

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.

**Exercice —** Le texte ci-dessous est un extrait du fichier de sortie d'un calcul quantique réalisé avec le logiciel Gaussian. Il s'agit des propriétés thermodynamiques et spectroscopiques de la molécule d'ammoniac  $\text{NH}_3$ .

```

Temperature 298.150 Kelvin. Pressure 1.00000 Atm.
Atom 1 has atomic number 7 and mass 14.00670
Atom 2 has atomic number 1 and mass 1.00800
Atom 3 has atomic number 1 and mass 1.00800
Atom 4 has atomic number 1 and mass 1.00800
Molecular mass: 17.03070 amu.
This molecule is an oblate symmetric top.
Rotational constants (GHZ): 286.13848 286.13848 190.15875
Zero-point vibrational energy 87563.9 (Joules/Mol)
20.92826 (Kcal/Mol)
Vibrational temperatures (Kelvin): 1592.73 2375.64 2375.64 4800.65 4959.16 4959.16
      E (Thermal)          CV          S
      KCal/Mol          Cal/Mol-Kelvin  Cal/Mol-Kelvin
Total          22.724          ?????          46.030
Electronic     0.000          0.000          0.000
Translational  0.889          2.981          ?????
Rotational     0.889          2.981          ?????
Vibrational    20.947          ?????          ?????
      Q          Log10 (Q)          Ln (Q)
Total Bot      0.929815D-07          -7.031603          -16.190865
Total V=0      0.203658D+09          8.308902          19.131953
Vib (Bot)      0.459071D-15          -15.338121          -35.317328
Vib (V=0)     0.100551D+01          0.002385          0.005491
Electronic     0.100000D+01          0.000000          0.000000
    
```

1) Quel est le nombre de symétrie de la molécule? Pourquoi deux températures caractéristiques de rotation sont-elles identiques? Convertir ces températures en Kelvins. Le nombre de modes de vibration est-il conforme à celui attendu? Y a-t-il des dégénérescences? Retrouver le facteur de conversion de calories en joules.

2) Expliquer pourquoi les contributions de la translation et de la rotation sont identiques pour l'énergie et  $c_V$ . Vérifier les valeurs données. Pourquoi l'énergie vibrationnelle représente-t-elle une si grande proportion de l'énergie totale? Expliquer pourquoi les niveaux d'énergie électroniques ne contribuent pas aux propriétés thermodynamiques?

3) Calculer les valeurs manquantes (remplacées ci-dessus par ?????) : entropie et capacité calorifique à volume constant. Expliquer les proportions de chaque type de contribution.

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

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