

ISM – INTRODUCTION À LA SIMULATION MICROSCOPIQUE

Responsable : Michel Masella

**Directeur de Recherche CEA
Professeur Attaché UP-Saclay
Chercheur associé Ecole des Mines de Paris**

**CEA Saclay
Direction de la Recherche Fondamentale
Institut Joliot
Mail : michel.masella@cea.fr**

<https://biodev.cea.fr/polaris/>

ISM1 – DESCRIPTION DE L'UE

Objectifs pédagogiques visés :

Ce module a pour objectif de présenter les approches permettant de modéliser la nature à l'échelle moléculaire et de montrer l'interdépendance entre un modèle physique et sa traduction sous forme d'un code sur des architectures de calcul parallèle modernes, dans le contexte particulier de la dynamique moléculaire. Le module s'organise en 9 cours principaux :

- Introduction « Qu'est-ce que la simulation microscopique » et rappels de thermodynamique statistique
- Notions de champs de force
- Résolution des équations du mouvement (algorithme de Verlet/contraintes/algorithme à pas de temps multiples/effets chaotiques)
- Exploration de surfaces d'énergie potentielle (méthodes avec et sans biais)
- Calculs de grandeurs thermodynamiques à l'équilibre et grandeurs temporelles (viscosité/coefficient de diffusion)
- Systèmes à l'état condensé : conditions périodiques (sommes d'Ewald classiques et sur grille)
- TP n° 1 : Analyse de données de simulations avec GNUPLOT
- Notion de complexité algorithmique en simulation microscopique
- Architecture d'un code de dynamique moléculaire : potentiel de Lennard-Jones (réduction de la complexité algorithmique/vectorisation/décomposition de domaine/parallélisation OPENMP et MPI)
- Analyse d'une simulation : grandeurs moyennes et estimation de l'erreur associée
- TP n° 2 : Simulations avec le code POLARIS(MD)
- TD : Corrigé de l'examen ISM 2020

Les notions abordées sont approfondies lors de séances de TD à la fin de chaque cours principal et de deux séances de TP (réalisées sur station de travail ou pc portable).

1 – QU'EST CE QUE LA SIMULATION MICROSCOPIQUE

2 – APPLICATIONS DE LA SIMULATION MICROSCOPIQUE

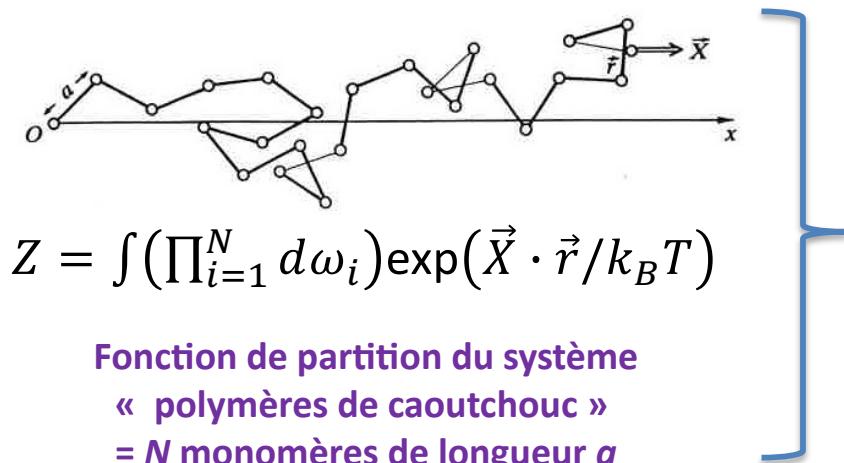
3 – EN 2025, QU'EST-IL POSSIBLE DE FAIRE ?

4 - NOTIONS DE THERMODYNAMIQUE STATISTIQUE

5 – GÉNÉRER DES ENSEMBLES STATISTIQUES

ISM1 – SIMULATION MICROSCOPIQUE VS PHYSIQUE THÉORIQUE

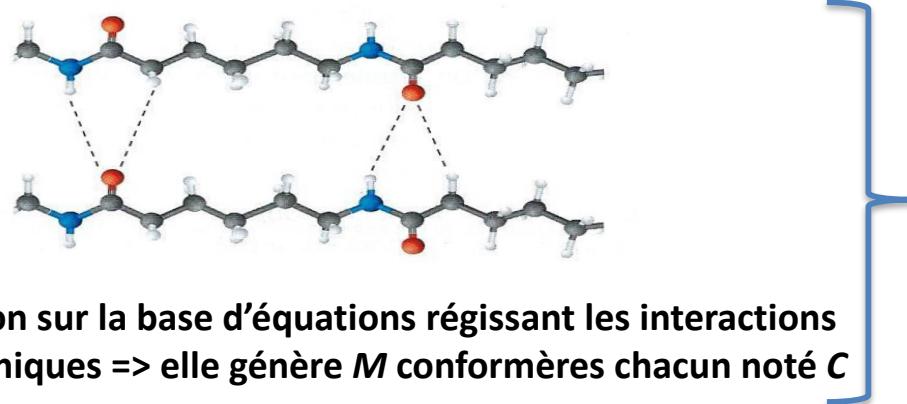
En physique théorique, il suffit de résoudre un jeu d'équations pour prédire les propriétés d'un système, par exemple la longueur d'un polymère de caoutchouc



$$\bar{x}_{PT} = Na\mathcal{L}\left(\frac{Xa}{kT}\right) \text{ avec } \mathcal{L}(t) = \coth(t) - \frac{1}{t}$$

Longueur moyenne \bar{x} des polymères à la température T

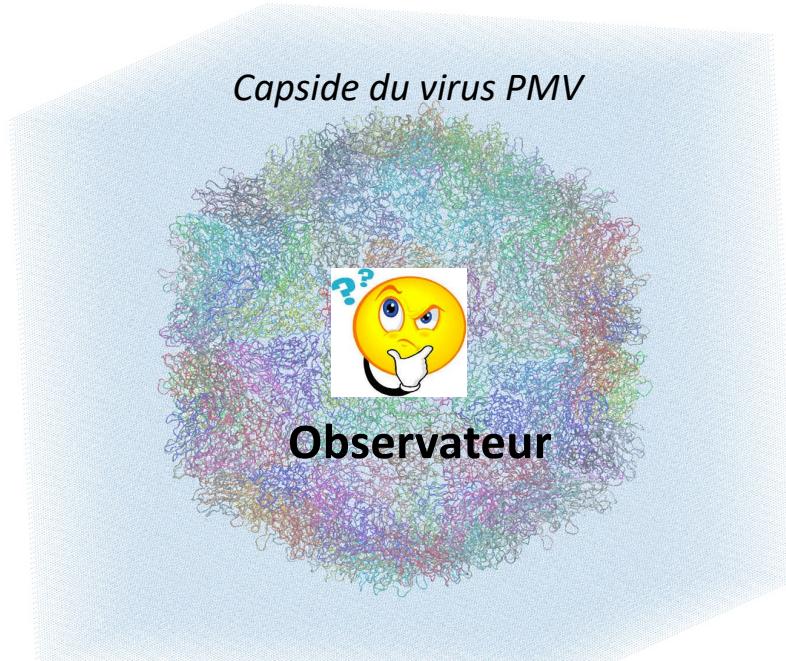
La simulation microscopique est une expérience virtuelle : on échantillonne les structures possibles d'un système qui vont permettre de calculer des moyennes correspondant aux propriétés physiques d'intérêt = « expérience virtuelle »



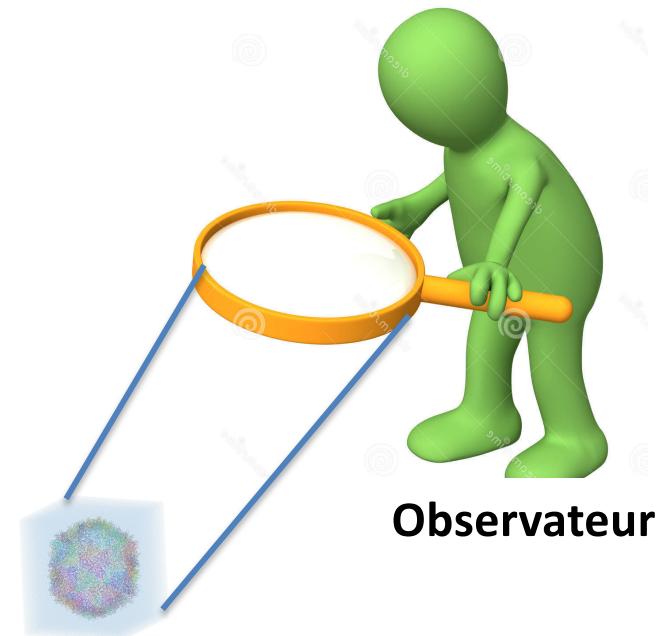
$$\bar{x}_{sim} = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M x_C \stackrel{?}{=} \bar{x}_{PT} = Na\mathcal{L}\left(\frac{Xa}{kT}\right)$$

ISM1 – LA SIMULATION MICROSCOPIQUE : UNE EXPÉRIENCE VIRTUELLE

La simulation microscopique permet d'observer directement une système microscopique directement à l'échelle atomique ou moléculaire (à l'échelle de l'Angström = 10^{-10} m)



Simulation microscopique



Expérience classique

Les données issues de simulations microscopiques (ou de véritables expériences) doivent obéir aux lois de la physique statistique (en particulier distributions de Boltzman) !

$$\text{Probabilité d'observer une structure } C \text{ d'énergie } U_C : p_B(C) = \exp\left(-\frac{U_C}{k_B T}\right)$$

ISM1 – QUALITÉ DUNE SIMULATION MICROSCOPIQUE : ENERGIE VS ECHANTILLONAGE

Deux facteurs clés qui conditionnent la qualité d'un simulation microscopique

1 – La qualité des potentiels inter atomique employé $U(\{\vec{r}_i\}_{1 \leq i \leq N})$

Plus les potentiels sont complexes plus ils coûtent chers en temps de calculs et sont-ils facilement implémentables efficacement sur une architecture de calcul (parallèle, GPU, processeurs dédiés) ?

Dans le meilleur des cas la précision des potentiels d'interaction employés est de l'ordre de $k_B T$, il y a donc une erreur δU sur l'énergie d'une structure (configuration) C ce qui affecte son poids statistique dans l'échantillonnage de structures générées

$$\bar{x} = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M Q(C) \times x_C \text{ si } U \text{ exacte en tout point alors } Q(C) = 1 \quad \forall C$$

En effet, la probabilité $p_B(C)$ d'observer une configuration C qui correspond à une énergie $U(C)$, c'est à dire le nombre de fois où C sera observée le long d'une simulation, est d'après Boltzmann :

$$p_B(C) = \exp\left(-\frac{U(C)}{k_B T}\right)$$

Une « petite » erreur $\delta U(C)$ sur l'énergie $U(C)$ se traduit par une erreur δp sur $p_B(C)$ de l'ordre de $\delta U/U(C)$

$$p_B(C) \pm \delta p = \exp\left(-\frac{U(C) \pm \delta U(C)}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{U(C)}{k_B T}\right) \times \left(1 \mp \frac{\delta U(C)}{U(C)}\right) \quad \rightarrow \quad \frac{\delta p}{p_B(C)} = \frac{\delta U(C)}{U(C)}$$

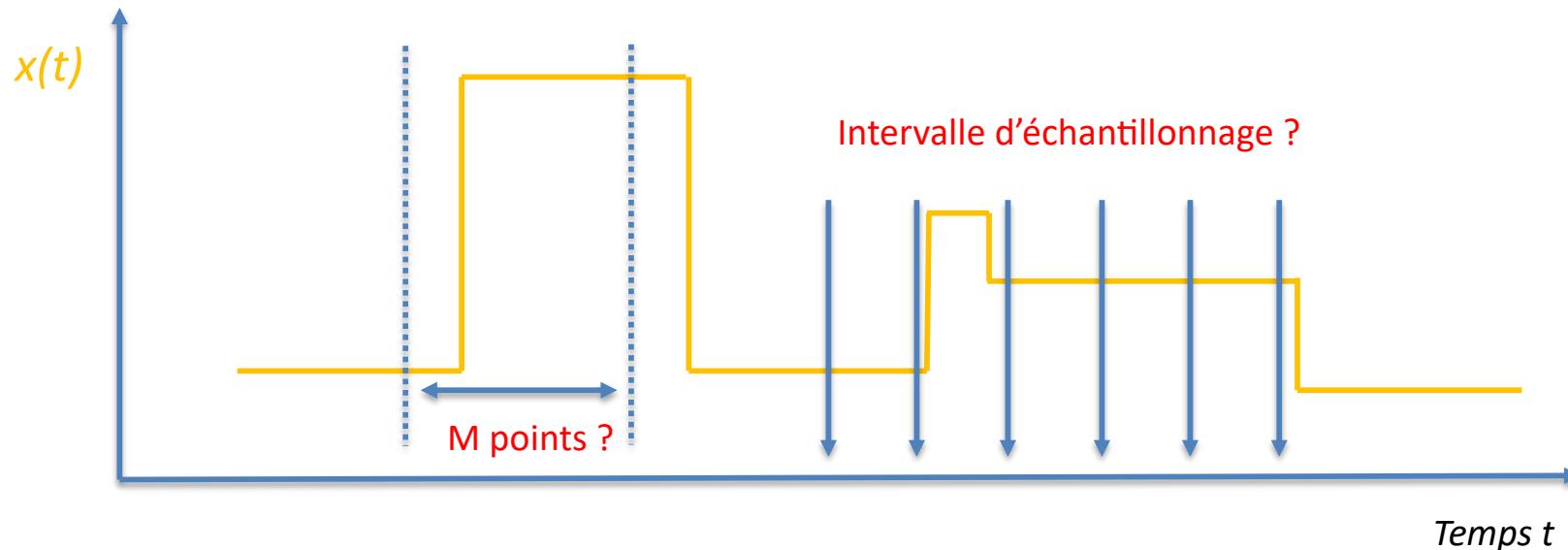
(U est définie à un constante additive près)

Deux facteurs clés qui conditionnent la qualité d'un simulation microscopique

2 – La qualité « statistique » de l'échantillon de structures générées

L'objectif est de calculer une moyenne statistique : il est impératif d'évaluer l'ordre de grandeur de l'incertitude lié à la taille finie de l'ensemble statistique correspondant à l'échantillon considéré

$$\bar{x} = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M x_C \text{ vrai à } \pm \delta x = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^{+\infty} x_C - \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M x_C$$

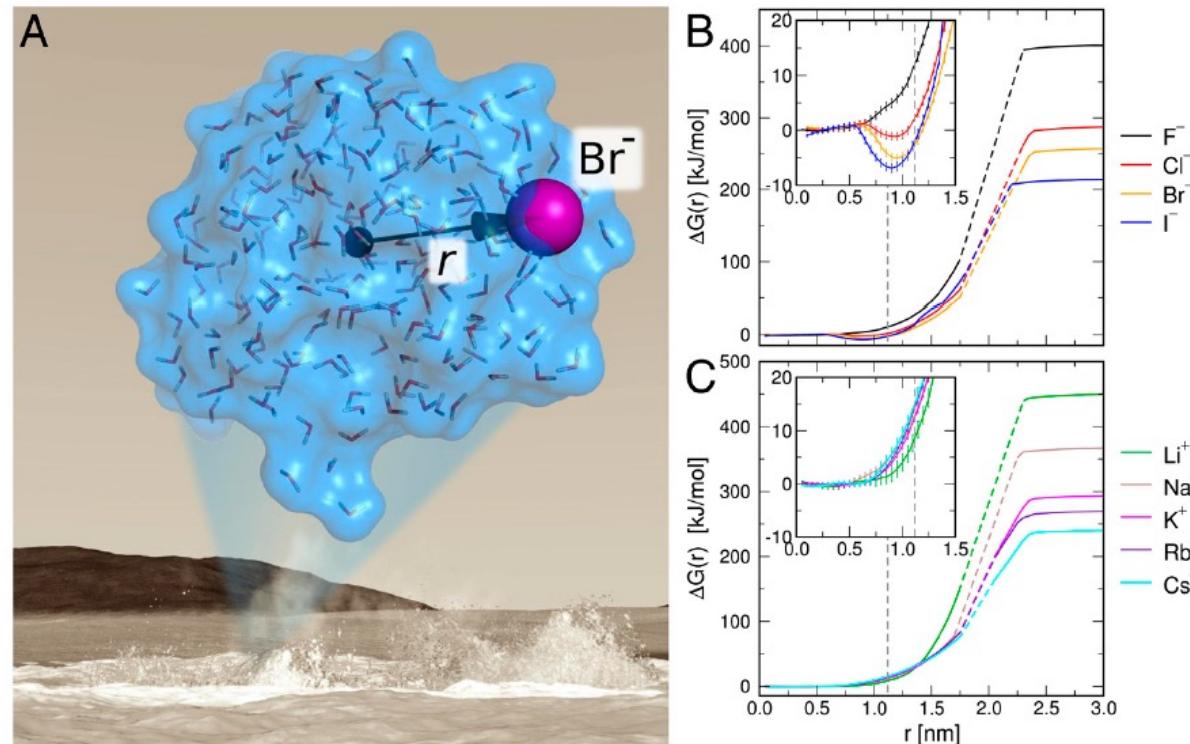


ISM1 – SIMULER LA MATIÈRE À L'ÉCHELLE MICROSCOPIQUE

Interpréter des données expérimentales ambiguës ou parcellaires

Comportement de molécules aux interfaces

→ phénomènes de pollution en haute atmosphère et impact sur le climat de polluants chimiques

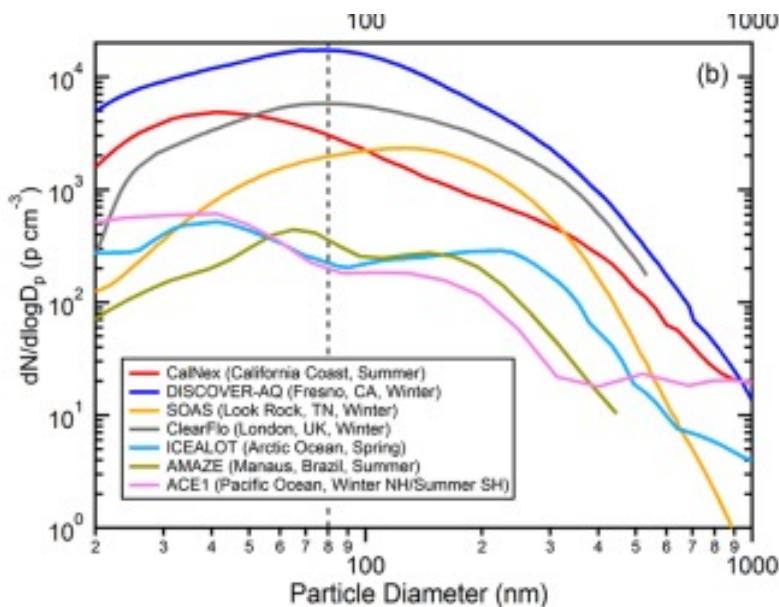


Il y a 9 ans, 1^{er} centres de calcul pétaflopique, CPU INTEL Sandy Bridge 8 cœurs à 2.9 Ghz

Caleman et al, PNAS, 108 (2011) 6838

champs de force polarisable, 100 molécules d'eau + 1 ion, simulations à l'échelle de 300 ps

Why to simulate marine aerosols ?



Size distribution of marine aerosols at ocean surfaces
Cf. Chem Rev 2015, 115, 4383–4399

1. A pivotal feature of marine aerosols to understand climate changing is their ability to evolve towards cloud based on their composition.

2. According to the Köhler equation (1936, based on the Kelvin term, 1871)

$$\frac{RH}{100} = a_w \exp\left(\frac{4\sigma_s M_w}{RT \rho_w D_{p,wet}}\right)$$

the ability of an aerosol to evolve towards a cloud depends on a key property : the aerosol surface tension.

3. Surface tensions of aerosols (finite size systems) are unknown.

4. It is inferred that they can be approximated to their infinite surface values.

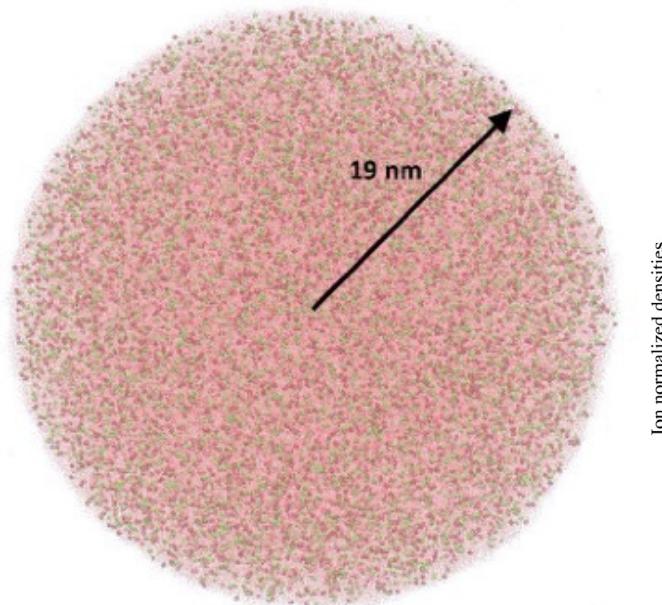
5. BUT because of the lacking of experimental evidence, there is still controversies about that assumption

cf. J Chem Phys 221101 (155) 2021

ISM1 – SIMULER LA MATIÈRE À L'ÉCHELLE MICROSCOPIQUE POUR

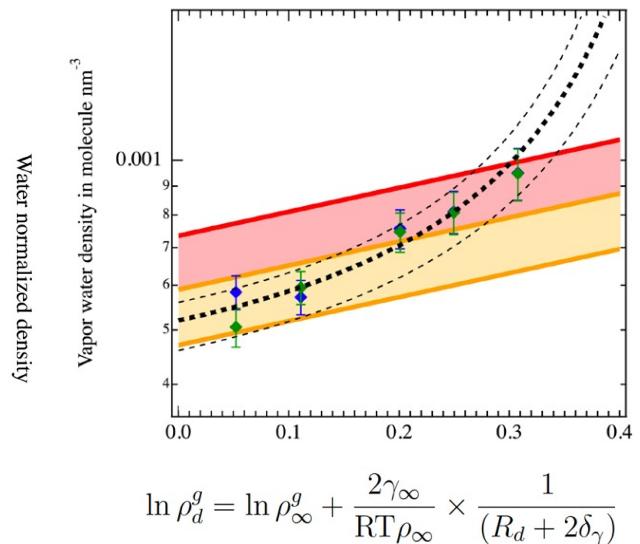
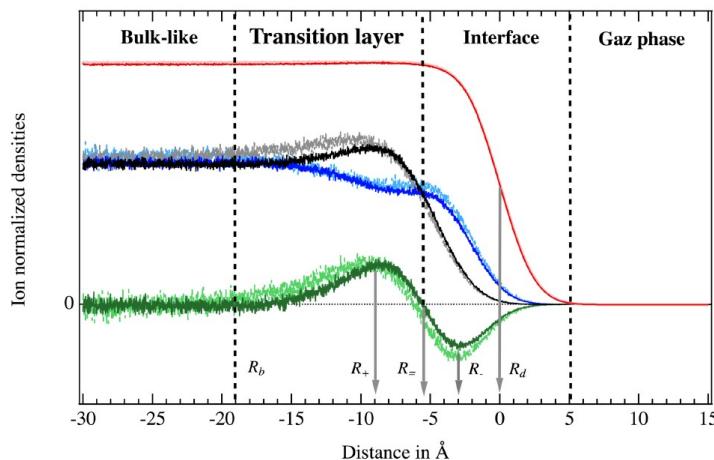
Compléter des données expérimentales parcellaires => demande du GIEC

« **Interfacial phenomena are considered as an important factor for climate change even if they are still insufficiently understood** » *Intergovernmental Panel on Climate Change, Climate Change 2013: The Physical basis*



1M de molécules d'eau, 10 000 paires de NaCl, « starting structure »

Champ de force polarisable 0.5 ns/jour 4 096 cœurs AMD Epyc Rome



$$\ln \rho_d^g = \ln \rho_\infty^g + \frac{2\gamma_\infty}{RT\rho_\infty} \times \frac{1}{(R_d + 2\delta_\gamma)}$$

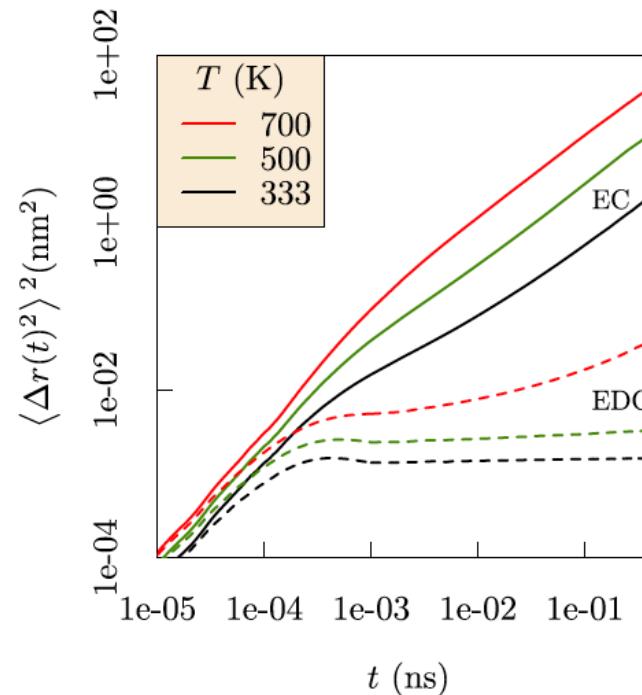
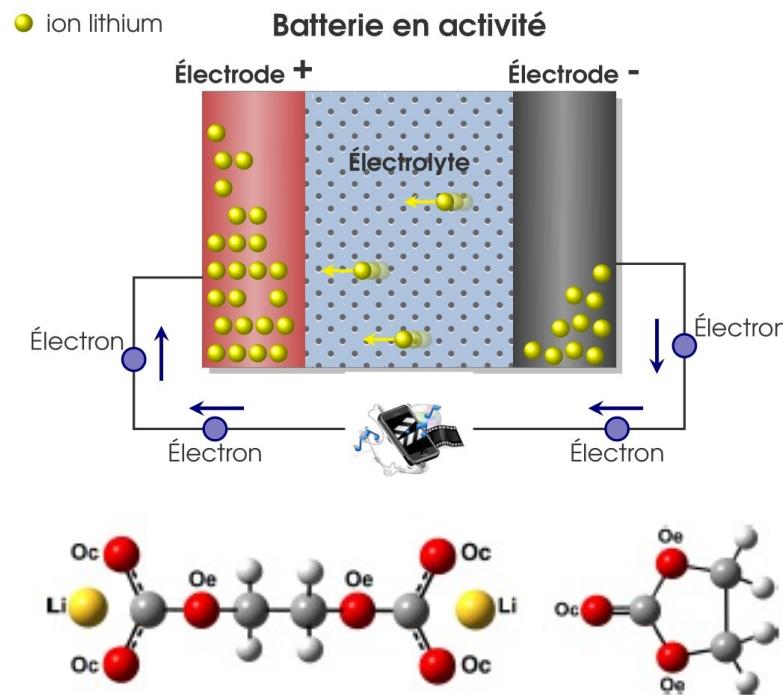
Aujourd'hui, 1^{er} centre de calcul à base de CPU AMD 64 cœurs à 2.5 Ghz (290 000 au total)

Masella et al, *Grand Challenge TGCC@CEA*

“NaCl salts in finite aqueous environments at the fine particle marine aerosol scale”

ACS Earth and Space Chemistry, 6 (2022) 1612

Molecular dynamics of Lithium Ion Transport in a Model Solid Electrolyte Interphase

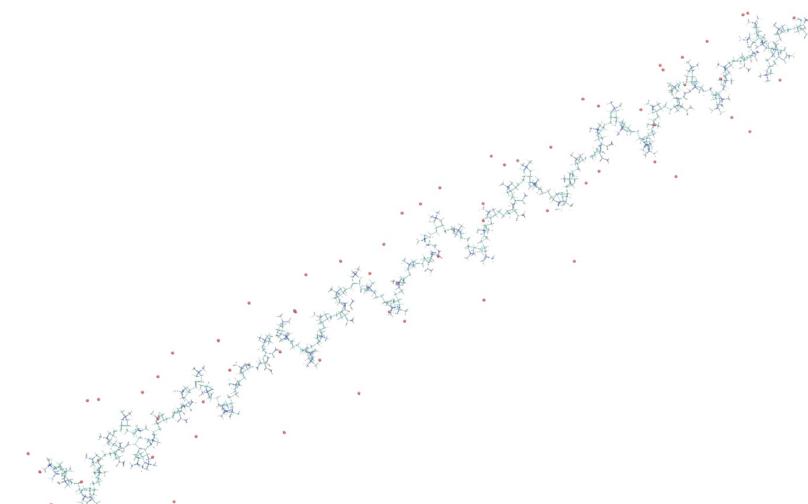
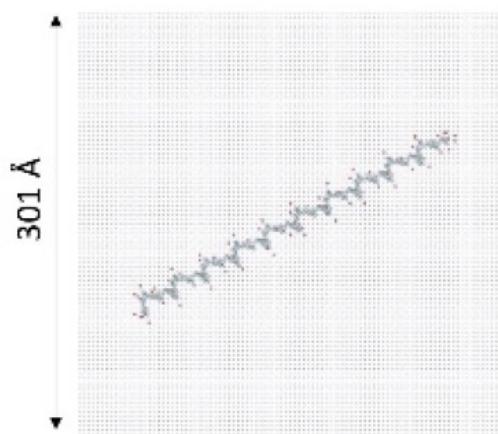


During charging and discharging cycles of lithium ion batteries, a solid electrolyte interphase (SEI) layer forms on the negative electrode due to decomposition of solvents like ethylene carbonate (EC). The SEI layer is a complex organic material and its composition is not operationally set¹. Nevertheless, dilithium ethylene dicarbonate (Li₂EDC) has been identified experimentally as the primary component of the outer part of the SEI layer²⁻⁵.

ISM1 – MODÉLISATION MOLÉCULAIRE « AB INITIO »

Simulation de systèmes microscopiques expérimentalement peu ou pas étudiés à l'aide de champs de force évolués calés sur des calculs de chimie quantique de haut niveau.

Exemple en collaboration avec L'Oréal : *Hybrid polarizable simulations of a conventional hydrophobic polyelectrolyte*

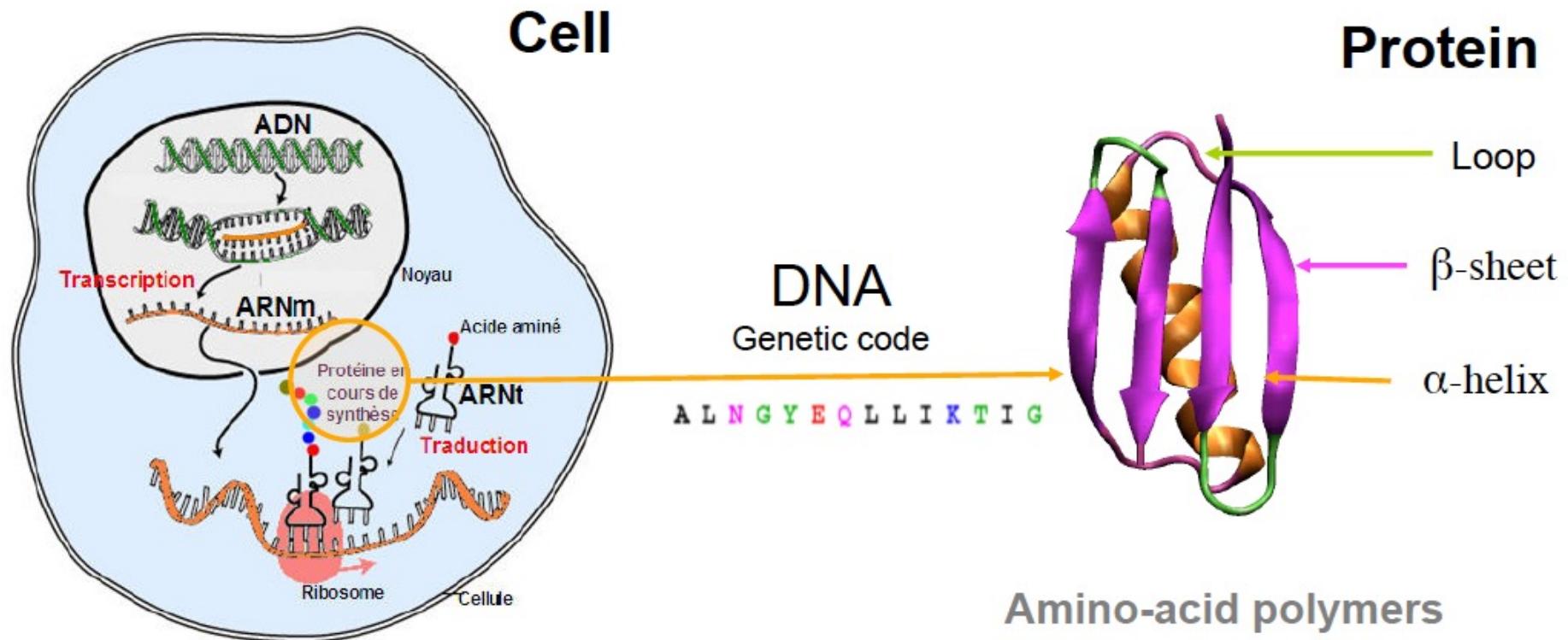


Polymère (25k atomes) + 1M pseudo particules
modélisant l'eau (couplage champ de force
all atom polarisable + multi-échelle)

2 ns/jours sur un CPU AMD 64 cœurs
10 Go de mémoire vive.
Code POLARIS(MD)

« *Hybrid polarizable simulations of a conventional hydrophobic polyelectrolyte. Toward a theoretical tool for green science innovation* », J. Chem. Phys. 155, 114903 (2021); <https://doi.org/10.1063/5.0056508>

ISM1 – CODE GÉNÉTIQUE ET PROTÉINES

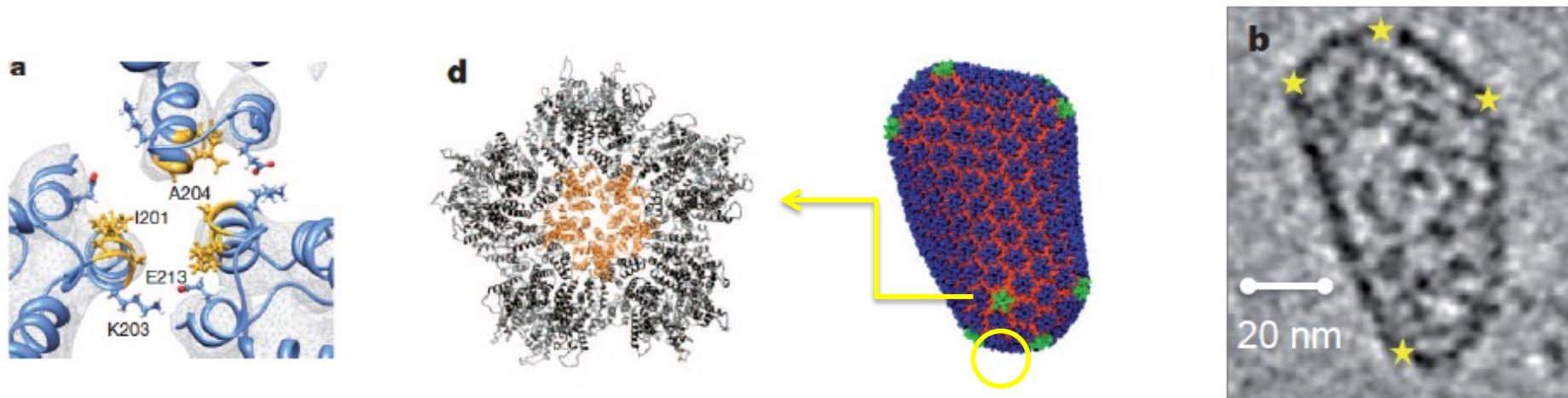


Human genetic code : about 30 000 genes
Human proteom \approx 300 000 proteins

ISM1 – QUE SAIT-ON FAIRE EN 2025 ?

Capside de virus HIV mature

Capside : un assemblage de protéines qui encapsule le matériel génétique d'un virus



Microscopie cryo-électronique

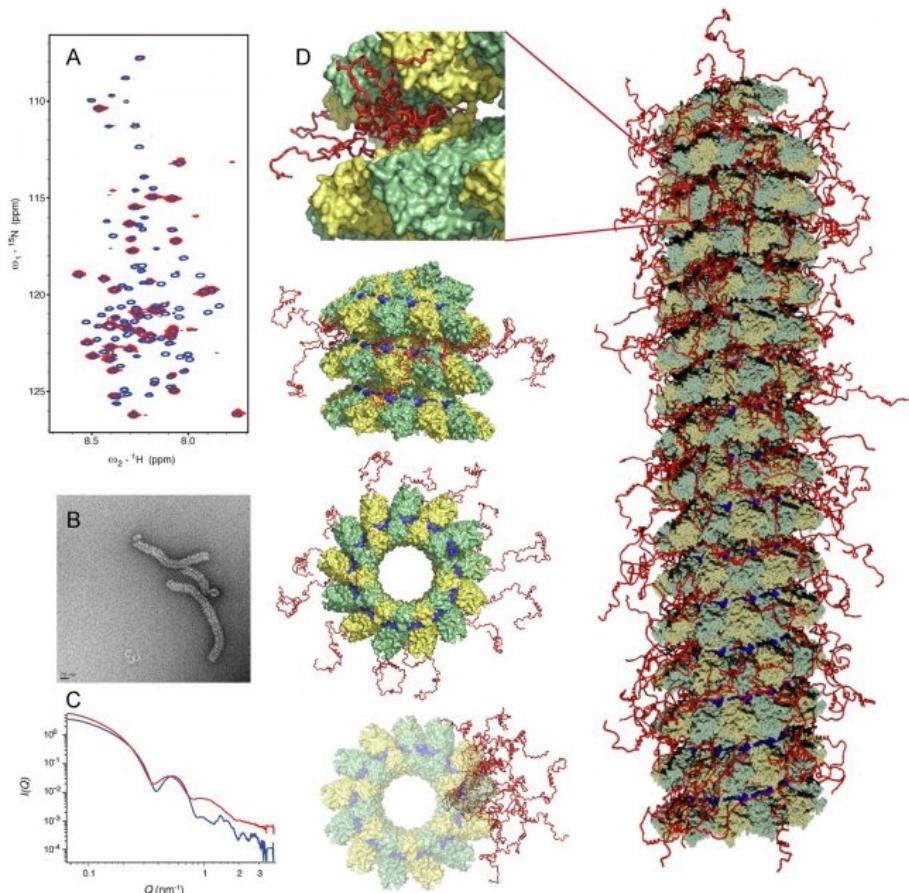
Le capsid du HIV seule, 5 M d'atomes à quoi s'ajoute le solvant (eau) pour un total de 60 M d'atomes.

128 000 coeurs du calculateur Cray Bluewater (University of Illinois) pour simuler 300 ns de la vie de cette capsid ($3 \cdot 10^{-7}$ s)

ISM1 – SIMULER LA MATIÈRE À L'ÉCHELLE MICROSCOPIQUE POUR

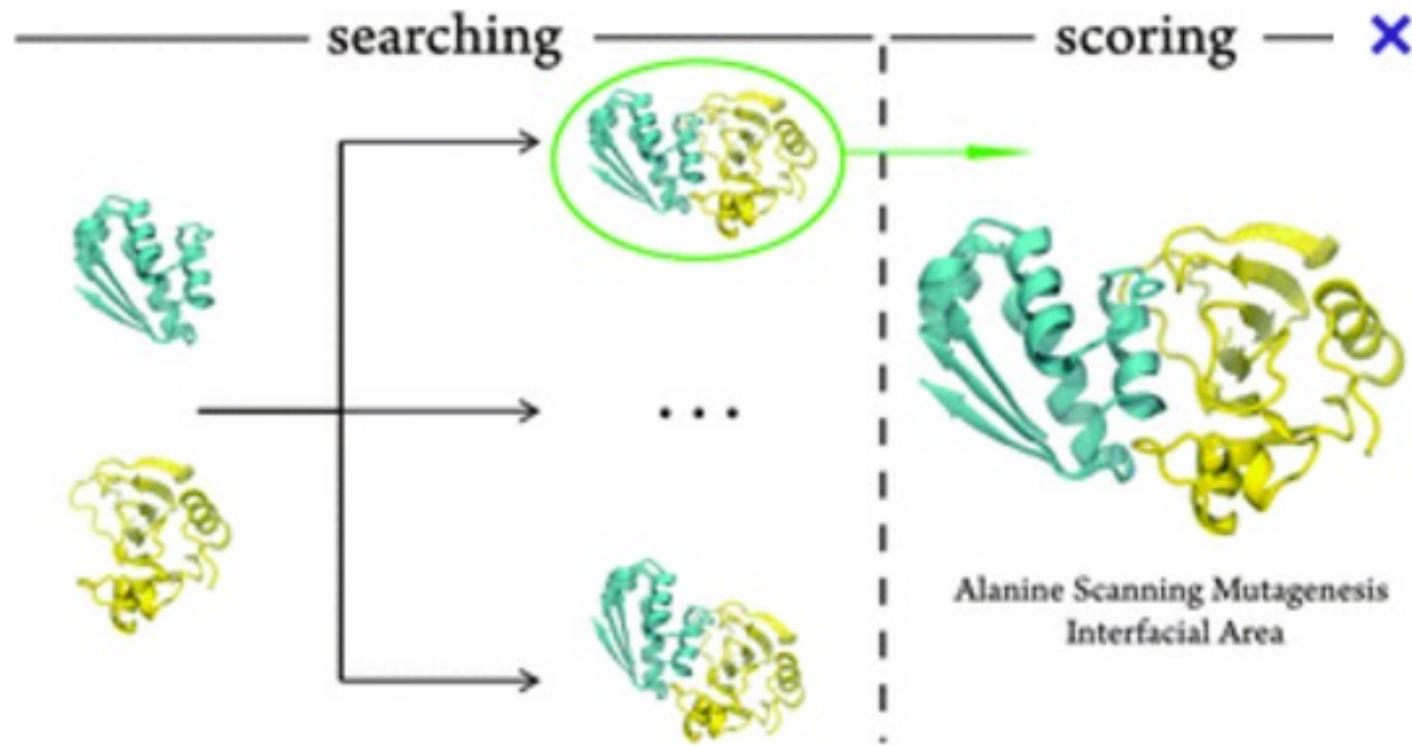
Interpréter des données expérimentales ambiguës ou parcellaires

Phénomènes de réorganisation structurale de peptides dans des milieux hétérogènes
(ici un peptide en interaction avec une capsid de virus)



PLoS Pathog. 9, e1003631 (2013)

Focaliser des expériences sur les systèmes les plus pertinents
(docking moléculaire, drug design, etc)

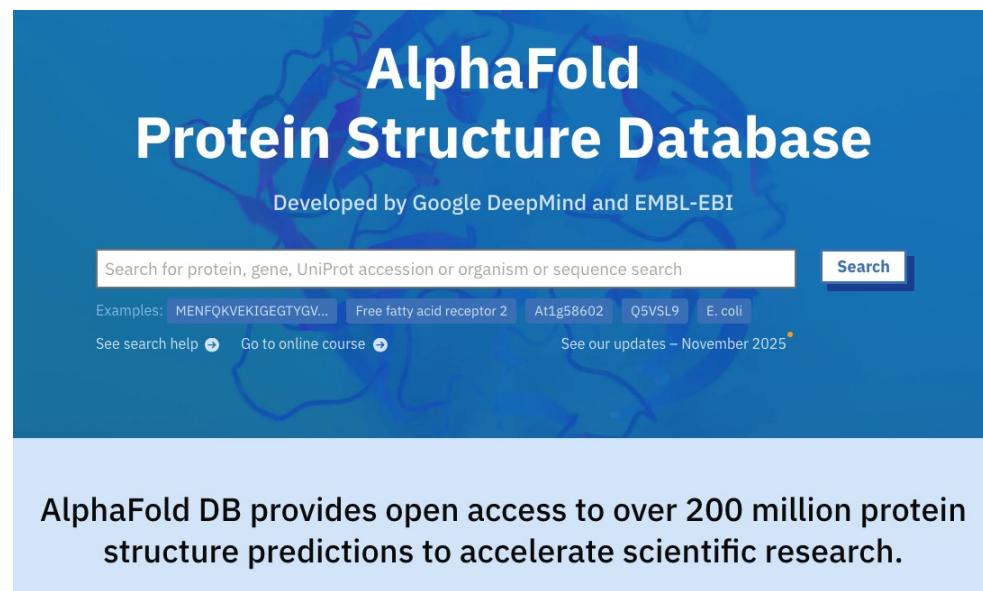


Moreira et al, PCCP, 17 (2015) 2378

Prédiction de structures tridimensionnelles de protéines en ne connaissant que leur séquence, i.e. la nature des briques élémentaires (les acides aminés) par une méthode IA :

ALPHAFOOLD (Prix Nobel 2024)

Succès rendu possible de part le nombre de structures 3D de protéines résolues expérimentalement : Protein Data Bank, PDB, plus de 1M de données (et dix fois plus dans les grandes PHARMA = grands groupes pharmaceutiques)



ISM1 – QUE SAIT-ON FAIRE EN 2025 ? DES PROCESSEURS DÉDIÉS

Le projet de système dédié ANTON du DE SHAW Laboratory (New-York, USA)



Code de simulation moléculaire codé en “dur”, temps de simulation à l’échelle de la μ s -ms.

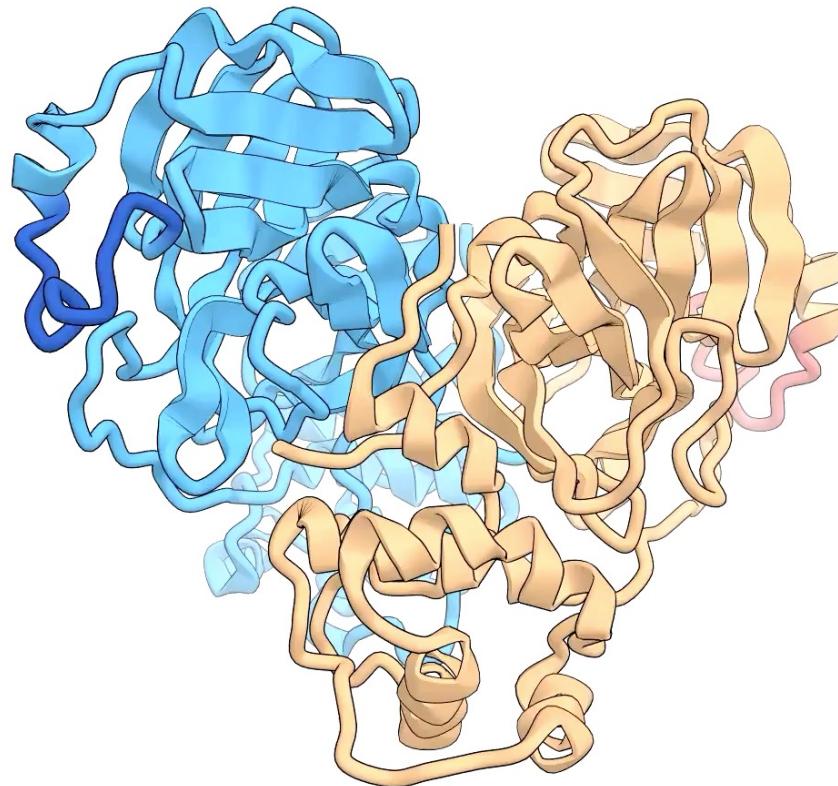
“Anton, A Special-Purpose Machine for Molecular Dynamics Simulation”.

Communications of the ACM. ACM. 51 (7): 91–97.

Gordon Bell price winner 2014

ISM1 – QUE SAIT-ON FAIRE EN 2020 ? DES PROCESSEURS DÉDIÉS

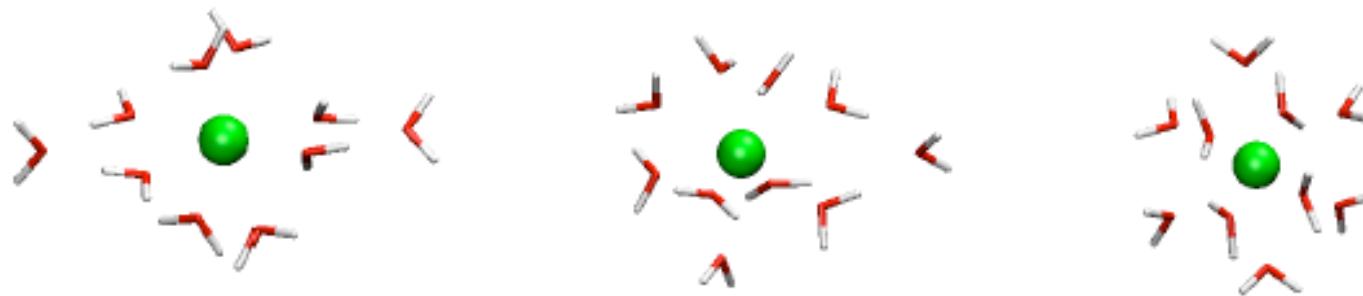
0.0 μ s



D E Shaw Research

ISM1 –SYSTÈME MICROSCOPIQUE

Un système microscopique \mathcal{M} se caractérise par un ensemble de N particules (petites molécules et/ou groupements chimiques et/ou atomes) associées à un jeu de N coordonnées $\{\vec{r}_i\}_{1 \leq i \leq N}$ qui correspond à une configuration du système microscopique :



On appelle interactions microscopiques, les interactions physiques entre les N particules définissant le système \mathcal{S} . Par exemple, l'interaction coulombienne entre deux particules chargées

$$Q_B \quad \begin{matrix} \nearrow r_{AB} \\ \searrow \end{matrix} \quad Q_A \quad U(A, B) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q_A Q_B}{r_{AB}}$$

La somme des interactions microscopiques définit l'énergie potentielle U du système microscopique \mathcal{M} . L'énergie potentielle U ne dépend que du jeu de coordonnées $\{\vec{r}_i\}_{1 \leq i \leq N}$. Le système \mathcal{M} se caractérise aussi par un jeu de vitesses de ses particules. Ces vitesses définissent son énergie cinétique K :

$$E(\{\vec{r}_i, \vec{v}_i\}_{1 \leq i \leq N}) = U(\{\vec{r}_i\}_{1 \leq i \leq N}) + K(\{\vec{v}_i\}_{1 \leq i \leq N}) = U(\{\vec{r}_i\}_{1 \leq i \leq N}) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i v_i^2 = U(\{\vec{r}_i\}_{1 \leq i \leq N}) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{m_i}$$

ISM1 – OBJECTIF DE LA SIMULATION MOLÉCULAIRE

Générer des ensembles de structures représentatives d'un système microscopique permettant de calculer ses propriétés thermodynamiques.

Dans le cas d'un système \mathcal{M} étudié dans des conditions définies (température T , pression P), l'objectif est de calculer la fonction de partition Z du système \mathcal{M}

$$Z = \frac{1}{N!h^{3N}} \iiint_V \exp\left(-\frac{U + K}{k_B T}\right) \prod_{i=1}^N d^3x_i d^3p_i$$

- 1 - **A la différence de l'astrophysique**, la simulation moléculaire n'a pas pour objectif de calculer une trajectoire 'exacte' mais des distributions réalistes des variables internes d'un système moléculaire.
- 2 - Ces distributions réalistes des variables internes d'un système moléculaire permettent de calculer toutes les propriétés de ce système qui peuvent être comparées à des données expérimentales. **Autrement dit, les propriétés 'utiles' d'un système microscopique sont des valeurs moyennes.**

ISM1 – NOTIONS DE THERMODYNAMIQUE STATISTIQUE

Cas d'un système \mathcal{M} composé de N particules (atomes ou molécules) étudié à une température définie T , sa fonction de partition Z est

$$Z = Z_p \times \iiint_V \exp\left(-\frac{U(\{\vec{r}_i\}_{1 \leq i \leq N})}{k_B T}\right) \prod_{i=1}^N d\vec{r}_i$$

$$\{\vec{r}_i\}_{1 \leq i \leq N}$$

Système de coordonnées des particules composant le système \mathcal{M} et définissant sa configuration géométrique

$$U(\{\vec{r}_i\}_{1 \leq i \leq N})$$

Énergie potentielle microscopique du système \mathcal{M} quand ces particules sont dans la configuration géométrique précédente

Remarque : les vitesses des particules (ou leurs moments cinétiques p_i) sont des variables indépendantes des coordonnées r_i , le préfacteur de Z est le résultat de l'intégration de

$$Z_p = \frac{1}{N!h^{3N}} \prod_{i=1}^N \iiint_V \exp\left(-\frac{p_i^2}{2m_i k_B T}\right) d\vec{p}_i$$

ISM1 – NOTIONS ÉLEMENTAIRES DE THERMODYNAMIQUE STATISTIQUE

Energie libre F du système microscopique \mathcal{M}

$$F(T) = -k_B T \ln(Z)$$

un système \mathcal{M} évolue afin de minimiser $F(T)$

Energie microscopique moyenne \bar{U} du système \mathcal{M}

$$\bar{U} \propto \iiint_v U(\{\vec{r}_i\}_{1 \leq i \leq N}) \times \exp\left(-\frac{U(\{\vec{r}_i\}_{1 \leq i \leq N})}{k_B T}\right) \prod_{i=1}^N d\vec{r}_i \propto -\frac{\partial \ln(Z)}{\partial \beta}$$

$$\beta = 1 / k_B T$$

Remarque, la fonction enthalpie H de \mathcal{M} est égale à $\bar{U} + PV = \bar{U} + RT$ (gaz parfait)

Entropie $S(T)$ du système \mathcal{M}

$$S(T) = \frac{\bar{U} - F(T)}{T}$$

un système \mathcal{M} évolue afin de maximiser $S(T)$

ISM1 – ENTROPIE

Soit un système microscopique \mathcal{M} (volume V , N particules et énergie potentielle U) :

$$Z = Z_p \times \iiint_V \exp\left(-\frac{U(\{\vec{r}_i\}_{1 \leq i \leq N})}{k_B T}\right) \prod_{i=1}^N d\vec{r}_i \quad F(T) = -k_B T \ln(Z) \quad S(T) = \frac{\bar{U} - F(T)}{T}$$

Si U est constante quelque soit la configuration microscopique de \mathcal{M} et en ignorant les vitesses

$$F(T) = U - k_B T \ln(\Omega) = \bar{U} - k_B T \ln(\Omega) \rightarrow S(T) = k_B \ln(\Omega)$$

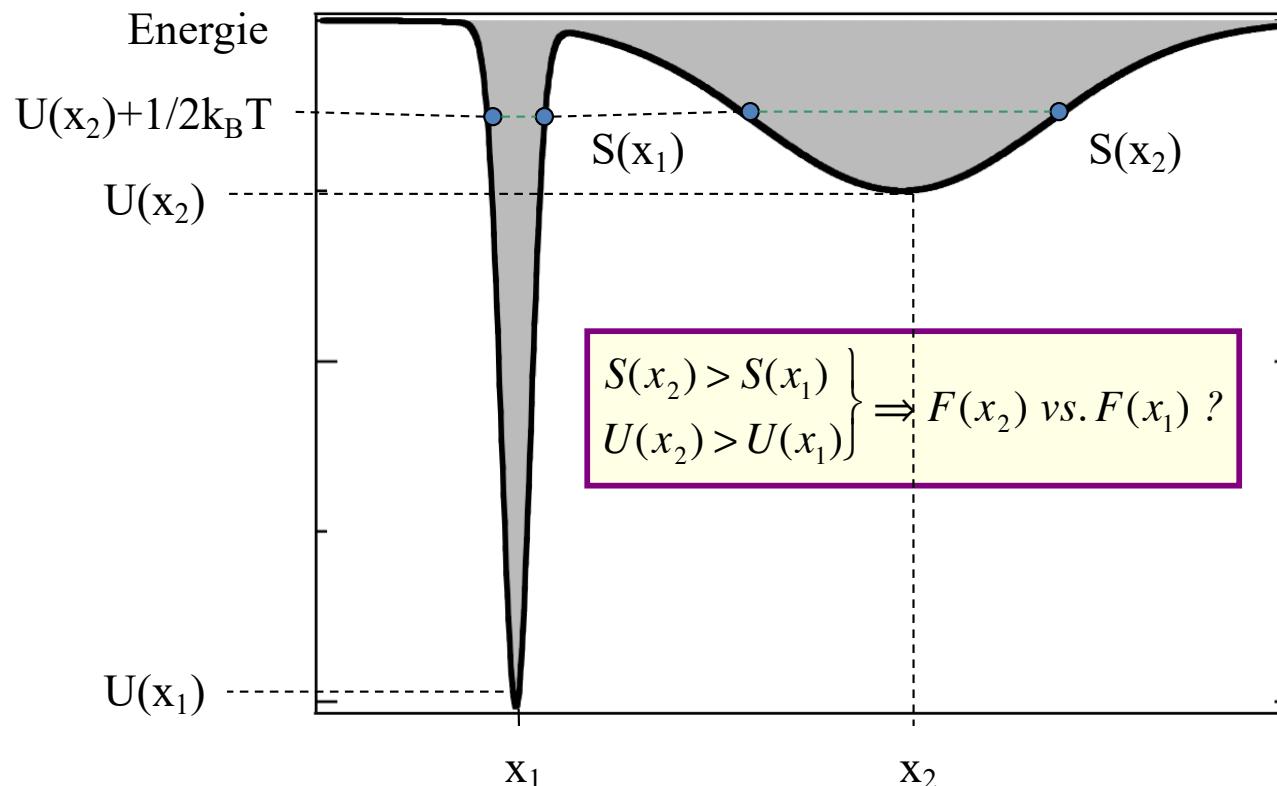
$$\Omega = \iiint_V \prod_{i=1}^N d\vec{r}_i \sim V^N \rightarrow S(T) = N k_B \ln(V)$$

Remarques :

Le système \mathcal{M} évolue pour maximiser son entropie, donc ici son volume V . Plus V est grand plus la probabilité de trouver une de ses particules en un point \vec{r}_i particulier est faible, donc moins on dispose d'« information » sur les particules du système \mathcal{M} .

Plus la surface d'énergie potentielle associée à \mathcal{M} est « plate », plus le comportement de \mathcal{M} sera gouverné par son entropie...

Enthalpie vs. Entropie : $F = U - TS$



Il faut bien échantillonner les deux minima, sinon on commettra ici une erreur significative soit sur U soit sur S et donc sur la moyenne de x...

ISM1 – GÉNÉRER UN ENSEMBLE DE CONFIGURATIONS REPRÉSENTATIVES

1 - Si une méthode théorique (un algorithme) est capable de générer une distribution réaliste des jeux de coordonnées $\{\vec{r}_i\}_{1 \leq i \leq N}$ possibles pour les particules d'un système microscopique \mathcal{M} à des conditions données (par exemple T et P , mais également champ électrique extérieur imposé, etc...), alors on peut calculer l'ensemble des grandeurs macroscopiques et thermodynamiques de ce système.

2 - Si la méthode théorique (algorithme) génère une distribution "exacte" de ces configurations, les écarts observés avec l'expérience pour les différentes grandeurs macroscopiques et/ou thermodynamiques n'ont pour origine que la fonction U , i.e. une représentation théorique des interactions microscopiques erronées.

Deux aspects à bien maîtriser :

- 1 - Génération des ensembles des structures à l'échelle microscopique d'un système \mathcal{M}
- 2 - Représentation les interactions entre les particules de ce système

ISM1 – GÉNÉRER DES CONFIGURATIONS PAR DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE

Supposons l'énergie microscopique U continue et dérivable, il est alors possible de calculer les forces inter-particulaires au sein du système \mathcal{M}

$$\vec{F}_i = -\vec{\nabla}_i U$$

Dès lors il est possible de résoudre les équations de mouvements de Newton (formalisme classique) pour l'ensemble des particules du système \mathcal{M}

$$m_i \frac{\partial^2 \vec{r}_i}{\partial t^2} = -\vec{F}_i = \vec{\nabla}_i U$$

Avantage : toutes formes de mouvements au sein du système \mathcal{M} sont facilement étudiables, accès aux moyennes temporelles du système \mathcal{M} (coefficient de diffusion ...)

Inconvénient : le pas d'intégration des équations de Newton est de l'ordre de la femto-seconde (10^{-15} s), alors que nombre de phénomènes physico-chimiques ont des temps caractéristiques > 1 ms.

ISM1 – GÉNÉRER DES CONFIGURATIONS PAR MONTE CARLO

La méthode Monte-Carlo repose se décompose en deux étapes :

1 – tirage aléatoire des coordonnées d'un système microscopique \mathcal{M} à partir d'une configuration donnée, ce qui génère une nouvelle configuration

2 – la nouvelle configuration est retenue pour calculer les grandeurs moyennes du système \mathcal{M} si la différence des énergies internes avec la configuration précédemment retenue vérifie le critère de Metropolis :

$$P = \exp\left(-\frac{U_n - U_{n-1}}{k_B T}\right) > \xi_{random} \quad \text{avec } 0 \leq \xi_{random} \leq 1$$

Avantage : il est inutile de calculer les forces microscopiques du système \mathcal{M} , par construction, la méthode Monte-Carlo génère une distribution canonique

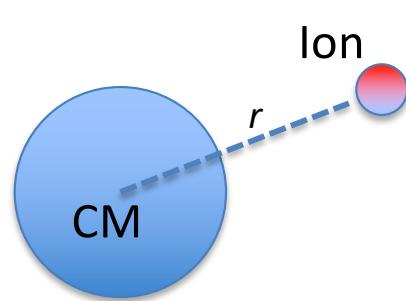
Inconvénient : il faut éviter de générer des configurations inutiles (dont le poids statistique est négligeable). Il n'est pas toujours évident de générer des configurations de manière aléatoire, surtout lorsque des contraintes fortes affectent les particules du système \mathcal{M} .

http://www.insp.jussieu.fr/jsnum/Old/MC_Metropolis.pdf

ISM1 –THERMODYNAMIQUE STATISTIQUE VS SIMULATION

Des notions élémentaires de thermodynamique statistique permettent de vérifier la validité d'un échantillonnage, voire d'un code.

Cas d'un potentiel d'interaction à symétrie sphérique $G(r)$, par exemple potentiel effectif d'un ion qui interagit avec une goutte d'eau modélisée par son seul centre de masse CM.



$$Z = \iiint \exp\left(-\frac{G(r)}{k_B T}\right) d\vec{r} = \int_0^{+\infty} \exp\left(-\frac{G(r)}{k_B T}\right) \times 4\pi r^2 dr$$

La probabilité de trouver l'ion à un distance r de CM :

$$p(r) = \exp\left(-\frac{G(r)}{k_B T}\right) \times 4\pi r^2 dr$$



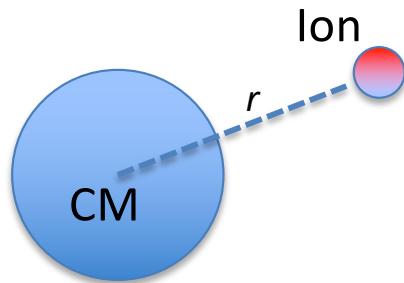
Zone d'exclusion $p(r \rightarrow 0) \approx 0$

$G(r)$ a un comportement « physique »
i.e. $G(r)$ est bornée en tout point de l'espace

Les ions, qui ont une grande affinité pour l'eau, ne peuvent pas être observés au centre d'une goutte d'eau...

ISM1 –THERMODYNAMIQUE STATISTIQUE VS SIMULATION

La probabilité de trouver l'ion à un distance r de CM :



$$p(r: r + dr) = \exp\left(-\frac{G(r)}{k_B T}\right) \times 4\pi r^2 dr \sim \boxed{\exp\left(-\frac{G(r) - 2k_B T \ln(r)}{k_B T}\right) \times dr}$$

On peut interpréter le nouveau potentiel d'interaction ion/goutte d'eau $G(r) - 2k_B T \ln(r)$ comme la somme de deux termes :

- le premier de nature 'enthalpique' $G(r)$
- le second purement entropique $2k_B T \ln(r)$

Il y a donc une compétition entre le potentiel $G(r)$ qui a tendance à attiré l'ion vers (dans) la goutte d'eau et le terme $2k_B T \ln(r)$ qui favorise la l'éloignement de l'ion de la goutte d'eau...

ISM1 – ANNALE EXAMEN 2019

I.1 Rappeler la définition de la grandeur thermodynamique énergie libre F en fonction des grandeurs énergie interne U , entropie S et température T .

Réponse : une ligne maximum

I.2 Comment varie la grandeur énergie libre F lors de l'évolution spontanée d'un système microscopique isolé ?

Réponse : une ligne maximum

I.3 Supposons qu'un système microscopique isolé présentent deux états d'équilibre A et B pour lesquels la courbure de la surface d'énergie potentielle au voisinage de ceux états est identique. Quelle grandeur thermodynamique va permettre d'évaluer la stabilité relative de ces deux états ?

Réponse : l'énergie interne, l'enthalpie, l'entropie ?

I.4 Cette grandeur sera-t-elle la plus grande ou la plus faible pour l'état le plus stable entre A et B ?

Réponse : une ligne maximum

I.5 Un système microscopique isolé peut-il évoluer vers un état correspondant à la fois à un maximum de son énergie interne et de son entropie ?

Réponse : oui, non