

L3 SM - UE 31CM65
Thermodynamique Électrochimique 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.

Cours — À partir de l'expression de l'énergie libre, déduire l'équation d'état des gaz parfaits. Lister et justifier toutes les approximations faites lors de ce calcul. On rappelle que $dF = -PdV - SdT$.

Exercice — On veut calculer l'entropie absolue molaire standard du trifluorure de bore à $T = 298$ K.

1) 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.

2) Calculer les contributions de translation, rotation, électronique et nucléaire à l'entropie de BF_3 . Justifier toutes les approximations.

3) 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.

4) Comparer l'entropie totale obtenue avec la valeur expérimentale $S^0(\text{BF}_3) = 254 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ à $T = 298$ K. Commenter.

Données :

Masses molaires, en g mol^{-1} : $M_B = 10,811$; $M_F = 18,998$.

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

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

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

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

Sommes d'états moléculaires

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

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

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

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

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

Propriétés thermodynamiques

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

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

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

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