

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.

On donne ci-dessous un extrait du fichier de sortie d'un calcul quantique. En vous aidant des informations qu'il contient, répondez aux questions suivantes :

- 1) Identifiez la molécule. Quelle est sa géométrie? Pourquoi deux modes de vibration possèdent-ils la même température caractéristique?
- 2) Une erreur grossière a été introduite dans le texte : corrigez-la.
- 3) Retrouvez par le calcul les grandeurs thermodynamiques qui ont été effacées : entropie absolue standard et capacité calorifique à volume constant. La valeur totale n'est donnée que pour vérification finale (rappel : 1 cal = 4,184 J, 1 atm = 1,01325 bar).

```
- Thermochemistry -
-----
Temperature 298.150 Kelvin. Pressure 1.00000 Atm.
Atom 1 has atomic number 6 and mass 12.011
Atom 2 has atomic number 8 and mass 16.000
Atom 3 has atomic number 8 and mass 16.000
Molecular mass: 44.011 amu.
...
This molecule is a prolate symmetric top.
Rotational symmetry number 3.
Rotational temperature (Kelvin) 0.54983
Rotational constant (GHZ): 11.456680
Zero-point vibrational energy 29372.9 (Joules/Mol)
7.02030 (Kcal/Mol)
Vibrational temperatures: 906.75 906.75 1881.38 3370.62
(Kelvin)
...

```

	E (Thermal) KCal/Mol	CV Cal/Mol-Kelvin	S Cal/Mol-Kelvin
Total	8.689	7.052	51.220
Electronic	0.000	0.000	0.000
Translational	0.889	?????	???????
Rotational	0.592	?????	???????
Vibrational	7.208	?????	0.828

	Q	Log10(Q)	Ln(Q)
Total Bot	0.245686D+05	4.390381	10.109225
Total V=0	0.343785D+10	9.536288	21.958113
Vib (Bot)	0.789605D-05	-5.102590	-11.749148
Vib (V=0)	0.110488D+01	0.043317	0.099740
Electronic	0.100000D+01	0.000000	0.000000
Translational	0.114762D+08	7.059797	16.255783
Rotational	0.271128D+03	2.433174	5.602590

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

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