

I) Un ensemble de $N = 23$ particules discernables possède une énergie totale $U = 8\epsilon$ et un volume fixe. Les niveaux permis ont les énergies $\epsilon_0 = 0$, $\epsilon_1 = \epsilon$ et $\epsilon_2 = 2\epsilon$. Montrer par un calcul explicite que la distribution la plus probable et la moyenne de toutes les distributions conduisent à des résultats pratiquement identiques pour les occupations des différents niveaux n_i .

II) On considère un système ayant deux niveaux non dégénérés d'énergies $\epsilon_0 = 0$ et $\epsilon_1 = \epsilon_0 + \Delta\epsilon$.

- Calculer la somme d'états q .
- Calculer le rapport des populations n_1/n_0 .
- Calculer les limites de n_0 et n_1 lorsque $T \rightarrow 0$ et $T \rightarrow \infty$.
- Calculer les limites de q lorsque $T \rightarrow 0$ et $T \rightarrow \infty$.
- Déduire des questions précédentes l'énergie totale du système.
- Calculer la capacité calorifique à volume constant. Tracer la courbe représentant c_V en fonction de la température.

III) Calculer l'entropie du mercure gazeux à la température $T = 630$ K et sous une pression $p = 1,013 \times 10^5$ Pa ($M = 200,6$ g mol⁻¹).

IV) Calculer la proportion de molécules de I_2 dans le niveau fondamental et dans les deux premiers niveaux vibrationnels excités à 25 °C. Le nombre d'onde de vibration est $\tilde{\nu} = 214,6$ cm⁻¹ (oscillateur harmonique).

V) Calculer l'entropie molaire standard du diazote à 298 K. Comparer avec la valeur obtenue expérimentalement $S^0 = 192,1$ J K⁻¹ mol⁻¹.

Données : constante rotationnelle $B = 1,9987$ cm⁻¹, nombre d'onde vibrationnel $\tilde{\nu} = 2359$ cm⁻¹, longueur de la liaison $l = 109,7$ pm.

VI) Établir l'expression permettant de calculer la pression de vapeur d'un cristal monoatomique, connaissant l'entropie du solide à la température T et l'enthalpie de sublimation $\Delta_{\text{sub}}H$. Déduire de cette expression :

- la pression de vapeur p_{vap} de l'argon à $T = 84$ K, connaissant l'entropie de l'argon solide $S^0 = 38,3$ J K⁻¹ mol⁻¹ ainsi que son enthalpie de sublimation $\Delta_{\text{sub}}H = 7940$ J mol⁻¹.
- l'enthalpie de sublimation du néon à $T = 25$ K, connaissant l'entropie du néon solide $S^0 = 14,7$ J K⁻¹ mol⁻¹ et sa pression de vapeur $p_{\text{vap}} = 0,426$ atm.

VII) Calculer l'entropie molaire et la capacité calorifique à volume constant de $\text{CH}_3\text{Cl}_{(\text{g})}$ à une température $T = 298,15$ K et sous une pression $p = 1$ atm. Comparer les résultats obtenus avec les valeurs expérimentales obtenues par calorimétrie : $S^0 = 234,5$ J K⁻¹ mol⁻¹ et $c_p = 40,8$ J K⁻¹ mol⁻¹.

Données : températures caractéristiques de rotation $\Theta_A = 7,33$ K et $\Theta_B = 0,705$ K ; nombres d'onde vibrationnels (dégénérescences) $\tilde{\nu}_i/\text{cm}^{-1}(g_i) = 2966; 1255; 731, 1; 3042(2); 1455(2); 1055(2)$; somme d'états électronique $q_{\text{el}} = g_0 = 1$.

VIII) Évaluer la constante d'équilibre de la dissociation $\text{Na}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{Na}_{(g)}$ à 1000 K, sachant que les atomes de sodium présentent un doublet à l'état fondamental. La distance Na – Na, le nombre d'onde vibrationnel et l'énergie de dissociation sont respectivement $d = 3,079 \text{ \AA}$, $\tilde{\nu} = 159,2 \text{ cm}^{-1}$ et $D_0 = 70,4 \text{ kJ mol}^{-1}$.

IX) - extrait de l'examen de mai 2009 - On considère la molécule d'oxyde d'azote NO à 298 K :

M_{O}	$15,9994 \text{ g mol}^{-1}$
M_{N}	$14,0067 \text{ g mol}^{-1}$
$d_{\text{N-O}}$	$1,1347 \text{ \AA}$
Θ_{vib}	5120 K
$g_{0,\text{ele}}$	2

Dans les questions suivantes, donner la valeur des différentes contributions : translation, rotation, vibration, électronique.

- calculer l'énergie interne standard.
- calculer la capacité calorifique standard à pression constante. Commentez l'accord trouvé avec la valeur calorimétrique $c_p^0(298 \text{ K}) = 29,936 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.
- Calculer l'entropie standard. Comparer avec l'expérience ($S^0(298 \text{ K}) = 210,76 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$).

X) - extrait de l'examen de mai 2015 - On veut calculer l'entropie absolue molaire standard du trifluorure de bore à $T = 298 \text{ K}$.

- On rappelle que BF_3 a une géométrie plane avec les angles F-B-F égaux à 120° . En déduire le nombre de symétrie σ . Calculer les températures caractéristiques de rotation Θ_1 et Θ_2 . Laquelle est comptée deux fois ? Justifier.
- Calculer les contributions de translation, rotation, électronique et nucléaire à l'entropie de BF_3 . Justifier toutes les approximations.
- On distingue 6 modes de vibration dans BF_3 , dont deux couples de valeurs très proches. On les compte donc double (voir les données), sans qu'il y ait véritablement dégénérescence. Calculer la contribution à l'entropie de chaque mode de vibration. En déduire la contribution totale de la vibration. Expliquer pourquoi elle n'est pas aussi négligeable qu'on aurait pu le prévoir.
- Comparer l'entropie totale obtenue avec la valeur expérimentale $S^0(\text{BF}_3) = 254 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ à $T = 298 \text{ K}$. Commenter.

Données :

Masses molaires, en g mol^{-1} : $M_{\text{B}} = 10,811$; $M_{\text{F}} = 18,998$.

Constantes rotationnelles, en GHz : $B_1 = 10,17$; $B_2 = 5,085$.

Températures caractéristiques de vibration (multiplicité), en K : 674,74(2) ; 976,4 ; 1254,3 ; 2076,4(2).

Constantes fondamentales

$$h = 6,62606957 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \quad c = 2,99792458 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1} \quad k = 1,3806488 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

$$\mathcal{N}_A = 6,02214129 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \quad R = 8,3144621 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Distribution de Maxwell-Boltzmann

$$\omega = \frac{N!}{\prod_i^{\text{etats}} n_i!} \quad \omega = N! \prod_i^{\text{niveaux}} \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$$

$$\frac{n_i^*}{N} = \frac{e^{-\epsilon_i/kT}}{q} \quad \frac{n_i^*}{N} = \frac{g_i e^{-\epsilon_i/kT}}{q}$$

$$q = \sum_i^{\text{etats}} e^{-\epsilon_i/kT} = \sum_i^{\text{niveaux}} g_i e^{-\epsilon_i/kT}$$

Sommes d'états moléculaires

$$q = q_{\text{trans}} \left(\frac{e}{N} \right) q_{\text{rot}} q_{\text{vib}} q_{\text{elec}} q_{\text{nucl}} = q_{\text{trans}} \left(\frac{e}{N} \right) q_{\text{rot}} q_0 q_{\text{vib}}^* q_{\text{elec}} q_{\text{nucl}}$$

$$q_{\text{trans}} = \frac{V}{\Lambda^3} \quad \Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k T}}$$

$$q_{\text{rot}} = \frac{T}{\sigma \Theta_{\text{rot}}} \quad q_{\text{rot}} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left(\frac{T^3}{\Theta_{A,\text{rot}} \Theta_{B,\text{rot}} \Theta_{C,\text{rot}}} \right)^{1/2} \quad \Theta_{\text{rot}} = \frac{h^2}{8\pi^2 I k} = \frac{hcB}{k}$$

$$q_{\text{vib}}^* = \frac{1}{1 - e^{-\Theta_{\text{vib}}/T}} \quad q_{\text{vib}} = q_{0,\text{vib}} q_{\text{vib}}^* = \frac{e^{-\Theta_{\text{vib}}/2T}}{1 - e^{-\Theta_{\text{vib}}/T}} \quad \Theta_{\text{vib}} = \frac{h\nu}{k}$$

$$g_{\text{elec}} = 2J + 1$$

Propriétés thermodynamiques

$$U = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V \quad F = -NkT \ln q \quad S = Nk \ln q + \frac{U}{T}$$

$$U = U_0 + NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q^*}{\partial T} \right)_V \quad F = U_0 - NkT \ln q^* \quad S = Nk \ln q^* + \frac{U - U_0}{T}$$

$$\text{particules indiscernables : } q \rightarrow \left(\frac{qe}{N} \right)$$

$$K_p = \prod_i \left(q_i^{0,*} \right)^{\nu_i} \cdot \left(\frac{1}{\mathcal{N}_A} \right)^{\sum \nu_i} \cdot e^{-\Delta_r E_0/RT}$$