :

$$\begin{aligned}
 C_v = & \beta^2 \frac{d^2}{d\beta^2} \ln \left\{ \frac{1}{2} + \frac{\beta A \hbar}{12\mu} + \frac{1}{720} \left( \frac{3\beta^2 A \hbar^2}{\mu^2} + \frac{3\beta^3 A \hbar^3}{\mu^3} \right) \right\} + \\
 & \frac{1}{\beta} \ln \left\{ e^{\frac{\beta B^2 \hbar}{8\alpha^2 \mu}} \sqrt{\frac{\Pi \mu}{2\beta \hbar}} \left( -Erf \left[ \sqrt{\frac{\beta \hbar}{2\mu}} \frac{B}{2\alpha} \right] + Erf \left[ \sqrt{\frac{\beta \hbar}{2\mu}} \left( \frac{B - 2\alpha[A]}{2\alpha} \right) \right] \right) \right\}
 \end{aligned} \quad (3.24)$$

Ces quantités sont représentées par rapport à l'inverse de la température  $\beta = \frac{1}{k_B T}$ , pour les systèmes diatomiques suivantes H<sub>2</sub> et CO, dont les paramètres spectroscopiques utilisés dans cette étude sont regroupés dans le tableau. [38]

Tab. 3.1: Paramètres spectroscopiques des molécules sélectionnées utilisées dans le présent calcul

molécule	$\mu$ (uma)	D(ev)	a(A <sup>-1</sup> )	r <sub>e</sub> (Å)
H <sub>2</sub>	0.503901	4.7446	1.440558	0.7416
CO	6.8606719	11.2256	2.59441	1.1283

Les différentes courbes de la fonction de partition, ainsi que les différentes propriétés thermodynamiques sont données par la figure (1) et figure (2)



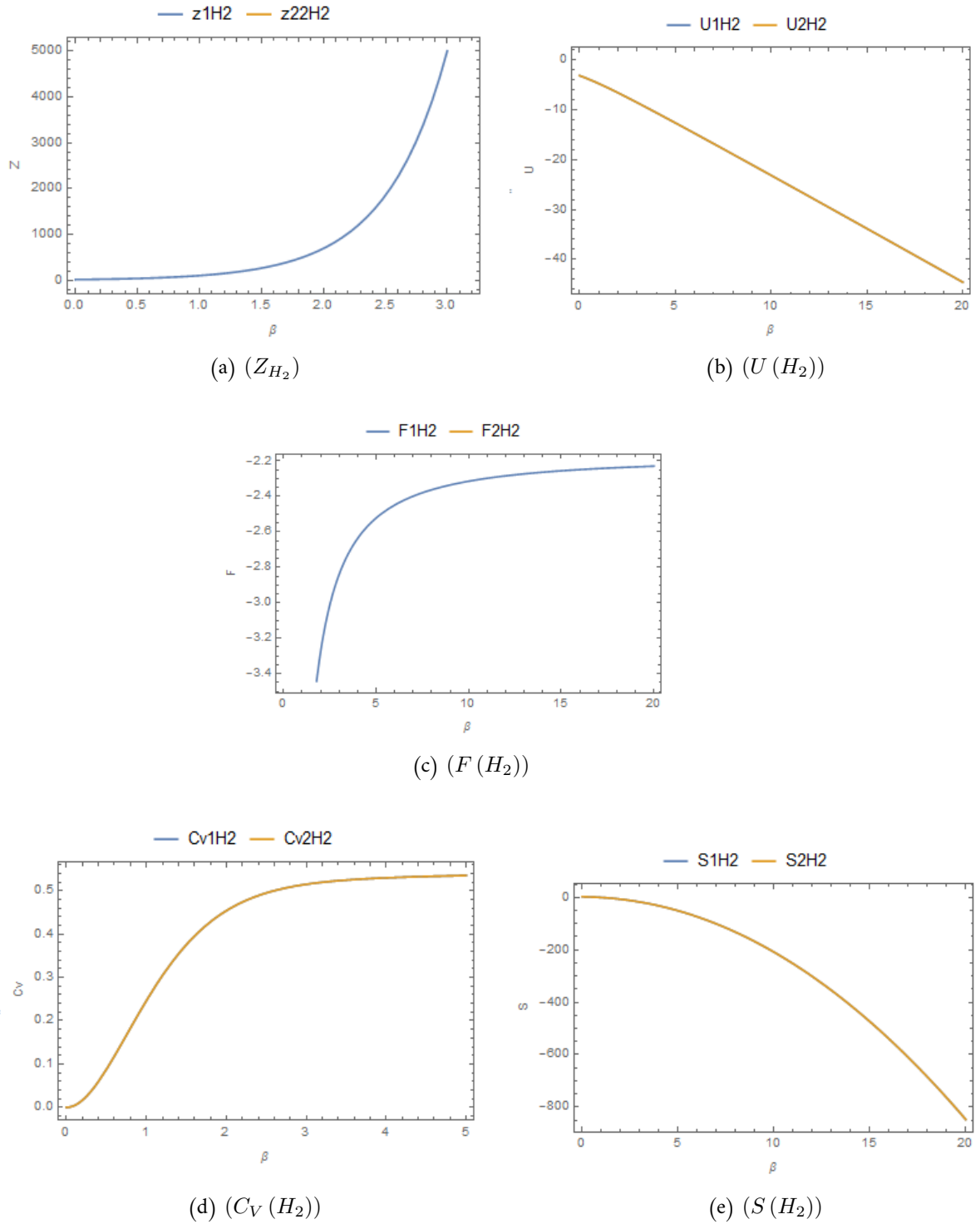


Fig. 3.1: Fonction de partition  $Z$ , et les fonctions thermodynamiques  $F, U, S, C_v$  de la molécule  $H_2$  pour  $p=2$  dans le cas classique

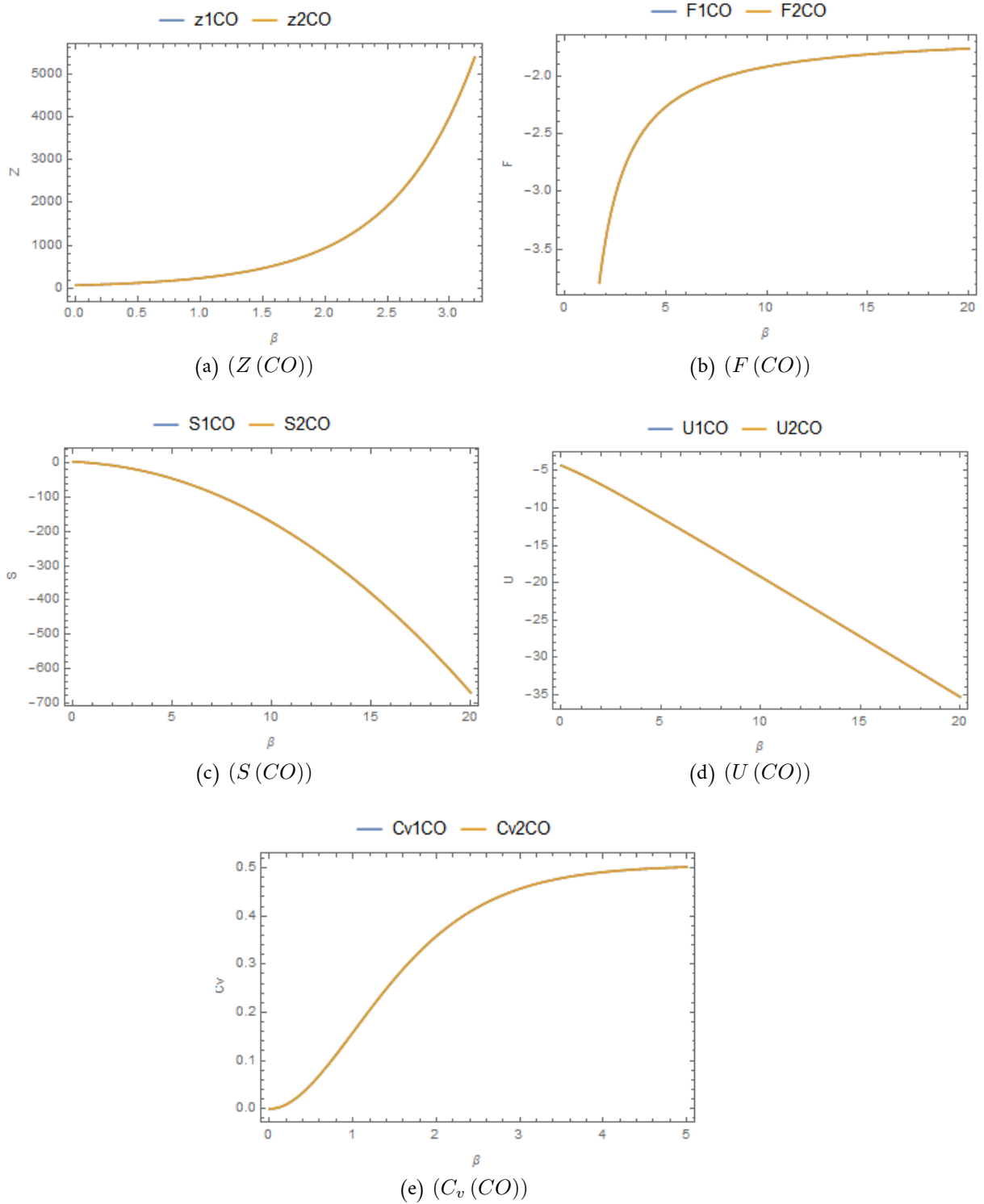


Fig. 3.2: Fonction de partition  $Z$ , et les fonctions thermodynamiques  $F, U, S, C_v$  de la molécule  $CO$  pour  $p=2$  dans le cas classique

### 3.3.2 Cas d'ordre supérieure à 2 :

dans cette partie on a étalé les calculs de la fonction de partition en utilisant la formule d'Euler Maclaurin en ce limitant à des ordres des nombres de Bernoulli supérieurs à 2:

#### 3.3.2.1 Ordre p=5

la formule d'Euler Maclaurin est donnée par

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{\infty} f(n) &= \frac{1}{2}f(0) + \int_0^{\infty} f(n) dn - \frac{1}{2}B_2f^{(1)}(0) - \frac{1}{4!}B_4f^{(3)}(0) \\ &\quad - \frac{1}{6!}B_6f^{(5)}(0) - \frac{1}{8!}B_8f^{(7)}(0) - \frac{1}{10!}B_{10}f^{(9)}(0) \end{aligned} \quad (3.25)$$

d'où la fonction Z aura la forme :

$$\begin{aligned} Z = \sum_{n=0}^{n_{max}} e^{-\beta(E_n - E_0)} &= \frac{1}{2} + f(0) + \int_0^{n_{max}} e^{-\beta(E_n - E_0)} dn - \frac{1}{2}B_2f^{(1)}(0) - \frac{1}{4!}B_4f^{(3)}(0) \\ &\quad - \frac{1}{6!}B_6f^{(5)}(0) - \frac{1}{8!}B_8f^{(7)}(0) - \frac{1}{10!}B_{10}f^{(9)}(0) \end{aligned} \quad (3.26)$$

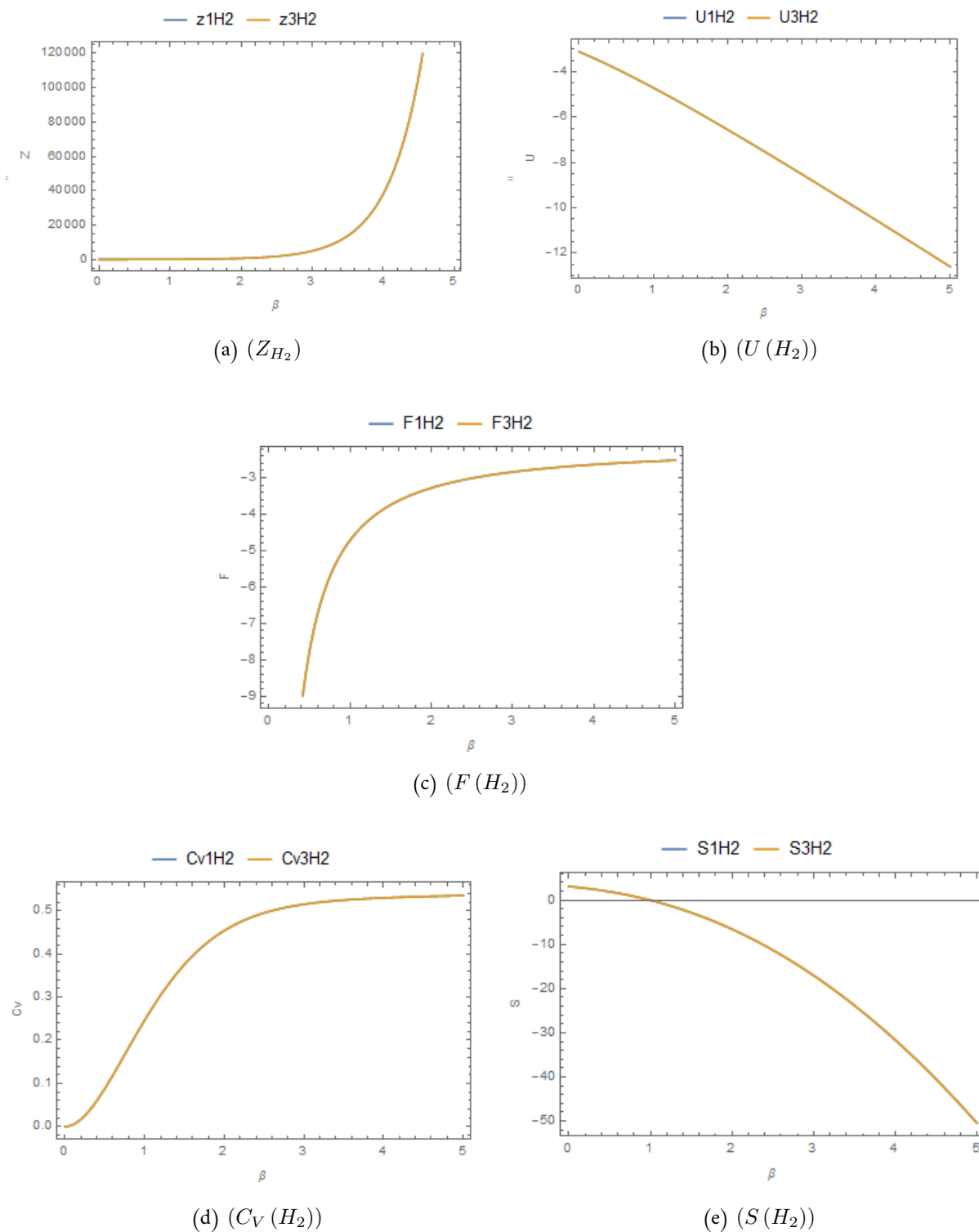


Fig. 3.3: Fonction de partition  $Z$ , et les fonctions thermodynamiques  $F, U, S, C_v$  de la molécule  $H_2$  pour  $p= 5$  dans le cas classique

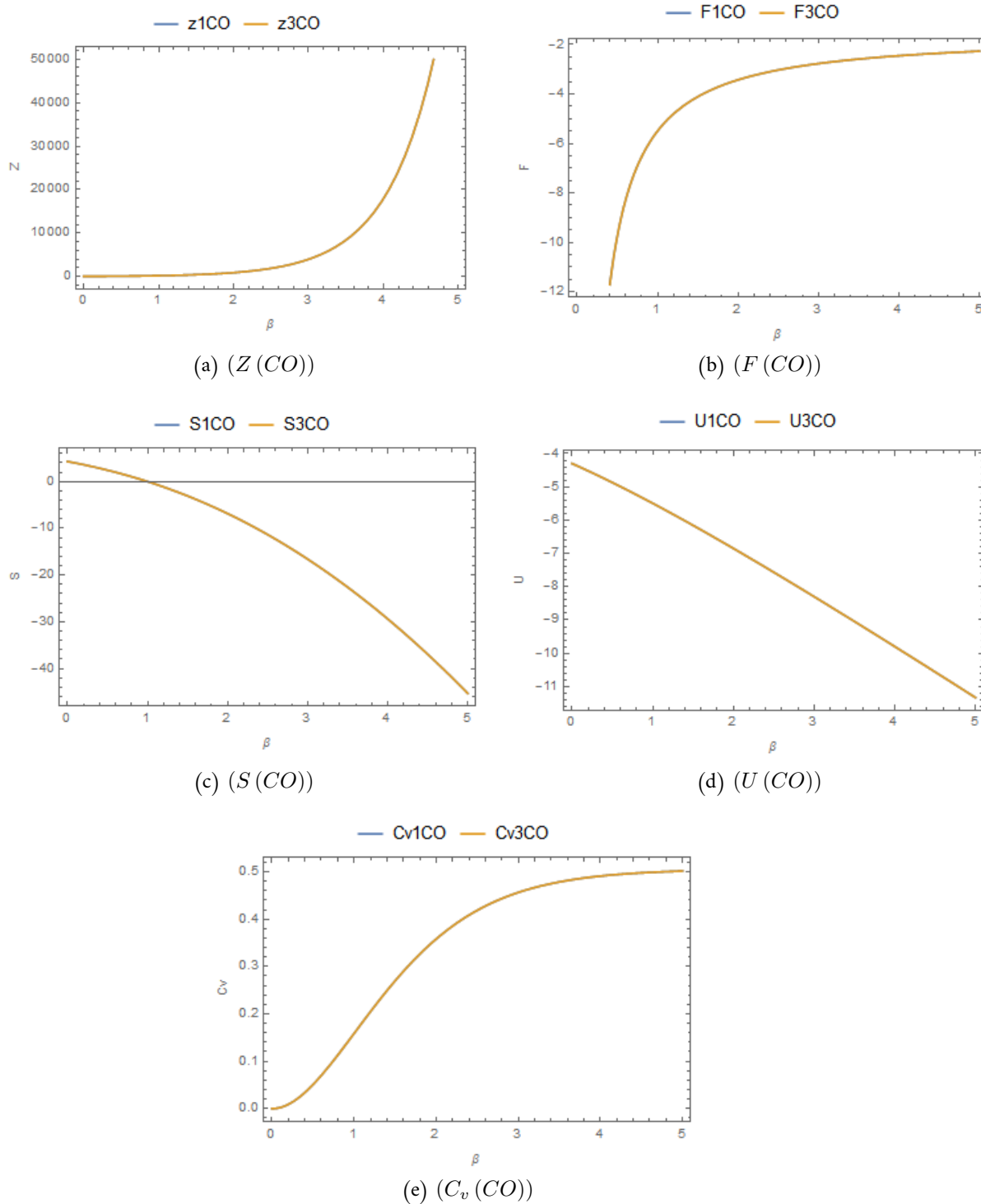


Fig. 3.4: Fonction de partition  $Z$ , et les fonctions thermodynamiques  $F, U, S, C_v$  de la molécule CO pour  $p= 5$  dans le cas classique

### 3.3.2.2 Ordre p=15

La formule d'Euler Maclaurin prend la forme :

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{\infty} f(n) = & \frac{1}{2}f(0) + \int_0^n f(n) dn - \frac{1}{2}B_2f^{(1)}(0) - \frac{1}{4!}B_4f^{(3)}(0) - \frac{1}{6!}B_6f^{(5)}(0) - \frac{1}{8!}B_8f^{(7)}(0) - \\ & \frac{1}{10!}B_{10}f^{(9)}(0) - \frac{1}{12!}B_{12}f^{(11)}(0) - \frac{1}{14!}B_{14}f^{(13)}(0) - \frac{1}{16!}B_{16}f^{(15)}(0) - \\ & \frac{1}{18!}B_{18}f^{(17)}(0) - \frac{1}{20!}B_{20}f^{(19)}(0) - \frac{1}{22!}B_{22}f^{(21)}(0) - \\ & \frac{1}{24!}B_{24}f^{(23)}(0) - \frac{1}{26!}B_{26}f^{(25)}(0) - \frac{1}{28!}B_{28}f^{(27)}(0) - \frac{1}{30!}B_{30}f^{(29)}(0) \end{aligned} \quad (3.27)$$

et la fonction de partition déduite :

$$\begin{aligned} Z = \sum_{n=0}^{n_{max}} e^{-\beta(E_n - E_0)} = & \frac{1}{2}f(0) + \int_0^{n_{max}} e^{-\beta(E_n - E_0)} dn - \frac{1}{2}B_2f^{(1)}(0) - \frac{1}{4!}B_4f^{(3)}(0) - \frac{1}{6!}B_6f^{(5)}(0) - \frac{1}{8!}B_8f^{(7)}(0) - \\ & \frac{1}{10!}B_{10}f^{(9)}(0) - \frac{1}{12!}B_{12}f^{(11)}(0) - \frac{1}{14!}B_{14}f^{(13)}(0) - \frac{1}{16!}B_{16}f^{(15)}(0) - \\ & \frac{1}{18!}B_{18}f^{(17)}(0) - \frac{1}{20!}B_{20}f^{(19)}(0) - \frac{1}{22!}B_{22}f^{(21)}(0) - \\ & \frac{1}{24!}B_{24}f^{(23)}(0) - \frac{1}{26!}B_{26}f^{(25)}(0) - \frac{1}{28!}B_{28}f^{(27)}(0) - \frac{1}{30!}B_{30}f^{(29)}(0) \end{aligned} \quad (3.28)$$

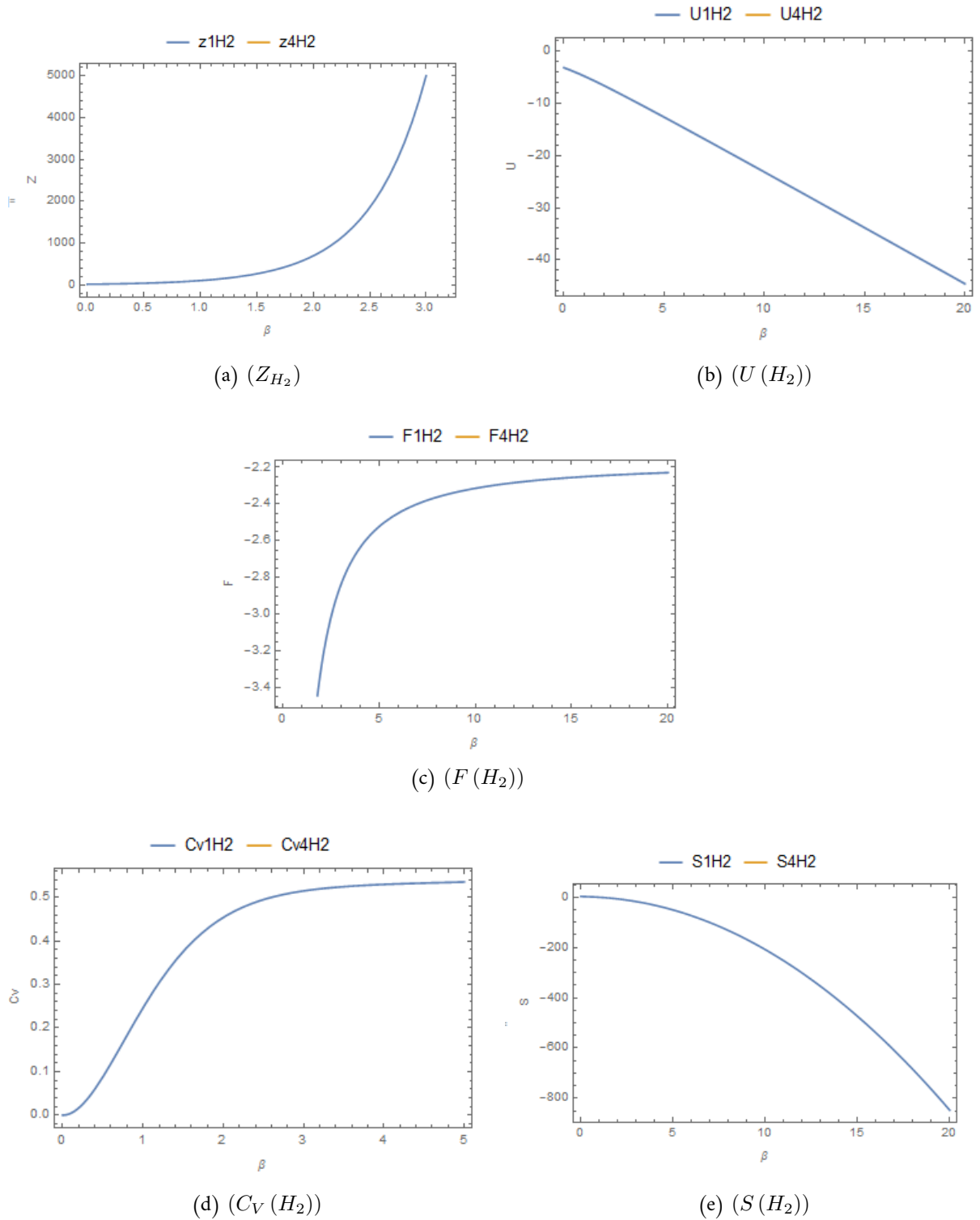


Fig. 3.5: Fonction de partition  $Z$ , et les fonctions thermodynamiques  $F, U, S, C_v$  de la molécule  $H_2$  pour  $p=15$  dans le cas classique

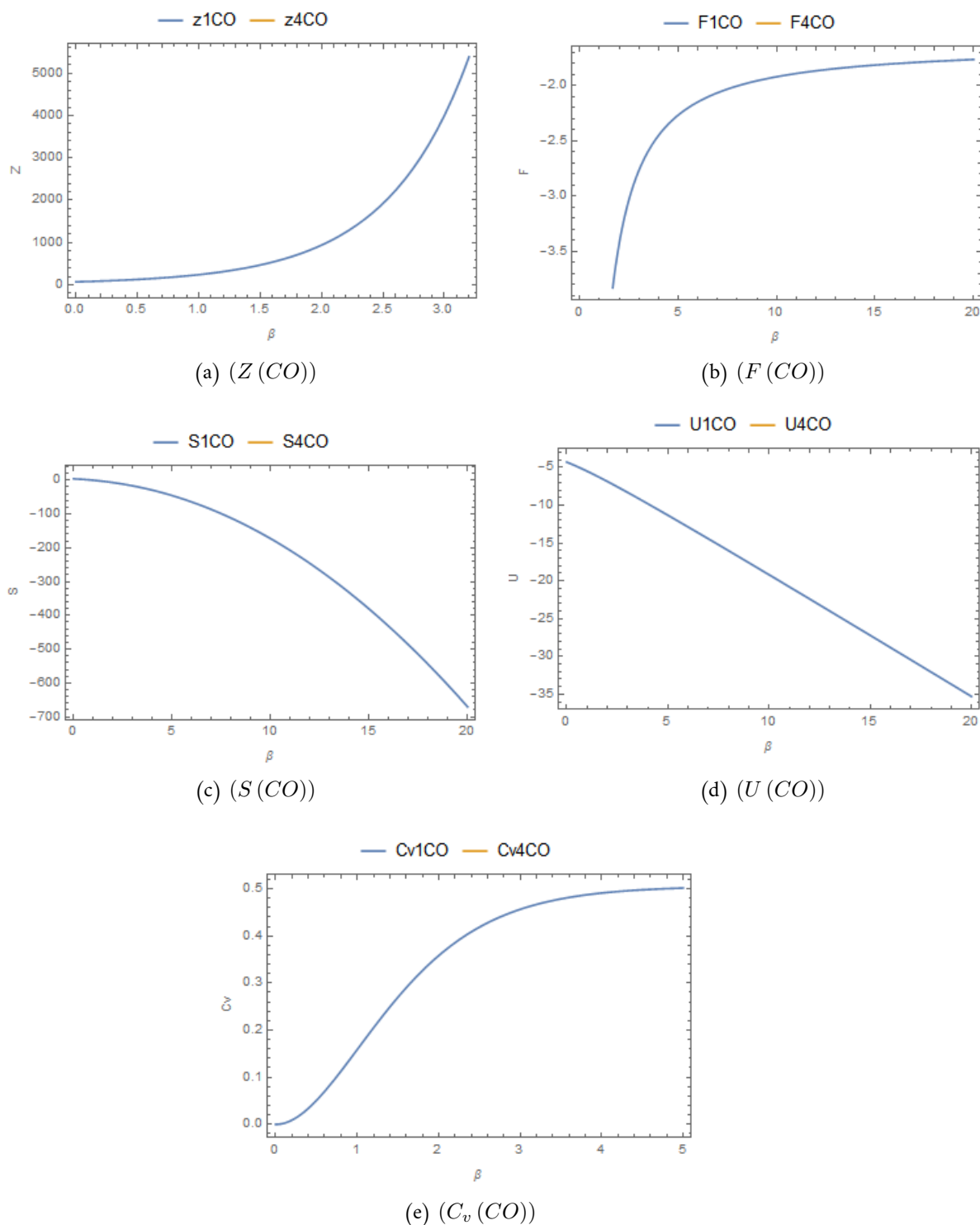


Fig. 3.6: Fonction de partition  $Z$ , et les fonctions thermodynamiques  $F, U, S, C_v$  de la molécule  $CO$  pour  $p=15$  dans le cas classique



Nous avons déplacé les termes de Bernoulli jusqu'à l'ordre  $p=40$ , pour le calcul de la fonction de partition, ainsi que les fonctions thermodynamiques des deux molécules  $H_2$  et  $CO$  ces derniers sont représentées dans les courbes suivantes :

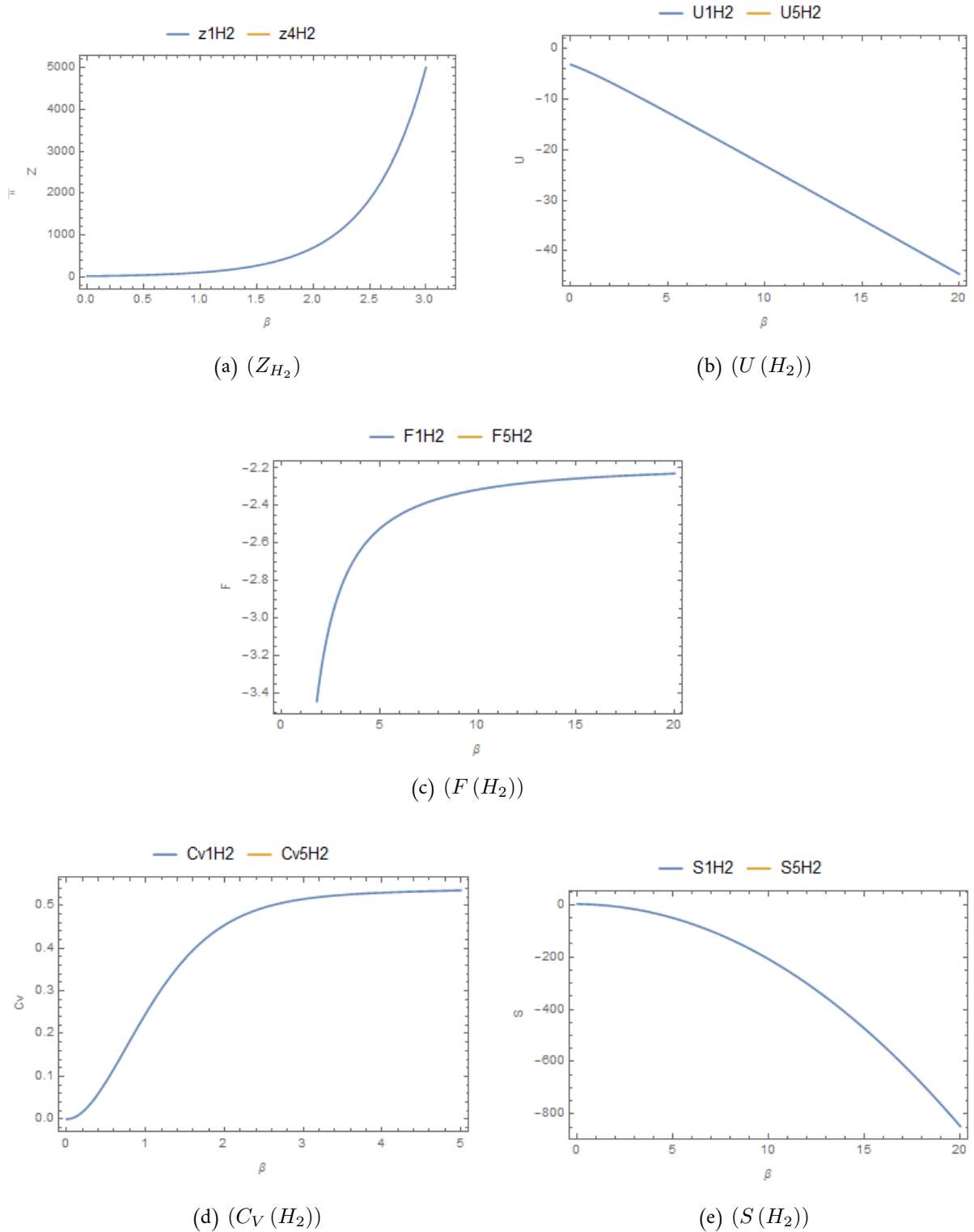


Fig. 3.7: Fonction de partition  $Z$ , et les fonctions thermodynamiques  $F, U, S, C_v$  de la molécule  $H_2$  pour  $p=40$  dans le cas classique

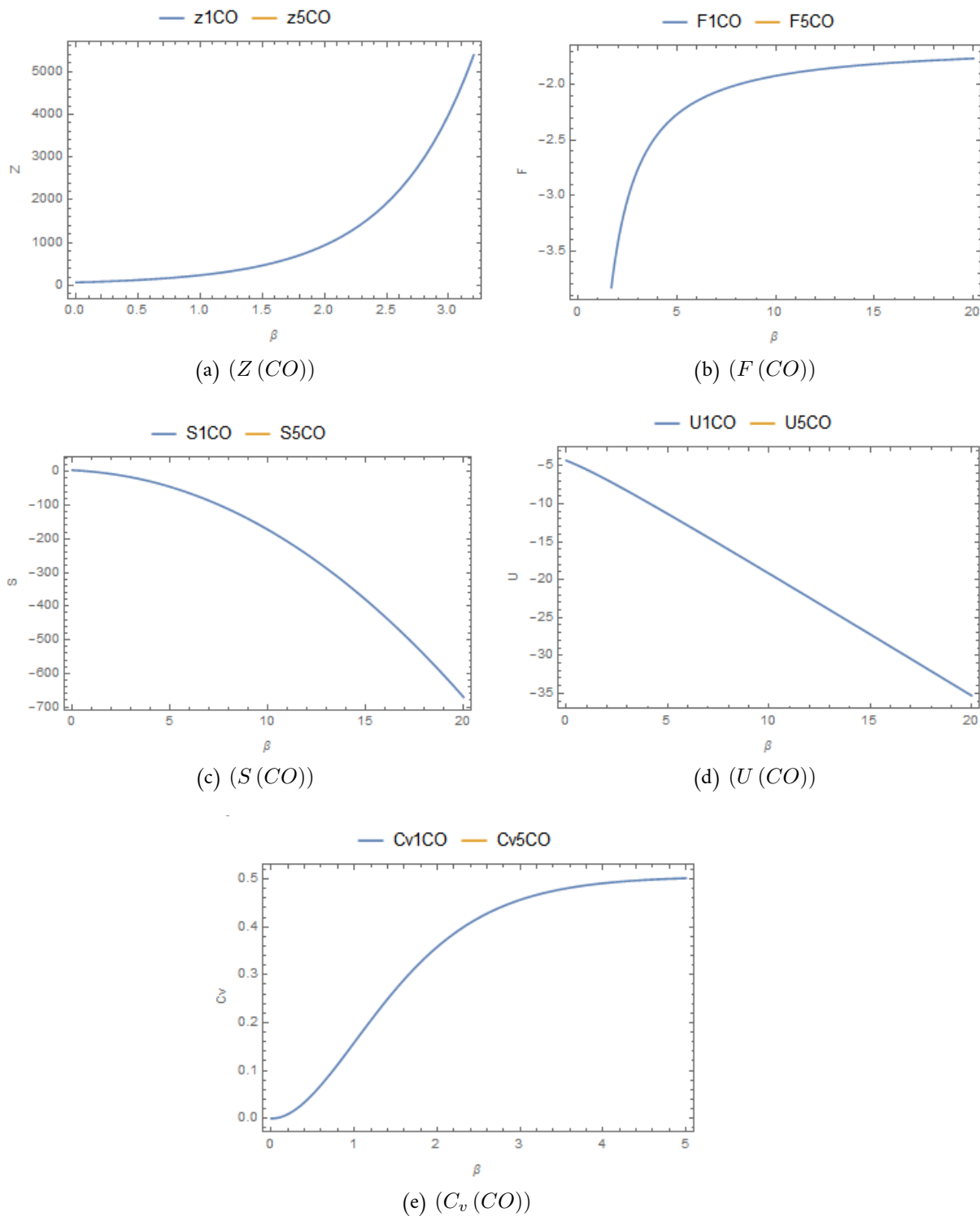


Fig. 3.8: Fonction de partition  $Z$ , et les fonctions thermodynamiques  $F, U, S, C_v$  de la molécule  $CO$  pour  $p=40$  dans le cas classique

### 3.3.3 Utilisation de la formule d'Euler-Maclaurin avec reste $R_k$

Dans cette partie on prend en consideration le terme de reste où appeler résidu  $R_k$ , ce terme utilise les polynomes de Bernoulli, par exemple, la formule du second ordre avec le terme d'erreur est donnée par :

$$Z = \sum_{n=0}^{n_{max}} e^{-\beta(E_n - E_0)} = \frac{1}{2} + \int_0^{n_{max}} e^{-\beta(E_n - E_0)} dn - \left( \frac{B_2}{2!} f^{(1)}(0) \right) + (1)^3 \frac{1}{2!} \int_0^{n_{max}} B_2(\{n\}) f^{(2)}(n) dn \quad (3.29)$$

où  $B_2 = \frac{1}{6}$  est le nombre de Bernoulli, et  $B_2(\{n\})$  est le polynôme de Bernoulli  $(n^2 - n + \frac{1}{6})$  [25]

3.3.3.1 Application sur les molécules d'hydrogènes et monoxyde de carbone :

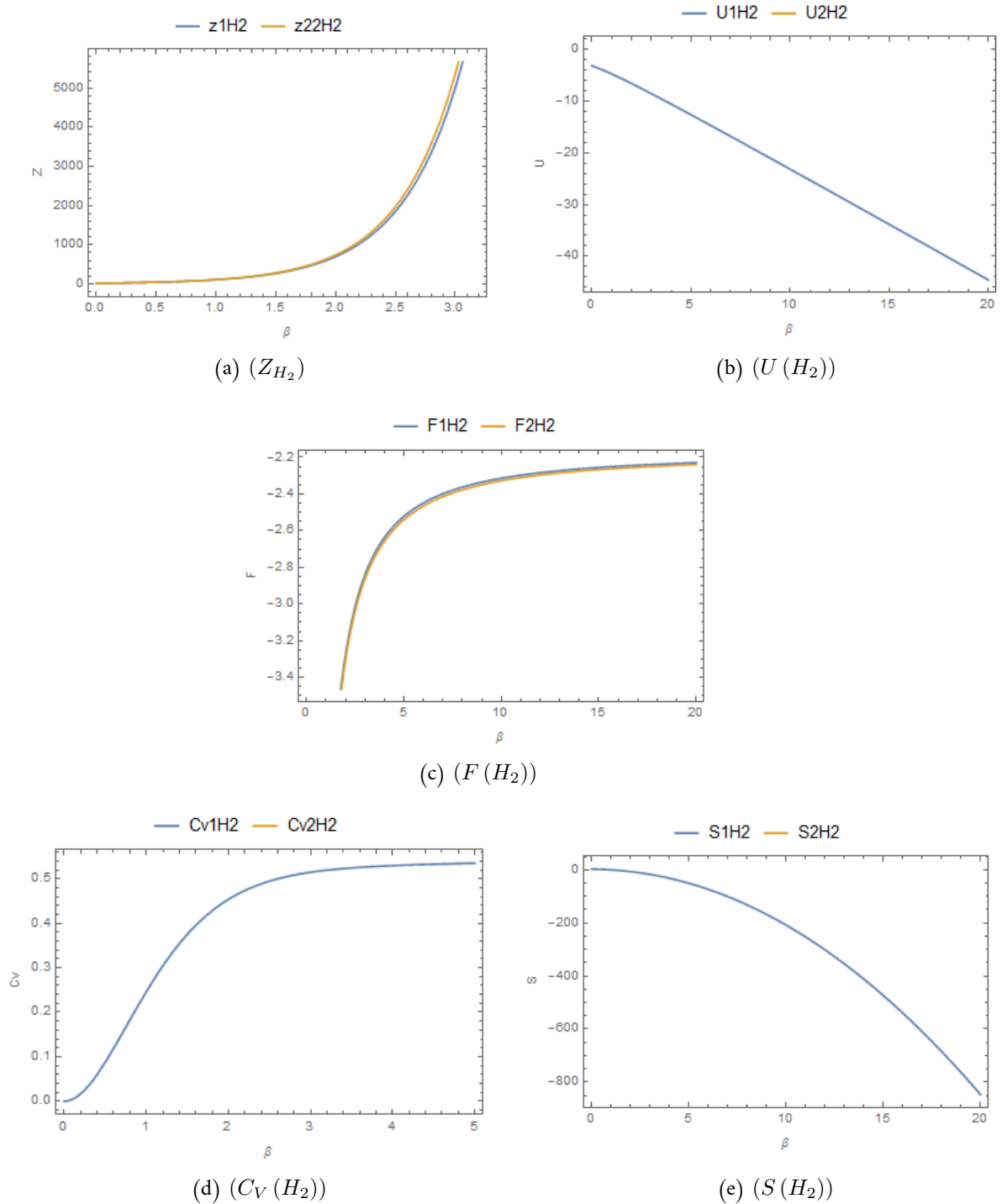


Fig. 3.9: Fonction de partition  $Z$ , et les fonctions thermodynamiques  $F, U, S, C_v$  de la molécule  $H_2$  dans le cas de réste

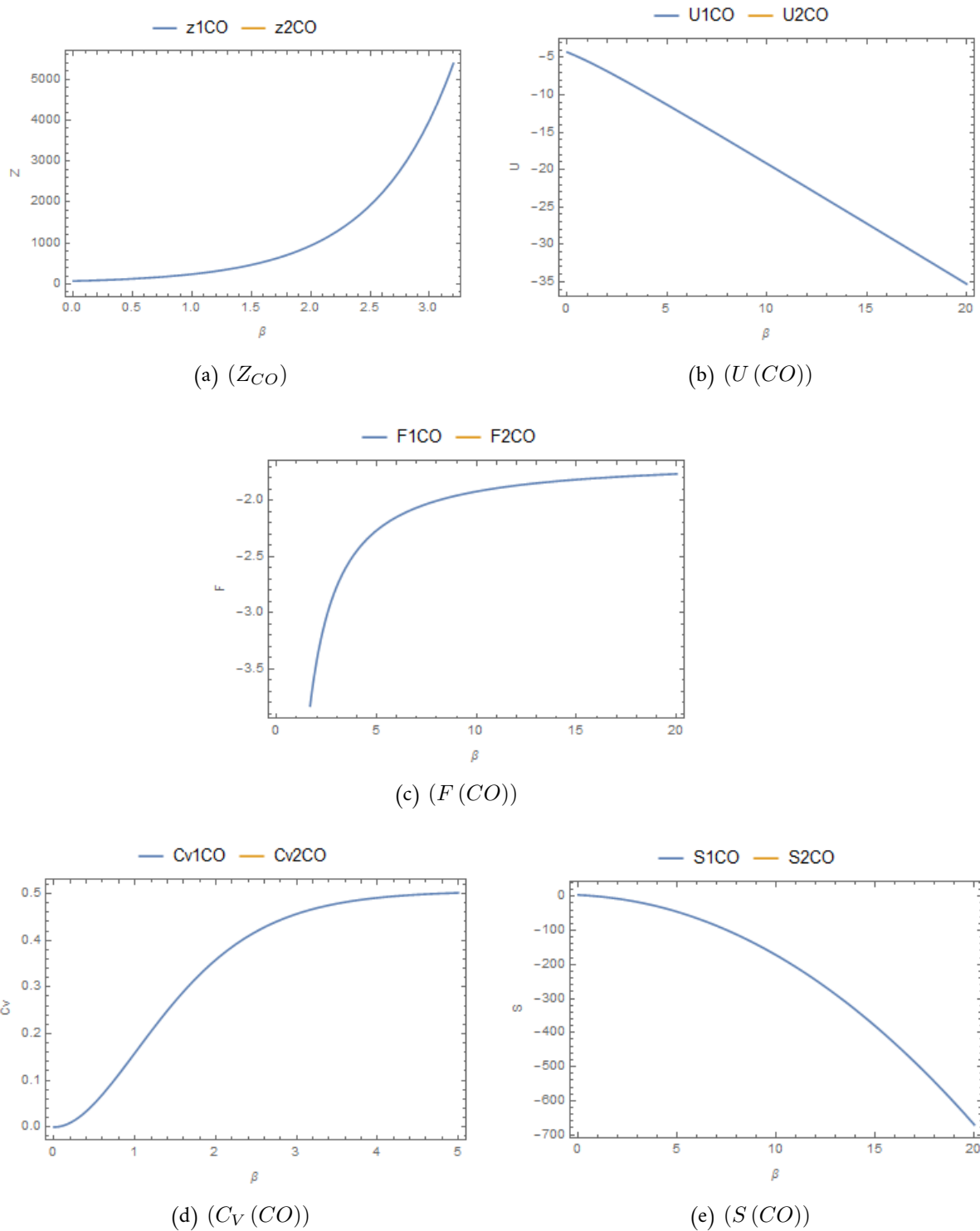


Fig. 3.10: Fonction de partition  $Z$ , et les fonctions thermodynamiques  $F, U, S, C_V$  de la molécule CO dans le cas de réste

### 3.3.4 Discussion des résultats :

Dans ce travail on a essayé d'étudier la performance de la méthode d'Euler Maclaurin dans le calcul de la fonction de partition et par la suite sur les propriétés thermodynamiques, et cela est fait par la représentation de ces derniers en fonction de l'inverse de la température  $\beta$  pour les molécules diatomiques  $H_2$  et CO.

- L'étude de l'influence de l'ajout de plusieurs termes de Bernoulli dans cette partie nous exposons les courbes de la fonction de partition Z, l'énergie libre F, l'énergie interne U, l'entropie S, et la chaleur spécifique  $C_v$ , pour différents ordres des termes de Bernoulli,  $p = 5$ ,  $p = 15$ ,  $p = 40$ , en comparaisent avec la courbe de l'ordre  $p = 2$ . La première remarque c'est que ces courbes ont le même allure que celle de la littérature, cela est vu pour la molécule de  $H_2$  et CO. La deuxième remarque est la superposition de la courbe de l'ordre  $p = 2$  avec les courbes de  $p = 5$ ,  $p = 15$ ,  $p = 40$ , et cela nous amené a conclure que le calcul de la fonction de partition avec la méthode d'Euler Maclaurin avec un ordre 2 donne les mêmes résultats qu'avec des ordres supérieurs.
- L'étude de l'influence du reste de la formule Euler Maclaurin, dans cette partie nous présentons les courbes de la fonction de partition Z, l'énergie libre F, l'énergie interne U, l'entropie S, et la chaleur spécifique  $C_v$  en tenant compte du terme de reste de l'ordre deux en comparaisent avec la courbe de l'ordre 2, pour la molécule de  $H_2$  et CO. Dans la figure (3.5) qui représente la molécule de  $H_2$ , on remarque ici dans la courbe de Z et la courbe de F, que les deux courbes (courbe d'ordre  $p = 2$ , et courbe avec le reste) sont un peu décalée, par contre dans les courbe de l'énergie interne U, l'entropie S, la chaleur spécifique  $C_v$  on remarque le chevauchement de ces courbes. Ces fonctions montrent ce comportement car elles sont obtenues par dérivation de la fonction F. La figure (3.6) qui représente la molécule CO on remarque dans les courbes de la fonction de partition Z, l'énergie libre F, l'énergie interne U, l'entropie S, et la chaleur spécifique  $C_v$ , les courbes chevauches. Donc on peut constater qu'à partir des courbes de  $H_2$ , et de CO, la méthode d'Euler Maclaurin reste toujours efficace même avec l'ajout du reste qui représente le calcul de l'erreur de la méthode

Commentaires sur les courbes :

- Les courbes représentant la fonction de partition  $Z$  en fonction de  $\beta$ , en remarque que les courbes de  $H_2$  et CO ont un comportement similaire, où  $Z$  varie faiblement avec  $\beta$  jusqu'à atteindre une valeur constante
- La variation de l'énergie libre  $F$  avec  $\beta$ , nous montre une augmentation de  $F$  jusqu'à une valeur limite.
- Les figures de l'énergie interne  $U$  présentent des valeurs non nulles à  $\beta = 0$ , et diminuent d'une façon monotone avec l'augmentation de  $\beta$  pour les deux molécules. Notons que cette diminution devient assez rapide pour des températures très élevées.
- L'entropie  $S$  des deux molécules  $H_2$  et CO diminue avec  $\beta$  jusqu'à annulation.
- Les courbes de la chaleur spécifique obtenues pour les deux molécules montrent que la chaleur spécifique  $C_v$  croît linéairement avec l'inverse de la température  $\beta$  jusqu'à ce qu'elle devienne constante à des valeurs plus élevées. Ce comportement est logique car l'augmentation de la température entraîne un peuplement des états énergétiques du système, de ce fait, la chaleur spécifique va augmenter pour atteindre un maximum (saturation).



## Conclusion Générale

---

**L**e travail présenté dans ce mémoire a porté sur l'influence du terme de Bernoulli supérieurs à deux, ainsi que l'influence du reste de la formule d'Euler Maclaurin sur le calcul de la fonction de partition et les fonctions thermodynamiques des molécules diatomiques  $H_2$  et CO. Le premier chapitre de ce travail a été consacré aux généralités et quelques notions de la mécanique quantique que nous avons jugées importantes.

Dans le deuxième chapitre nous avons rappelé quelques principes fondamentaux de la thermodynamique et ses grandeurs, nous avons aussi illustré les statistiques de Boltzmann et ses propriétés.

Le dernier chapitre a été consacré à la présentation des résultats obtenus, où nous avons montré l'efficacité de la méthode d'Euler- Maclaurin avec un ordre inférieur des termes de Bernoulli, et même avec des calculs sans tenir compte du reste, dans le calcul de la fonction de partition, et les fonctions thermodynamiques des molécules diatomiques. Nous estimons atteints les objectifs qu'on s'est fixés au début de ce travail.

# Bibliographie

- [1] Geng,Z. H; Dai, Y, Ding, S, L, I, Chem.Phys 2002, 287, 119-127
- [2] C.S. Jia, C.W. Wang, L.H. Zhang, X.L. Peng, R. Zeng, X.T. You, *Chem. Phys. Lett.* 676, 150 (2017).
- [3] C.S. Jia, L.H. Zhang, C.W. Wang, *Chem. Phys. Lett.* 667, 211 (2017).
- [4] *Dr .hartree, proc cambridge philos.* 24 89 (1928).
- [5] *E.schrödinger ann. Phys.* 79 361 (1926).
- [6] *H. Staudinger, bereza s ann.* 380, 243, 1911.
- [7] *J.c. slater phys rev.* 48 35 (1930).
- [8] *J.Y. Liu, G.D. Zhang, C.S. Jia, Phys. Lett. A* 37.
- [9] *M. Buchowiecki, Mol. Phys.* 117, 1640 (2019).
- [10] *M. Mukaiyama, chem. Lett.* 1040, 1975.
- [11] *W. pauli , phys rev.* 58 719 (1940).
- [12] *X.T. Hu, J.Y. Liu, C.S. Jia, Comput. Theor. Chem.* 1019, 137 (2013).
- [13] *Y.J. Guo, F. Lu, L. Zhang, H.L. Dong, Q.L. Tan, J.J. Xiong, Adv. Mater. Sci. Eng.* 2018, 2317295 (2018).

- 
- [14] Y.V. Loshchinin, Y.I. Folomeikin, T.P. Rykova, P.S. Marakhovsky, S.I. Pakhomkin, *Inorg. Mater. Appl. Res.* 5, 407 (2014).
- [15] S. Abdelkrim. Etude théorique des réactions de cycloaddition des cétène, thiocétène et sélénocétène avec la formaldimine. magistre, Université d'Oran Faculté des Sciences Département de Chimie, p 34, December 2009.
- [16] M. Allal. Etude de système quantique. Master's thesis, Univ Mantouri constontine, p16, June 2010.
- [17] Anaëlle. Etat coerents et comprimés du potentiel de morse. mathesis, Univ de Montreal, p26, June 2013.
- [18] S. Ramdhane B. Bouziane. Energie de vibration rotation des halogènes dans le cas de l'oscillateur de morse en utilisant l'approximation de pekeris via la méthode de transformé de laplace. Master's thesis, Université Larbi Tébessi-Tebessa, p32, September 2020.
- [19] C. Guthmann B. Diu. *Eléments de physique statistique.* p53, April 1989.
- [20] Z. Bennadji. les propriétés thermodynamique des oscillateur relativites. mathesis, Univ tebessa, p25-26, May 2014.
- [21] D. Bernard. *L'entropie : aspects objectifs et aspects subjectifs.* p63, 1987.
- [22] M. Brain. Le troisième principe de la thermodynamique. *Futura science*, 2017.
- [23] L. Zhang C. Jai. Thermodynamic proprtie of diatomic molecule. *Int Quantun Chem*, (5405), 2017.
- [24] L. CANET. Physique statistique avancée. techreport, Université Joseph Fourier, p23, May 2016.
- [25] K. Chabbi. *calculs analytiques exacts des proprétés thermodynamiques des molécules diatomique vai la méthode de euler macleriane.* phdthesis, univ tébessa departement de la chimie, p35-37, 2020.

- 
- [26] C. Cloulon. *physique statistique et thermodynamique*. p37, 10/2000.
- [27] M. Combescure. Cours de mécanique statistique master 1. Technical report, Université Lyon 1, p13, December 1970.
- [28] Lh Zhang Cs Jai. *chem ,phys*, volume 1. p123, 2013.
- [29] A. Hafez E. Taggi. chemical. Technical report, 2002.
- [30] L.arias G. Valencia. Thermodynamic proprtie of diatomic molecule. *int quantum chem*, (e25589) :3, 2018.
- [31] J. Haldik. *physique statistique*. p85, July 2006.
- [32] A. Hasaard. *elements de physique statistique*. p159, August 1983.
- [33] T. Hocquet. physique statistique. Master's thesis, france, 2018.
- [34] T. Hocquet. Physique statistique. Master's thesis, Sorbonne université, mars 2017.
- [35] B. Houari. *Spectroscopie electronique et couplage spin-orbite de compose organometaliques*. mathesis, L'université d'Oran et l'université de Strasbourg, p 15, June 2013.
- [36] B. Houari. *spectroscopie electronique et couplage spin orbital*. PhD thesis, Univ Oran et Univ de Stasbourg, 2013.17.06.
- [37] S. Rods J. Noel. introduction a la physique statistique. Technical report, ENPC, p34, February 2019.
- [38] A. Boumalli K. Chabbi. Thermal properties of three dimensional morse potential for some diatomic molecules via euler maclaurin. *Revista Mexicana de fisica*, (66) :110,120, 2020.
- [39] D. Landau. Theory of elasticity. *Techno-science*, 1986.
- [40] I. Lourike. *Sur quelques applications des superstatistiques*. mathesis, HOUARI BOUMEDIENNE, p32, July 2019.

- [41] K. Ourabah M. Tribeche. état de l'art sur la généralisation de la statistique de boltzman-gibbs. Technical report, Laboratoire de Physique Théorique, Faculté de Physique, Université des Sciences et de la Technologie HouariBoumediene (USTHB), 2015.
- [42] Orays. Cours physique statistique. techreport 1, universite paris saclay, p9, October 2015-2016.
- [43] H. Sard R. Danheiser. Physique. Technical report, Tetrahedron Lett, p24.23, 1983.
- [44] B. hoffmann R. Woodwadr. The conservation of orbital symmetry verlag chemie academic. Technical report, press weinheim allemagne, p172, 1971.
- [45] W. Yann Rg.Parr. *Density functional theory of atoms and molecules*, volume 1. Oxford, p57, 1989.
- [46] J. Roussel. Introduction à la physique statistique. In *Introduction à la physique statistique*, 26 janvier 2019.
- [47] H. Staudinger. For mitteilung reaktionen des diphenylketens liebig's ann chem. Technical report, 1907.
- [48] R. Tennyson. Organic chemistry. Technical report, 2000.
- [49] C. Texier. Résumé du cours de physique statistique. techreport, paris, p10, February 12 février 2020.
- [50] C. Texier. *physique statistique des processus elementaires aux phenomenes collectifs*, volume 2. p162, March 2017.
- [51] C. Texier. *Physique statistique des processus élémentaires aux phénomènes collectifs*. p16, February 2017.
- [52] AM. Tremblay. *Physique statistique*. PhD thesis, Université de Sherbrooke, mars 2020.
- [53] S. saber W. Richard. *Inorganica chimica acta*. Technical report, 1995.

# Annexe **A**

## Nombres et polynômes de bernoulli

```

In[158]:= Table[BernoulliB[k], {k, 0, 30}]
Out[158]:= {1, -1/2, 1/6, 0, -1/30, 1/42, 0, -1/30, 5/66, 0, -691/2730, 7/6, 0, -3617/510, 0, 43867/798, 0, -174611/330, 0, 854513/138, 0, -236364091/2730, 0, 8553103/6, 0, -23749461029/870, 0, 8615841276005/14322}

In[159]:= Table[BernoulliB[n, z], n, 0, 5]
Table: Non-list iterator n at position 2 does not evaluate to a real numeric value.
Out[159]:= Table[BernoulliB[n, z], n, 0, 5]

In[160]:= Table[BernoulliB[n, z] // TraditionalForm, {n, 0, 3}]
In[161]:= Table[BernoulliB[n, z] // TraditionalForm, {n, 0, 5}]
Out[161]:= {1, z - 1/2, z^2 - z + 1/6, z^3 - 3z^2/2 + z/2, z^4 - 2z^3 + z^2 - 1/30, z^5 - 5z^4/2 + 5z^3/3 - z^2/6}

Table[BernoulliB[n, z] // TraditionalForm, {n, 0, 5}]

In[2]:= Table[BernoulliB[n, z] // TraditionalForm, {n, 0, 10}]
Out[2]:= {1, z - 1/2, z^2 - z + 1/6, z^3 - 3z^2/2 + z/2, z^4 - 2z^3 + z^2 - 1/30, z^5 - 5z^4/2 + 5z^3/3 - z^2/6, z^6 - 3z^5 + 5z^4/2 - z^2/2 + 1/42, z^7 - 7z^6/2 + 7z^5/2 - 7z^3/6 + z/6, z^8 - 4z^7 + 14z^6/3 - 7z^4/3 + 2z^2/3 - 1/30, z^9 - 9z^8/2 + 6z^7 - 21z^5/5 + 2z^3 - 3z/10, z^10 - 5z^9 + 15z^8/2 - 7z^6 + 5z^4 - 3z^2/2 + 5/66}

```