

L3 SM - UE 31CM65
Électrochimie et Thermodynamique Statistique

Thermodynamique Statistique – durée conseillée : 1 heure

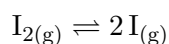
Remarques : Aucun document n'est autorisé. Les calculatrices ne sont autorisées qu'à des fins de calcul. Toute réponse doit être justifiée.

Questions de cours

- a) Démontrer le principe d'équipartition de l'énergie pour le calcul de l'énergie interne de translation et de rotation. Quel est le rôle de l'indiscernabilité des molécules ?
- b) Définir le nombre de symétrie σ . En déduire la valeur de σ pour les molécules suivantes : CH_4 , H_2O , 1,2-dichloroéthane, SF_6 , *para*-phénylphénol.
- c) Combien de modes de vibration les molécules précédentes possèdent-elles ?

Dissociation du diiode

Calculer la constante d'équilibre K_p de la réaction de dissociation du diiode gazeux à $T = 800 \text{ K}$:



On précise que l'état fondamental de l'atome d'iode est dégénéré quatre fois.

Données : $M_I = 127 \text{ g mol}^{-1}$
 $d_{I-I} = 266 \text{ pm}$
 $\Theta_{\text{vib}} = 308 \text{ K}$
énergie de dissociation de l'état fondamental : $D = 1,5417 \text{ eV}$

Constantes fondamentales

$$h = 6,62606957 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \quad c = 2,99792458 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1} \quad k = 1,3806488 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

$$\mathcal{N}_A = 6,02214129 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \quad R = 8,3144621 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad e = 1,6021766 \text{ C}$$

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

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

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

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

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