

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 — 1) Expliquer le principe d'équipartition de l'énergie. En déduire l'expression de l'entropie de translation en fonction de la température, de la pression et de la masse de la molécule.

2) À partir de l'énergie libre $dF = -PdV - SdT$ et de la somme d'états, retrouver l'équation d'état des gaz parfaits.

Exercice — On étudie la molécule d'ammoniac NH_3 en phase gaz (considéré comme parfait).

1) Calculer l'entropie absolue molaire standard de l'ammoniac à 298 K. Expliquer les proportions des différentes contributions.

2) Calculer la capacité calorifique à volume constant de l'ammoniac à 298 K. Expliquer les proportions des différentes contributions.

Données :

Masses molaires en g mol^{-1} : $M_N = 14,01$; $M_H = 1,008$.

Constantes rotationnelles en cm^{-1} (dégénérescence) : 9,545(2) ; 6,343(1).

Nombres d'onde de vibration en cm^{-1} (dégénérescence) : 1107(1) ; 1651(2) ; 3337(1) ; 3448(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 : $q \rightarrow \left(\frac{qe}{N} \right)$

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