

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 — Décrire chaque terme de l'expression de la constante d'équilibre K_p . Expliquer à l'aide d'un diagramme à quoi correspond l'énergie $\Delta_r E^0$.

Exercice — On étudie la molécule de formaldéhyde CH_2O à $T = 298 \text{ K}$.

- 1) Définir le nombre de symétrie σ . Quelle sera sa valeur pour CH_2O ? Citer des exemples de molécules possédant des valeurs de σ égales à 4, 5, 6, 8.
- 2) Démontrer le principe d'équipartition de l'énergie. Pourquoi ne peut-il pas s'appliquer à la vibration? En déduire la contribution de la translation et de la rotation à l'entropie et à la capacité calorifique à pression constante du formaldéhyde.
- 3) Comment expliquer le fait qu'une des températures caractéristiques de rotation est plus importante que les deux autres? À quel axe principal de rotation est-elle associée?
- 4) Combien de modes de vibration possède la molécule de formaldéhyde? Le plus petit nombre d'onde de vibration est donné : calculer la contribution de ce mode à l'entropie. La contribution des autres modes sera-t-elle plus grande ou plus petite?
- 5) Les valeurs expérimentales à $T = 298 \text{ K}$ sont $S^0(\text{CH}_2\text{O}) = 218,8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ et $c_p^0(\text{CH}_2\text{O}) = 35,426 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Interpréter la proportion de la vibration à ces deux grandeurs (Note : on ne demande *pas* de calculer c_p de vibration).

Données :

Masses molaires, en g mol^{-1} : $M_C = 12,01$; $M_H = 1,01$; $M_O = 16,00$.

Températures de rotation en K : $\Theta_1 = 13,519$; $\Theta_2 = 1,834$; $\Theta_3 = 1,615$.

Plus petit nombre d'onde de vibration, en cm^{-1} : 1157.4.

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

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