

# TD1 : Ordres de grandeurs et puits de potentiel infini

L'adsorption physique correspond à la fixation d'atomes ou de molécules sur la surface d'un solide constituant l'adsorbant. sera traitée à l'aide des techniques grand-canoniques. Un récipient, de volume  $V$ , est un réservoir de particules supposées se comporter comme un gaz parfait, à la pression  $p$ . Le gaz est en contact avec un adsorbant dont la surface présente  $B$  sites (pièges) identiques. L'approximation classique est supposée valide.

## Remarques préliminaires :

On cherche à modéliser l'adsorption d'un gaz sur les parois d'un récipient. La phase adsorbée et la phase gazeuse seront considérées comme deux sous-systèmes pouvant échanger des particules. Il faut donc étudier l'équilibre entre une phase vapeur et une phase adsorbée. A l'équilibre, les potentiels chimiques des deux sous-systèmes sont égaux.

Le gaz est supposé :

- être parfait
- être en quantité importante de sorte qu'il puisse être considéré comme un réservoir de particules.

Par ailleurs, l'évolution du taux d'adsorption en fonction de la pression peut se déterminer très rapidement, et sans physique statistique, en considérant que les sites libres de la surface (S) et les molécules du gaz (M) sont en équilibre. On peut dès lors décrire l'équilibre avec les sites occupés (SM) par :  $S+M \rightleftharpoons SM$ . La constante de réaction s'écrit  $K=[SM]/[S][M]$ . Puisque la densité de sites occupés est proportionnelle au taux d'adsorption  $\theta$ , les sites libres sont proportionnels à  $(1-\theta)$  et la densité de molécules de gaz est proportionnelle à la pression  $p$ , on a  $\alpha=\theta/[(1-\theta).p]$ .

On en tire immédiatement l'évolution du taux d'adsorption en fonction de la pression :  $\theta=\alpha.p/(1+\alpha.p)$ .

La surface est supposée parfaitement plane et lisse afin de présenter des sites identiques.

## 1 Adsorption monocouche sans interaction

Dans ce modèle simple, on suppose que chaque site est susceptible d'adsorber une seule particule, dans un état unique d'énergie  $-\epsilon_0$  (représentant l'énergie de liaison de l'atome dans le piège).

## Remarque générale sur la démarche

La démarche que nous allons suivre est la suivante :

- définition du système étudié
- caractérisation des états du système : nombres quantiques et énergie de chaque état.
- calcul de la fonction de partition du système.
- calcul du nombre de particules adsorbées.

1. En prenant comme système ouvert l'ensemble des particules adsorbées dans des sites discernables, ce qui revient également à considérer l'ensemble des sites lui-même, calculer la fonction de partition grand-canonique  $\Xi$ .

#### Solution

Le problème considéré ici met en jeu deux sous-systèmes : l'ensemble des sites d'adsorption d'une part, le gaz d'autre part. Nous allons étudier dans cette partie le sous-système des B sites. L'énergie de chaque site est  $-\epsilon_0$  si le site est occupé, 0 sinon. Un état noté  $r$  du système est caractérisé par la liste des nombres d'occupation  $n_i$  de chaque site :  $r = n_1, n_2, \dots, n_B$ . Il faut noter que les sites sont *discernables* puisqu'on peut leur attribuer une étiquette : leur position (deux états tels que seul le site 1 est occupé ou seul le site 5 est occupé sont bien des états distincts). Il est clair que le nombre total d'atomes adsorbés n'est pas fixé et que l'énergie n'est pas fixée de sorte que l'ensemble adapté est l'ensemble grand canonique. Le nombre de particules dans un état  $r$  donné est :

$$N_r = \sum_{i=1}^B n_i \quad (1)$$

L'énergie d'un état  $r$  est donnée par :

$$E_r = - \sum_{i=1}^B n_i \epsilon_0 = -N_r \epsilon_0 \quad (2)$$

Les sites sont *indépendants* car l'énergie est simplement la somme des énergies des différents sites (il n'y a pas d'énergie d'interaction entre sites). On peut alors calculer simplement la fonction de partition du système des sites d'adsorption :

$$\Xi = \sum_{r=\{n_1, n_2, \dots, n_B\}} \exp[-\beta(E_r - \mu N_r)] \quad (3)$$

qui se simplifie avec l'expression de l'énergie et du nombre de particule pour un état  $r$  (cf. Eq(1) et (2)) :

$$\Xi = \sum_{r=\{n_1, n_2, \dots, n_B\}} \prod_{i=1}^B \exp[-\beta(\epsilon_0 + \mu)n_i] \quad (4)$$

Comme les sites  $n_i$  ont un spectre de valeurs fini ( $n_i = 0$  ou  $1$ ), on peut imposer  $n_1 = 0$  et faire la somme sur les B-1 sites restants. On incrémente ensuite la valeur de  $n_1$  ( $n_1 = 1$ ) et on recommence. On balaye ainsi le spectre des valeurs de  $n_1$  :

$$\Xi = \sum_{n_1=0,1} \exp[\beta(\epsilon_0 + \mu)n_1] \sum_{n_i=n_2, \dots, n_B} \exp[\beta(\epsilon_0 + \mu)n_i] \quad (5)$$

on reconnaît alors la fonction de partition pour le site numéro 1 :

$$\zeta_1 = \sum_{n_1=0,1} \exp[\beta(\epsilon_0 + \mu)n_1]$$

En notant

$$\Xi_{B-1} = \sum_{n_i=0,1} \prod_{i=2, \dots, B} \exp[\beta(\epsilon_0 + \mu)n_i]$$

on obtient immédiatement  $\Xi = \zeta_1 \cdot \Xi_{B-1}$ .

Comme tous les sites  $n_i$  sont identiques et indépendants, on obtient  $\Xi = \zeta^B$

Il est ainsi possible d'inverser la somme et le produit dans l'équation 4, en faisant cette fois la somme *sur les sites* et non sur les états :

$$\Xi = \prod_{i=1}^B \sum_{n_i=0,1} \exp[\beta(\epsilon_0 + \mu)n_i] \quad (6)$$

Comme les sites  $n_i$  ne peuvent avoir que deux états possibles d'occupation 0 ou 1, la somme  $\sum_{n_i=0,1} \exp[\beta(\epsilon_0 + \mu)n_i]$  vaut  $1 + \exp[\beta(\epsilon_0 + \mu)]$ .

On obtient donc finalement :

$$\Xi = (1 + \exp[\beta(\epsilon_0 + \mu)])^B \quad (7)$$

### Solution (suite)

Un autre calcul est possible en raisonnant sur *les niveaux d'énergie* et non pas sur les états. Cela revient à regrouper les états de même énergie dans le calcul de la fonction de partition. Celle-ci est alors donnée par

$$\Xi = \sum_N g_N \exp [\beta (\epsilon_0 + \mu) N] \quad (8)$$

Il faut alors calculer la dégénérescence  $g_N$  de chaque niveau d'énergie  $N.\epsilon_0$  qui est donnée par le nombre de façons de placer  $N$  atomes dans  $B$  sites :

$$C_B^N = \frac{B!}{(B - N_r)!N_r!}$$

La formule du binôme de Newton  $(x + y)^n = \sum_{k=0}^n \frac{n!}{(n-k)!k!} x^{n-k} y^k$  redonne alors directement le résultat :

$$\Xi = \sum_{N_r=0}^B \frac{B!}{(B - N_r)!N_r!} \exp [\beta (\epsilon_0 + \mu) N_r] = (1 + \exp [\beta (\epsilon_0 + \mu)])^B \quad (9)$$

Cette approche conduit à un calcul facile dans cet exemple mais peut conduire à des problèmes de dénombrement fastidieux. La première méthode est plus générale comme on le verra dans l'exemple de l'adsorption multicouche.

2. Calculer, à l'équilibre, le nombre moyen  $\bar{N}$  de particules adsorbées en fonction de  $\mu$  (potentiel chimique) et  $\beta$  (température statistique). Tracer l'allure du taux d'adsorption  $\theta = \bar{N}/B$  en fonction de la pression.

Solution

À partir de la fonction de partition grand canonique, on obtient facilement le nombre moyen de particules adsorbées :

$$\bar{N} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu}$$

En effectuant le calcul, on trouve :

$$\bar{N} = \frac{B \exp[\beta(\epsilon_0 + \mu)]}{1 + \exp[\beta(\epsilon_0 + \mu)]} \quad (10)$$

Il reste à déterminer le potentiel chimique. A l'équilibre, le potentiel chimique des atomes adsorbés est égal au potentiel chimique des atomes dans le gaz, par définition de l'équilibre entre deux phases. On a vu en cours que l'expression du potentiel chimique est donnée par :

On a vu en cours que l'expression du potentiel chimique est donnée par :

$$\mu = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial N_g}$$

où  $Z$  est la fonction de partition canonique du gaz ayant  $N_g$  atomes. Le calcul de la fonction de partition canonique pour un gaz parfait a été effectué en cours :

$$Z = \frac{\zeta^{N_g}}{N_g!}$$

où la fonction de partition  $\zeta$  à un atome est donnée par :  $\zeta = V \left( \frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2}$

Le potentiel chimique se calcule donc ainsi :

$$\mu = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial N_g} \ln \left( \frac{\zeta^{N_g}}{N_g!} \right) = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial N_g} (N_g \ln \zeta - \ln N_g!) \quad (11)$$

$$= -\frac{1}{\beta} \left[ \ln \zeta - \frac{\partial}{\partial N_g} (N_g \ln N_g - N_g) \right] \quad (12)$$

$$= -\frac{1}{\beta} \left[ \ln \zeta - \left( \ln N_g + N_g \cdot \frac{1}{N_g} - 1 \right) \right] \quad (13)$$

$$= -\frac{1}{\beta} \ln \frac{\zeta}{N_g} = -\frac{1}{\beta} \ln \left[ \frac{V}{N_g} \left( \frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2} \right] \quad (14)$$

et on obtient finalement, avec  $P.V = N_g \cdot k_B \cdot T$

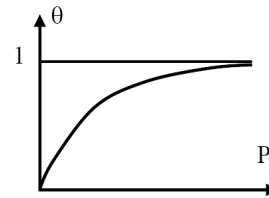
$$\mu = -\frac{1}{\beta} \ln \left[ \frac{k_B \cdot T}{P} \left( \frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2} \right] \quad (15)$$

En reportant cette forme du potentiel chimique dans l'expression du nombre d'atomes adsorbés, on obtient :

$$\theta = \frac{\bar{N}}{B} = \frac{e^{\beta \epsilon_0} \frac{P}{k_B \cdot T} \left( \frac{\beta h^2}{2\pi m} \right)^{3/2}}{1 + e^{\beta \epsilon_0} \frac{P}{k_B \cdot T} \left( \frac{\beta h^2}{2\pi m} \right)^{3/2}} \quad (16)$$

qui correspond bien à l'expression trouvée au tout début.

### Solution (suite)



L'évolution de  $\theta$  en fonction de la pression est la suivante :

Cette expression montre que si la pression tend vers zéro, la fraction d'atomes adsorbés tend vers zéro. Au contraire, si la pression croît indéfiniment, tous les sites seront occupés. L'effet de la température est aisé à comprendre. Lorsque la température augmente, la profondeur du puits étant fixée, il est plus facile aux atomes de sortir du puits de profondeur  $\epsilon_0$ . Ces deux effets sont utilisés lorsque l'on fait le vide dans une enceinte. Il faut chauffer pour accélérer le dégazage des parois dans un premier temps. Il faut refroidir les parois pour piéger les molécules résiduelles sur les parois. On place généralement un récipient refroidi entre l'enceinte dans laquelle on fait le vide et la pompe de façon à piéger les molécules d'huile provenant de la pompe qui pourraient polluer l'enceinte.

## 2 Adsorption multicouche

Ce modèle est destiné à rendre compte d'une adsorption par des couches successives comportant en premier lieu la fixation de  $N_0$  particules ( $0 \leq N_0 \leq B$ ) suivie de la fixation de particules sur les  $N_0$  premières qui jouent le rôle de germes de condensation progressive. On suppose qu'il n'y a pas d'interaction entre les particules fixées sur des sites différents, mais les particules piégées sur un même site sont évidemment en interaction. L'énergie de fixation des particules de la première couche est toujours  $-\epsilon_0$  et celle des particules suivantes  $-\epsilon_1$ , quel que soit l'ordre de la couche.

1. En prenant comme système ouvert l'ensemble des particules adsorbées sur l'ensemble des sites, calculer la fonction de partition grand canonique  $\Xi$ .

### Solution

Nous envisageons maintenant le cas d'une adsorption multicouche en considérant toujours que le gaz est un réservoir d'atomes. L'énergie d'interaction entre molécules adsorbées est notée  $-\epsilon_1$ , l'énergie d'interaction de la première molécule adsorbée reste  $-\epsilon_0$ . Le nombre de molécules pouvant être adsorbées est illimité. On a donc un modèle du phénomène de condensation.

Le calcul de la fonction de partition grand canonique est en tout point analogue à ce qui précède. La seule différence est liée au calcul de la fonction de partition de chaque site car ni peut prendre toutes les valeurs entières positives. On trouve de la même façon :

$$\Xi = \zeta^B$$

avec  $\zeta = 1 + \exp[\beta(\epsilon_0 + \mu)] (1 + \exp[\beta(\epsilon_1 + \mu)] + \exp[2\beta(\epsilon_1 + \mu)] + \dots)$   
et donc

$$\Xi = \left( 1 + \frac{\exp[\beta(\epsilon_0 + \mu)]}{1 - \exp[\beta(\epsilon_1 + \mu)]} \right)^B \quad (17)$$

Au passage, il faut que  $\exp[\beta(\epsilon_1 + \mu)] < 1$  sinon  $\zeta$  diverge. Ce qui implique qu'il faut que  $\mu < -\epsilon_1$ , c'est-à-dire qu'il soit énergétiquement favorable de se lier plutôt que de rester libre.

2. Calculer, à l'équilibre, le nombre moyen de particules  $\bar{N}$  adsorbées. Tracer l'allure du taux d'adsorption  $\theta = \bar{N}/B$  en fonction de la pression.

### Solution

Le taux d'occupation des sites s'obtient de la même façon : calcul du nombre moyen de particules adsorbées

$$\bar{N} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu}$$

et utilisation de l'expression du potentiel chimique du gaz car il y a équilibre

$$\mu = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z_g}{\partial N_g}$$

On réinjecte et on obtient

$$\theta = \frac{\bar{N}}{B} = \frac{x_0}{(1 + x_0 - x_1)(1 - x_1)} \quad (18)$$

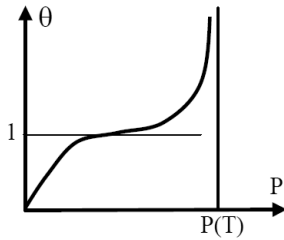
où

$$x_i = e^{\beta \epsilon_i} \frac{P}{k_B T} \left( \frac{\beta h^2}{2\pi m} \right)^{3/2}$$

Cette fonction est croissante avec la pression et décroissante avec la température comme précédemment. Un résultat remarquable apparaît ici : le nombre d'atomes adsorbés peut tendre vers l'infini puisque le dénominateur peut s'annuler. Ceci correspond au phénomène de condensation du gaz. En écrivant la condition correspondante qui est  $x_1 = 1$ <sup>a</sup>, on obtient une relation entre la pression et la température : c'est la loi de pression de vapeur saturante donnée par :

$$P(T) \propto T^{5/2} \exp \left( \frac{-\epsilon_1}{k_B T} \right)$$

Il est remarquable de constater qu'avec un modèle élémentaire n'introduisant que la profondeur du puits de potentiel, on peut retrouver les lois d'adsorption et l'expression de la pression de vapeur saturante. Dans son écriture traditionnelle, cette loi met en jeu la chaleur latente de vaporisation (loi de Clapeyron). On peut donc identifier l'énergie  $\epsilon_1$  qui intervient dans le modèle avec la chaleur latente de vaporisation par atome. D'un point de vue microscopique, cela est assez naturel : l'énergie  $-\epsilon_1$  est l'énergie qu'il faut fournir à l'atome pour l'arracher de la goutte. L'allure de  $\theta = f(P)$  dépend des valeurs relatives de  $\epsilon_0$  et  $\epsilon_1$ , mais se présente souvent comme ci-dessous.



<sup>a</sup>. Cette condition est atteinte avant  $x_1 = 1 + x_0$  si l'on considère une situation dans laquelle on va vers la condensation en augmentant la pression ou en diminuant la température.