

**Licence Sciences et Technologies – Mention Sciences de la Matière**  
**31CM65 – Électrochimie et Thermodynamique Statistique**

Thermodynamique Statistique – durée conseillée : 1 heure

**Remarques :** Aucun document n'est autorisé. Les calculatrices ne sont autorisées qu'à des fins de calcul. Toute réponse doit être justifiée.

**Exercice I :** on étudie la molécule d'hexafluorure de soufre SF<sub>6</sub> à 25 °C sous 1 atm. Les données issues de la spectroscopie sont les suivantes :

- constante rotationnelle :  $B = 2,5837$  GHz
- nombres d'onde vibrationnels, en  $\text{cm}^{-1}$  : 311, 62 ; 468, 98 ; 551, 92 ; 586, 30 ; 677, 84 ; 881, 17

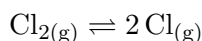
1) Pourquoi une seule constante rotationnelle est-elle obtenue ? Quel est le nombre de symétrie  $\sigma$  ?

2) Calculer l'entropie molaire standard de SF<sub>6</sub> en négligeant la contribution de la vibration. Comparer avec la valeur expérimentale  $S^0 = 299,12 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . L'approximation est-elle justifiée ?

3) Combien de modes de vibration possède la molécule ? Quel est le nombre d'onde dont la contribution aux propriétés thermodynamiques est la plus significative ? Quelles données manquent à cet exercice pour pouvoir calculer la contribution de la vibration à l'entropie ?

*Données :* masses molaires en  $\text{g mol}^{-1}$  :  $M_S = 32,065$  ;  $M_F = 18,998$ .

**Exercice II :** le dichlore Cl<sub>2</sub> se dissocie à haute température suivant l'équilibre :



1) Les particules sont-elles discernables ? Pourquoi utilise-t-on les sommes d'états considérant le niveau fondamental à zéro dans la relation donnant  $K_p$  ?

2) Calculer la constante  $K_p$  de cet équilibre à 1500 K sous 1 atm.

*Données :*  $\Theta_{\text{rot}} = 0,3310$  K  
 $\Theta_{\text{vib}} = 731,8$  K  
 $M_{\text{Cl}} = 35,453 \text{ g mol}^{-1}$   
 $g_{\text{ele}}^0(\text{Cl}) = 2$   
 $D_0 = 239,7 \text{ kJ mol}^{-1}$

## 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

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

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

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

## Sommes d'états moléculaires

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

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

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

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

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

## Propriétés thermodynamiques

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

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

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

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