

TD 7 : L'ensemble grand-canonique

Le phénomène *d'adsorption* décrit le piégeage des molécules d'un gaz (à trois dimensions) sur la surface d'un solide (à deux dimensions) appelé substrat. À l'équilibre thermodynamique, les molécules du gaz passent réversiblement de la phase gazeuse à la phase adsorbée. Le nombre de molécules dans une phase donnée n'étant pas constant, il est naturel d'utiliser le formalisme grand-canonique. Selon le type d'interaction entre les molécules du gaz et le substrat, on distingue deux types d'adsorption : la *chimisorption* et la *physisorption*. Dans le premier cas, une vraie liaison chimique s'établit entre les molécules piégées et le substrat. Dans le second cas ce sont les forces de van der Waals qui attirent les molécules et les lient au substrat. Comme les énergies mises en jeu sont faibles, les molécules piégées peuvent se déplacer sur le substrat. Nous allons étudier dans ce TD ces deux types d'adsorption.

1 Étude de la phase gazeuse

On considère un récipient de volume V contenant un gaz à la température T , supposé parfait et constitué de molécules monoatomiques de masse m et de potentiel chimique μ_g . Ce gaz joue le rôle de réservoir.

- ▷ **1-1** Calculer la grande fonction de partition $\Xi_g(T, V, \mu_g)$ du gaz dans l'ensemble grand-canonique. En déduire l'expression du grand potentiel $J(T, V, \mu_g)$.
- ▷ **1-2** En déduire le nombre moyen $\langle N_g \rangle$ de molécules dans la phase gazeuse et la loi des gaz parfaits. Exprimer le potentiel chimique en fonction de la pression P du gaz sous la forme :

$$\mu_g = k_B T \ln \frac{P}{P_0(T)},$$

où $P_0(T)$ est une fonction dépendant de la température de la façon suivante : $P_0(T) \propto T^{5/2}$.

2 Chimisorption d'un gaz sur un substrat

2.1 Modèle de Langmuir

Dans le modèle dit de Langmuir les molécules adsorbées peuvent se fixer sur des sites réactionnels du substrat par une liaison chimique d'énergie $-\epsilon_0$. Ces N_s sites sont discernables, indépendants, identiques et ne peuvent accueillir chacun au plus qu'une molécule. Soit n_i le nombre d'occupation du site i : $n_i = 1$ s'il est occupé et $n_i = 0$, sinon. Le potentiel chimique des molécules de la phase adsorbée est noté μ_a .

- ▷ **2-1** Donner l'expression du nombre N_a de molécules adsorbées et l'expression de l'énergie E_a de la phase adsorbée en fonction des n_i .
- ▷ **2-2** Calculer la grande fonction de partition $\Xi_a(T_a, \mu_a)$ de la phase adsorbée dans l'ensemble grand-canonique.
- ▷ **2-3** En déduire le nombre moyen $\langle N_a \rangle$ de molécules adsorbées ainsi que le taux d'adsorption θ (probabilité qu'un site soit occupé) en fonction de T_a et μ_a .
- ▷ **2-4** Calculer l'énergie moyenne $\langle E_a \rangle$ et l'entropie S_a de la phase adsorbée. Retrouver ainsi l'expression de l'entropie microcanonique.
- ▷ **2-5** En utilisant les conditions d'équilibre entre la phase gazeuse et la phase adsorbée, établir la loi de Langmuir (1916) :

$$\theta = \frac{1}{1 + (P_0/P) e^{-\beta\epsilon_0}}. \quad (1)$$

Tracer l'allure de θ en fonction de la pression à température fixée (isothermes de Langmuir).

2.2 Modèle B.E.T.

Pour certains substrats, l'isotherme d'adsorption présente le comportement représenté sur la fig. 1.

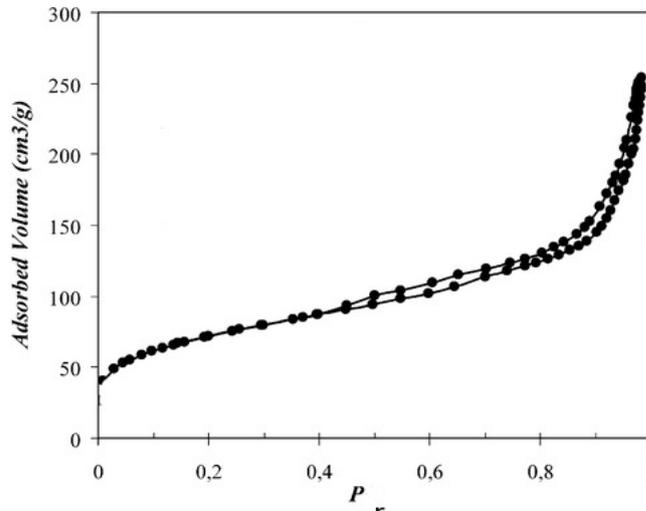


FIGURE 1 – Volume adsorbé de diazote sur des nanotubes de silice en fonction de la pression relative (d'après G. Roy *et al*, J. of Mater. Chem. 16, 1817 (2006)).

▷ **2-6** Comment interpréter la brusque augmentation du volume adsorbé à une pression relative d'environ 0.9 ?

Pour tenir compte du phénomène observé, on suppose maintenant que chacun des N_s sites peut piéger un nombre illimité de particules. La première particule adsorbée a une énergie $-\epsilon_1$ et toutes les suivantes une énergie $-\epsilon_2$, avec $\epsilon_1 > \epsilon_2 > 0$. Ce modèle est dû à Brunauer, Emmett et Teller (1938).

▷ **2-7** Calculer la grande fonction de partition $\Xi_a(T_a, \mu_a)$ de la phase adsorbée dans l'ensemble grand-canonique. On posera $z = e^{\beta\mu_a}$, $z_1 = e^{\beta\epsilon_1}$ et $z_2 = e^{\beta\epsilon_2}$.

▷ **2-8** En déduire le nombre moyen $\langle N_a \rangle$ de molécules adsorbées et le taux d'adsorption.

▷ **2-9** Utiliser les conditions d'équilibre pour exprimer $\langle N_a \rangle$ en fonction de $\xi = (P/P_0(T))z_2$. On posera $c = e^{\beta(\epsilon_1 - \epsilon_2)} = z_1/z_2$. Tracer une isotherme à partir de l'expression de $\theta(\xi)$ et comparer à la courbe expérimentale.

▷ **2-10** Expliquer pourquoi le modèle B.E.T. surestime le taux d'adsorption à haute pression.

3 Physisorption d'un gaz sur un substrat

On s'intéresse enfin au cas où les molécules du gaz sont liées au substrat par des interactions de type van der Waals qui leur permettent de se déplacer à la surface du solide. On considère alors la phase adsorbée comme un gaz parfait à *deux dimensions*. L'énergie de chaque molécule adsorbée est :

$$\epsilon(p) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \epsilon_0,$$

où \mathbf{p} est l'impulsion à deux dimensions d'une molécule adsorbée.

▷ **3-1** Calculer la fonction de partition canonique d'un gaz parfait de N_a molécules à deux dimensions en fonction de la surface S du substrat.

▷ **3-2** En déduire la grande fonction de partition Ξ_a de la phase adsorbée dans l'ensemble grand-canonique.

▷ **3-3** Exprimer le nombre moyen $\langle N_a \rangle$ de molécules adsorbées et le taux d'adsorption que l'on tracera en fonction de la pression.