

L3 SM - UE 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.

On étudie la réaction de dissociation de l'acide chlorhydrique en phase gaz, à 1200 K sous une pression de 1 atm :



- 1) Calculer l'entropie absolue molaire standard de chaque réactif et produit de la réaction, en détaillant chaque contribution. En déduire $\Delta_r S^0$.
- 2) Calculer la capacité calorifique à pression constante c_p^0 en fonction de la température pour chaque réactif et produit.
- 3) Expliquer la signification de chaque terme dans l'expression de K_p . Calculer la constante de l'équilibre étudié. En déduire $\Delta_r G^0$ et $\Delta_r H^0$. Expliquer le signe de $\Delta_r S^0$ et $\Delta_r H^0$.

Données : $B_{\text{rot}} = 308,096 \text{ GHz}$
 $\Theta_{\text{vib}} = 4104,6 \text{ K}$
 $M_{\text{Cl}} = 35,453 \text{ g mol}^{-1}$
 $M_{\text{H}} = 1,002 \text{ g mol}^{-1}$
 $g_{\text{ele}}^0(\text{Cl}) = g_{\text{ele}}^0(\text{H}) = 2$
 $D_0 = 428,0 \text{ kJ mol}^{-1}$

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

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