***Introduction général sur la thermodynamique :***

 La thermodynamique est la science qui étudie et décrit le comportement de la matière ou des systèmes, en fonction des notions de **température T** d’**énergie** (chaleur Q, travail W ….) et **d’entropie S** .la thermodynamique :

* Etudie l’évolution ou les **transformations** de la matière ou des systèmes en considérant les variations d’état du système, lors d’échanges d’énergie entre le milieu extérieure et le système
* Repose sur 2notions de base, l’énergie interne (U) et l’entropie (S) qui satisfont aux deux principes suivant, qui stipulent que :
* L’énergie se conserve (premier principe de conservation de l’énergie)
* L’entropie ne peut qu’augmenter (deuxième principe d’évolution)

L’objet de la thermodynamique est d’étudier le fonctionnement et le bilan d’énergie des machines thermiques et aussi les échanges ou transferts de chaleur dans un système ou entre deux systèmes.

* Dans les **machines thermiques** on assiste à une conversion d’énergie d’une forme en une autre (chaleur -› travail ou inversement)
* Dans les échanges de chaleur, il y a transfert de chaleur par suite d’une différence de température dans le système ou entre deux systèmes.

**Ex1** **:** dans les machines thermodynamiques (TD), il y production de travail par conversion de chaleur en travail (les moteurs thermiques, les centrales thermiques ou nucléaires….)

**Ex2 :** dans les machines dynamo thermiques (DT) par contre, il y a transfert de chaleur d’une source froide a une source chaude grâce à un apport de travail (les machines frigo, et le pompes à chaleur, les liquéfacteurs…..)

On distingue entre quatre principaux mécanismes de transfert de chaleur : la conduction, la convection, le rayonnement et les changements d’état de la matière les applications de ces transferts de chaleur concernent les domaines :

* De l’isolation thermique et du stockage des gaz liquéfies (cryogénie)
* Du chauffage et de la climatisation des locaux
* De la conception et du choix des échangeurs de chaleur

On peut décrire la thermodynamique de 2 manières ou aspects différents :

* L’aspect **macroscopique** : on s’intéresse aux propriétés de la matière ou du système à l’échelle globale ou macroscopique, alors les propriétés sont décrites par des variables d’état macroscopique, telles (P, V, T, m)
* L’aspect **microscopique** : on s’intéresse aux propriétés de la matière à l’échelle microscopique ou atomique en utilisant comme variables les grandeurs cinétiques des atomes ou molécules individuelle (Pi, Vi, Ei, …….)

Selon que l’on considère l’un ou l’autre de ces aspects, on distingue alors entre la thermodynamique classique ou la thermodynamique statistique.

La **thermodynamique classique** n’a besoin d’aucune hypothèse sur la structure atomique de la matière, elle explique le comportement de la matière ou des systèmes en fonction de leurs variation d’énergie et d’entropie :

* Elle décrit uniquement les états initiaux et finaux des systèmes en évolution et dresse le bilan énergétique du système
* Le chemin suivi par la transformation du système peut jouer un rôle (notion de réversibilité des transformations)
* Elle ne cherche pas à élucider les mécanismes des transformations

La **thermodynamique statistique** par contre, cherche à expliquer l’origine et la signification des variables macroscopiques (P, T) et des notions de chaleur, de travail et d’entropie, en les reliant directement au mécanisme de l’agitation moléculaire. Ainsi, on explique les notions de température, de pression et de la chaleur.

Thermodynamique

Statistique

Généralités, définitions, bases

Fonction de Gibbs (Energie libre ) :

L’énergie de Gibbs représentée par le symbole G

1. Niveaux d’énergie moléculaire et distribution de Boltzman
2. *Introduction, hypothèses*

Soit un système formé de *n* molécules. On sait définir l’énergie d’un système mais on n’en connaît pas la distribution. En effet, à l’intérieur du système il y a des collisions entre molécules, ce qui redistribue en permanence l’énergie : Il est donc impossible de connaître la distribution énergétique.

On distingue 4 modes de mouvement, et donc d’énergie, pour les molécules :

* La translation
* La rotation
* La vibration
* Electronique (déformation du nuage)

La description la plus fine que l’on puisse réaliser est de préciser le nombre de molécules possédant des énergies particulières. A une énergie *εi*, on associera le nombre *ni* de molécules se trouvant à cette énergie, mais l’identité de ces molécules ne pourra être connue.

Pour une même *énergie totale* du système, il pourra y avoir plusieurs configurations possibles. Nous allons déterminer la plus probable et nous travaillerons sur celle-ci. Pour cela, on émet deux hypothèses :

* Les molécules sont indépendantes les unes des autres, ce qui implique  (il n’y a pas d’énergie d’interactions).
* Il n’y a pas d’exclusion de niveau : toutes les molécules peuvent occuper tous les niveaux. On pose pour premier niveau *ε1 = 0*. Ceci entraîne l’existence d’une constante pour la détermination de l’énergie totale :



1. *Configuration, poids statistique*

On représentera un échantillon en écrivant la configuration du système :

 avec *ni* : nombre de molécule à l’énergie *εi*.

On voit bien que pour une même énergie totale et un nombre totale de molécules identiques, il peut y avoir plusieurs configurations possibles : il va nous falloir déterminer la plus probable.

Par exemple : pour un nombre total de molécules identique *N*, on peut avoir :

 ou, etc.

La seconde configuration peut être obtenue de façons différentes et a donc plus de chances d’exister que la première qui ne peut être obtenue que d’une seule manière. La chance pour une molécule d’être au niveau énergétique *i* est :



On définit alors le poids statistique d’une configuration par :



d’où :



Ce poids statistique est celui d’un système sans états dégénérés. Chaque état est unique.

Pour trouver la configuration la plus probable, nous allons calculer la dérivée par rapport à *N* puis regarder où elle s’annule.

On pose pour cela deux conditions :

* Conservation de l’énergie : 
* Conservation de la matière (système fermé) : 



de plus :

 et  et 

Les solutions trouvées pour ce système seront indépendantes. Pour résoudre ce système, on utilise la méthode des *multiplicateurs de Lagrange* :

 Une contrainte doit être multipliée par une constante puis ajoutée à l’équation de variation principale. Les variations sont ensuite traitées comme si elles étaient indépendantes. Les constantes sont déterminées à la fin du calcul.







Pour linéariser les factoriels avec le logarithme, nous utiliserons la formule de Stirling :

 et , satisfaisante pour *x > 10*.

Donc :





D’où :



Or :

 si *i = j*, 0 sinon.



La formule initiale devient :



D’où :



* *β = 1/ kT*.
* 



On définit alors la probabilité d’avoir une molécule dans l’état *i* et le taux d’occupation des niveaux :



1. Fonction de partition moléculaire
2. *Définitions, généralités*

En thermodynamique statistique, on appellera le nombre d’Avogadro *L* pour ne pas le confondre avec le nombre de molécules. *R = k L*.

La fonction de partition moléculaire est définie par :



Si plusieurs états ont la même énergie, on dit qu’ils sont dégénérés. On associe alors un terme de dégénérescence de l’état *j* que l’on note *gj*.



L’importance de la fonction de partition est liée au fait qu’elle contient toute l’information thermodynamique du système de particules indépendantes en équilibre thermique considéré.



Or 

Donc :



De plus *q* dépend du volume du système par rapport à *β* (inverse de la température) et de l’environnement extérieur, donc :



Toutes les fonctions thermodynamiques peuvent s’exprimer avec la fonction de partition *q*. *q* se généralise pour les systèmes où l’on considère les interactions entre les molécules.

Quand *T → 0*, *q* est de la forme exp(*- x*), avec *x = εi / kT*.

L’énergie du niveau est non nulle mais si *T* tend vers 0, les niveaux supérieurs sont de moins en moins peuplés, donc *ni → n1* et *εi → ε1 = 0*. Le premier niveau sera le seul rempli avant que la température n’arrive à 0 puisque la température est continue alors que les états énergétiques sont discontinus donc, *x → 0*





Car seul le premier niveau est peuplé et son énergie est nulle.

Quand *T → ∞*, l’énergie totale tend aussi vers l’infini donc tous les niveaux sont peuplés et *β* tend vers 0, donc :



 Nombre de niveaux occupés

Le nombre de niveaux occupés peut être infini.

La valeur de *q* à très haute température donne le nombre d’états accessibles pour le système considéré.

Considérons maintenant le cas particulier des niveaux énergétiques régulièrement espacés (OHL).

*ε0 = 0*,*ε1 = ε*, *ε2 = 2ε*,…,*εn = nε*

 (Suite géométrique)

Somme de la suite géométrique :





Les valeurs expérimentales des énergies viennent des études spectroscopiques (modes de vibration). Par exemple pour la molécule de diiode *I2*.

*ν =* 214,6 *cm-1*

L’énergie de vibration est donnée en *cm-1*, donc nous allons exprimer *β* en *cm*.





On considère que par tranche de 100 *K*, on ajoute 70 *cm-1*

Ici : *εβ = 214,6 / 207,223 = 1,036*

* *P0 = 0,645* : 64,5 % d’occupation.
* *P1 = 0,645* exp( *- 1,036*) *= 0,229*
* *P2 = 0,081.*
* *Etc.*

*q = 1,550* est voisin de 1, cela signifie que le premier niveau est le plus occupé. Si on élève la température, le produit *εβ* va décroître et donc *q* va croître : la population se déplace vers les niveaux supérieurs.

1. *Fonction de partition de translation*

On considère un gaz monoatomique dont les molécules n’interagissent pas et sont uniquement animées d’un mouvement de translation. Ce gaz est contenu dans une enceinte de dimension *X, Y, Z* (directions indépendantes) donc de volume *V = XYZ*.



Or :



Donc :



Comme les trois directions sont indépendantes :



Nous n’étudierons donc qu’une seule direction, les autres termes s’en déduirons.

Energie d’une particule dans un puits carré :



*m* : masse réelle de la particule.



En première approximation, on dira que les niveaux sont suffisamment rapprochés pour qu’on puisse passer à l’intégrale.



En passant de la borne inférieure 1 à 0, on vérifiera que l’on n'introduit pas de discontinuité.

On résout cette intégrale par changement de variable :



D’où maintenant :





Donc :



Ce qui intervient dans la fonction de partition est le volume occupable par le gaz, c’est à dire *V*.

Ex : *H2* dans 100 *cm3* à 298 *K* : *Q =* 2,74.1026.

*Q* est très grand. L’énergie de la translation est l’énergie cinétique de la particule, par conséquent la différence entre les niveaux est très faible, ce qui justifie l’approximation.







Or :



C’est la valeur expérimentale des gaz monoatomiques. Pour les gaz plus complexes, d’autres modes de déplacement interviennent dans le *CV*. *CV(monoatomiques) = CV(translation)*.

Pour tous les gaz, on aura le même *CV* de translation.

1. Ensemble canonique, hypothèse ergodique
2. Définitions, hypothèse ergodique
3. *Hypothèse ergodique*

Ce chapitre sera principalement une synthèse du précédent à un ensemble de particules possédant chacune plusieurs mode d’énergie (translation, vibration, rotation, électronique). Nous allons construire un ensemble théorique constitué d’éléments. On entend par élément, un système en contact thermique avec son réservoir pris de manière à ce que celui-ci soit le plus grand possible : le réservoir idéal est donc tout ce qui n’appartient pas au système.

Si l’on considère plusieurs système, le réservoir d’un système contient donc tous les autres systèmes. Le réservoir pourra donc être considéré comme un ensemble de systèmes. L’élément devient donc le système plus son réservoir, c’est à dire tous les autres systèmes.

On considère un ensemble de *η* éléments (peut être infini).

Ceci constitue un ensemble canonique sur lequel nous ne possédons que très peu d’information. Si le système est isolé, il reste dans un état quantique défini, mais s’il ne l’est pas, c’est qu’il y a échange d’énergie avec le réservoir et donc modification de son état quantique. On ne peut alors connaître ni son état initial ni son évolution.

L’ensemble que l’on vient de définir va nous permettre de résoudre ce problème en posant plusieurs conditions :

* Nous identifions la moyenne dans le temps des propriétés du système aux propriétés mesurables du système. La moyenne de l’énergie du système est donc assimilée à *U*.
* Nous supposerons que nous obtenons exactement la même valeur pour la propriété macroscopique si au lieu d’évaluer la moyenne dans le temps du système unique, nous prenons la moyenne de la propriété de tous les éléments de l’ensemble à un instant donné quand le nombre d’éléments *η* tend vers l’infini.

Cette hypothèse, appelée hypothèse *ergodique* dit que la moyenne de la propriété étudiée sur tout l’espace est égale à la moyenne de la propriété pour un système sur tout le temps.

1. *Energie, fonction de partition*

On recherche l’énergie globale *E* répartie sur les *η* systèmes. L’énergie moyenne par système est alors *E / η*, que nous identifierons à *U* lorsque *E → ∞* et *η → ∞*.

Les systèmes sont en contact thermique, donc chacun voit les autres comme un réservoir.

On recherche les *ni* éléments qui ont l’énergie *εi*. On définit alors *Wi* le poids statistique de chaque configuration. La probabilité pour qu’un système porte toute l’énergie de l’ensemble est quasiment nulle.

Si on arrive à définir la configuration la plus probable, on pourra prétende connaître la configuration réelle de l’ensemble.





On résout de même que dans le chapitre précédent.

On définit la même probabilité :



On définit alors une fonction de partition canonique :

 donc, 

De même :



1. Fonction de partition pour des molécules indépendantes
2. *Fonction de partition*

L’énergie d’un élément est la somme des énergies des molécules composant cet élément :



où *Ni* est le nombre de molécules composant l’élément *i*.

La fonction de partition devient :





Les molécules étant indépendantes et sans interactions, on a :





La fonction de partition canonique de l’élément contenant *N* molécules est égale à *qN*. Nous sommes dans le cas où les molécules sont discernables et sans interactions. Lorsque les molécules sont indiscernables, on introduit une correction .

Les molécules sont dites discernables lorsque l’on peut déterminer leur position dans l’espace, par exemple par analyse cristallographique. A l’état gazeux, elles sont indiscernables.

Les molécules peuvent aussi être considérées comme discernables lorsqu’elles sont de natures différentes.

1. *Entropie statistique*
2. ***Expression***

L’entropie statistique est la mesure de la répartition de l’énergie : *Q / T*, elle représente la répartition de l’énergie du système donc l’ordre.





On voit clairement que la différentielle de *U* est composée de deux termes :

* Un terme d’échauffement (le second) : On a vu que lorsque l’on élève la température c’est le nombre de molécules sur les niveaux qui varie mais pas les niveaux eux-mêmes.
* Un terme mécanique : les énergies des niveaux varient sans toucher à leur population.





Approximation de Stirling :







Or : 





car 

Nous aurons deux expressions possibles pour *Q*, celle pour les molécules discernables et celle pour les molécules indiscernables.

Molécules discernables :



Molécules indiscernables :





1. ***Détermination de β***



Or :



Donc :



Or :



Donc, par identification :



1. *Contribution des différents modes de mouvement*

Les modes fondamentaux de répartition d’énergie sont indépendants. Ceci n’est qu’une approximation, mais elle est satisfaisante dans la plupart des cas, le couplage étant généralement faible. On utilise le principe de superposition pour étudier de tels gaz présentant plusieurs modes énergétiques.

1. ***Contribution de la translation***



*qt* augmente avec la température. *qt* ≈ 1030 à *T =* 293 *K*.

1. ***Contribution de la rotation***

Pour calculer *qrot*, nous allons introduire les énergies de rotation *εrot*, puis nous regarderons s’il y a dégénérescence de certains niveaux, c’est à dire qu’un niveau d’énergie ne corresponde qu’à un état rotationnel. Or à un niveau correspond plusieurs état rotationnels caractériser par les nombres *j* et *M*.



Or,  = la dégénérescence des niveaux rotationnels. *Erot* est mesurée par le moment cinétique, or la projection du moment cinétique donne toujours deux composantes, une à *+ j* et une à  *- j* suivant qu’on obtient le moment dans le sens direct ou dans le sens indirect.





*c*: vitesse de la lumière, 3.1010 *cm.s –1*.

*B* : constante de rotation (en *cm –1*).

La détermination de la dégénérescence se calcule et s’obtient expérimentalement. Dans le cas de la toupie sphérique, *J* est *2J +1* fois dégénéré.

Calcul de *q* pour une molécule hétéro atomique

Ex : *HCl* *B =* 10,59 *cm-1*







|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| J | *0* | *1* | *2* | *3* | *4* | *5* | *6* | *7* | *8* | *9* | *10* |
| *J(J +1)* | *0* | *2* | *6* | *12* | *20* | *30* | *42* | *56* | *72* | *90* | *110* |
| *Exp(-)* | *1* | *0,903* | *0,736* | *0,542* | *0,36* | *0,216* | *0,117* | *0,057* | *0,025* | *0,01* | *0,004* |
| *2J + 1* | *1* | *3* | *5* | *7* | *9* | *11* | *13* | *15* | *17* | *19* | *21* |
| *(2J +1) exp(-..)* | *1* | *2,709* | *3,68* | *3,794* | *3,24* | *2,376* | *1,521* | *0,955* | *0,425* | *0,290* | *0,084* |

Moment d’inertie



Où *I* est le moment d’inertie de la molécule autour de l’axe *B*. On applique le même principe d’intégration que pour la translation.

Donc :



Cette formule est valable uniquement pour une molécule hétéroatomique avec *σ* = 1 ou pour une molécule homonucléaire avec *σ* = 2.



*A,B,C* : constante de rotation autour des axes A, B et C (3 axes orthonormés de l’espace).

Ex : Ethylène.

 *A =* 4,8 *cm -1*.

 *B =* 1,0012 *cm -1*.

 *C =* 0,8282 *cm -1*.

*qrot =* 660,6

Toute la rotation est quasiment peuplée à la température ambiante. Comme l’énergie de rotation a une valeur finie, les niveaux énergétiques sont très rapprochés.

Le calcul montre que les molécules possédant de grands moments d’inertie ont des fonctions de partitions importantes. On dit qu’il y a tassement des niveaux énergétiques pour les molécules lourdes et qu’à température ambiante un grand nombre d’états sont peuplés.

Ceci justifie a posteriori le calcul de *qrot* grâce à l’intégrale (cf translation).

1. ***Contribution de la vibration***



Or :



Toutes les vibrations sont indépendantes les unes des autres, ce qui nous permet d’éliminer d’éventuels couplages (modèle des oscillateurs).

En analysant un spectre IR, on ne peut pas savoir si les vibrations proviennent de modes propres ou de couplages. On mènera le calcul comme s’ils provenaient tous de modes propres.

L’élévation de température peut aussi entraîner l’apparition de nouveaux modes de couplage, on introduira de nombreux écarts. Cette extrapolation est une indication, il faudra vérifier que la prévision est satisfaisante.



Les molécules étant considérées comme des ensembles d’oscillateurs, on prendra leurs énergies par le potentiel harmonique.

, *V =* 0, 1, 2…

, *k* : constante de force, *μ* : masse réduite.

Toutes les valeurs sont permises.





Pour une molécule poly atomique, on applique cette fonction de répartition à chaque oscillateur :



La fonction de partition contient un terme constant qui est le *ε0*. Nous avons donc un décalage d’origine pour la fonction de partition.

Comme nous nous intéressons à la population des niveaux c’est l’expression  qui sera étudiée pour connaître la répartition des molécules sure les niveaux d’énergie. Autrement dit, on ne tient pas compte du numérateur pour le calcul de *U – U0*.



Le numérateur qui intervient dans la dérivée se simplifie avec celui de 1 */ q*

Il ne reste que ce qui peut être associé à un simple décalage d’origine. De plus expérimentalement, sur la molécule d’eau par exemple, on voit que plus la fréquence de vibration est basse, plus la température aura d’effet sur la population des niveaux.

1. ***Contribution du mode électronique***

La fonction de partition pour la configuration électronique va être égale à 1 dans notre domaine d’étude car les *βε* sont très élevés (odg 20000 *cm –1*).

Comme on prend *q = 1* cela signifie que seul le premier niveau est peuplé, mais il existe une dégénérescence des niveaux :



Il va falloir déterminer la dégénérescence (cf. atomistique)

Il s’agit de la dégénérescence due au couplage spin – orbite : . L’énergie de l’état fondamentale sera prise égale à 0.

1. Fonctions thermodynamiques

Energie interne :





avec  (discernable) ou  (indiscernable).

Energie libre :

, pour le calcul, on pose *F0 = U0*.





Application au gaz parfait :







Pour un gaz parfait monoatomique, le seul mode de mouvement est la translation et :



Donc :



Enthalpie libre :

, 



Pour un gaz parfait monoatomique : , avec *q = qtrans* ( seul mode de mouvement pour un gaz parfait monoatomique).

Pour un gaz parfait poly atomique : , en effet c’est la translation qui porte l’indiscernabilité.

Donc :







On pourra rencontrer une autre écriture en posant la fonction de partition molaire :



## Récapitulation













*Molécules libres, indiscernables : modes externes*







*Molécules discernables : modes internes*

Les molécules sont spatialement figées. Ceci est absolument vrai les solides et partiellement pour les liquides.

Pour chaque mode interne *i = vib, rot, electr*.







On pourra donc écrire d’une manière générale :





1. Application
2. *Energie moyenne*





Donc :



Avec :

*j = rot, tran, vib, el*

1. ***Translation***







On retrouve la formule de Boltzmann.

Les énergies moyennes que l’on vient d’exprimer, sont indépendantes de la masse de la molécule et de la taille du récipient. Ceci confirme la deuxième loi de Joule :



On a fait le calcul dans le cas d’un gaz parfait, nous n’avons pas considéré les interactions *XY*, *XZ*, *YZ*. En mécanique classique, l’énergie moyenne de translation est l’énergie cinétique de la molécule, on a donc :



1. ***Rotation***



A *basse température*, l’expression est traitée terme à terme avec l’expression :



Dans le cas de molécules diatomiques hétéro nucléaires, toutes les valeurs de *J* contribuent à la somme. On pose *b = βhcB*.





Quand T faible : i.e. *hcB >> kT*, 

Quand T grand : i.e. *hcB << kT*, 

En mécanique classique, une molécule linéaire possède deux axes de rotation et son énergie est :



On dira donc que chaque axe, degré de liberté, contribue à l’énergie moyenne pour *½ kT*.

Pour une molécule non linéaire, possédant trois axes de rotation, on aura donc :



1. ***Vibration (modèle OLH)***







Quand T grand : i.e. , dl2 : . En mécanique classique :



Le terme d’énergie potentiel et le terme d’énergie mécanique participent chacun à l’énergie moyenne pour *½ kT*. Ceci à la condition que l’on n'ait pas d’effet quantique sinon nous aurons des termes supplémentaires.

1. ***Distribution d’énergie***

On cherche à savoir si l’énergie est plutôt concentrée autour de la valeur de l’énergie moyenne ou si elle est plutôt étalée, on calcule donc l’écart type :







Application OHL :



1. *Capacités calorifiques*



On effectue un changement de variable :



D’où :



sachant que :



On peut c décomposer la capacité calorifique suivant la participation des différents modes de mouvements :





On a déjà vu la contribution du mode de translation ; c’est la capacité calorifique d’un gaz parfait monoatomique : 

Cette contribution est unique pour les gaz monoatomiques.

*  pour une molécule linéaire,
*  pour une molécule non linéaire.

Ce sont les comportements à hautes températures. A basse température, la contribution de la rotation tend vers 0.

Pour la vibration, il y a autant de capacité(s) que de mode(s) propre(s) de vibration et pour chaque mode, la contribution est :



A basse température, ce dernier tend vers 0 et à haute température, il tend vers *nR*.

La contribution du mode électronique à la capacité calorifique nulle car l’énergie de ce mode ne dépend pas de la température dans les plages expérimentales (0 – 1000 *K*)



Où *νr* est le nombre de rotation actives (0 pour un atome, 2 pour une molécule linéaire et 3 pour une non linéaire) et *νr* est le nombre de vibrations actives (0 pour un gaz monoatomique, 1 pour un diatomique linéaire, …).

Rq : Le mode électronique est peuplé en dernier. Après une certaine limite, il y aura rupture de la liaison et donc séparation des deux atomes, on reviendra donc à une capacité calorifique double de celle du gaz monoatomique.

1. *Remarque*



Cette expression est exacte pour des molécules indépendantes. Ceci nous donne une idée du mécanisme possible pour les transferts d’énergie à l’intérieur du système. C’est la fluctuation qui est responsable du transfert. Quand il n’y a plus de fluctuation, il n’y a plus de transfert possible. Comme la fluctuation décroît avec la température, vers *T = 0*, on a de plus en plus de mal à refroidir le système, ce qui traduit l’impossibilité physique d’atteindre le zéro absolu.

1. *Entropie résiduelle*

Pour déterminer l’entropie résiduelle, on a deux méthodes, soit la détermination empirique (mesure calorimétrique) soit le calcul (*ab initio*), le but étant que les deux concordent.

En particulier, le calcul permet d’aider à la démarche expérimentale car s’il n’y a pas accord entre la mesure et le calcul c’est en général qu’au cours de la mesure lors du refroidissement de l’échantillon, on a esquivé une phase, c’est à dire que l’on a trempé notre échantillon. On a conservé une phase de haute température et la mesure n’a pas été effectuée à l’équilibre thermodynamique. Cela signifie également qu’il reste un certain désordre dans l’échantillon, c’est ce que l’on appelle entropie résiduelle.

, quand *η → ∞*



Cette entropie résiduelle peut exister sans dommage pour les calculs théorique effectués précédemment, il suffit de décaler l’origine des fonctions thermodynamiques. Pour l’énergie interne, on ne peut pas déterminer l’énergie interne résiduelle, car on ne sait pas avec précision jusqu’à quel point considérer que matière = énergie.

1. *Constantes d’équilibre*

Soit un atome ou une molécule simple *A*, subissant une transformation conduisant à un équilibre avec un produit *B*.

A l’état initial, on considère *N* molécules de *A*. On aura la relation de conservation de matière :



Ecrivons les fonctions associées à chaque système :





Si l’on veut considérer le système formé de *A* et *B*, il faut prendre une origine d’énergie commune pour les deux, on pose alors :

, avec 

L’expression de *NB* devient alors :



Donc :



On pose comme constante caractéristique de l’équilibre :

