

## TD 4 Physique Statistique

### Modèle simple d'adsorption.

Dans ce TD, nous allons travailler dans l'ensemble grand canonique pour décrire les échanges de particules entre un gaz de grand volume, réservoir de particules, et une surface contenant un nombre dénombrables de sites d'adsorption.

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.

## 1 Adsorption monocouche sans interaction

**Question 1) Calcul de la fonction de partition.** Dans ce problème, on considère le sous-système constitué des  $B$  sites discernables d'adsorption qui peuvent être occupés ou non par une particule. Le nombre de particules du système varie donc d'un état à l'autre, mais à l'équilibre, il est fixé en moyenne. L'énergie du système varie également d'un état à l'autre, car elle dépend elle-même du nombre de particules (chaque particule adsorbée apportant une énergie  $-\epsilon_0$  au système). La fonction de partition grand canonique s'écrit donc :

$$Z = \sum_r \exp(-\beta(E_r - \mu N_r))$$

Le nombre de particules  $N_r$  d'un état  $r$  est donné par le nombre de sites occupés. On peut ainsi attribuer à un état  $r$  une liste de nombre d'occupation des sites d'adsorption  $(n_1, n_2, \dots, n_B)$  avec  $n_i$  égal à 0 ou 1. On a alors :

$$N_r = \sum_i n_i$$

Une fois ceci défini, l'énergie d'un état se déduit naturellement : chaque site occupé fournit une énergie  $-\epsilon_0$ , on a donc :

$$E_r = \sum_i -n_i \epsilon$$

On voit donc qu'un état est défini par uniquement par la liste des nombres d'occupation  $(n_1, n_2, \dots, n_B)$ . L'ensemble des états possibles est donc donné par l'ensemble des listes de nombres d'occupation qu'il est possible d'écrire, les  $n_i$  étant tous indépendants et pouvant valoir 0 ou 1. On gardera en tête que les sites sont tous discernables, de telle sorte qu'on ne se préoccupe pas de dénombrer les listes en prenant ce critère en compte. Dès lors, la fonction de partition peut prendre l'allure suivante :

$$Z = \sum_r \exp(-\beta(E_r - \mu N_r))$$

Un état  $r$  est donné par la liste des états pris par chacun des  $B$  sites, c'est à dire par la donnée des nombres d'occupation. Sommer sur  $r$  revient donc à sommer sur toutes les listes  $(n_1, n_2, \dots, n_B)$  possibles :

$$\begin{aligned}
Z &= \sum_{(n_1, n_2, \dots, n_B)} \exp(-\beta(E_r - \mu N_r)) \\
&= \sum_{(n_1, n_2, \dots, n_B)} \exp(-\beta(-\epsilon_0(n_1 + n_2 + \dots + n_B) - \mu(n_1 + n_2 + \dots + n_B))) \\
&= \sum_{(n_1, n_2, \dots, n_B)} \exp[-\beta(-n_1\epsilon_0 - \mu n_1)] \exp[-\beta(-n_2\epsilon_0 - \mu n_2)] \dots \exp[-\beta(-n_B\epsilon_0 - \mu n_B)] \\
&= \sum_{(n_1, n_2, \dots, n_B)} \prod_i \exp(-\beta(-n_i\epsilon_0 - \mu n_i))
\end{aligned}$$

Le produit et la somme peuvent s'inverser de telle sorte que :

$$\begin{aligned}
Z &= \sum_{n_1} \exp[\beta(\epsilon_0 + \mu)n_1] \sum_{n_2} \exp[\beta(\epsilon_0 + \mu)n_2] \dots \sum_{n_B} \exp[\beta(\epsilon_0 + \mu)n_B] \\
&= \left( \sum_{n=0}^1 \exp[\beta(\epsilon_0 + \mu)n] \right)^B \\
&= \zeta^B
\end{aligned}$$

avec  $\zeta$  la fonction de partition à une seule particule. La suite du calcul est aisée : les sites peuvent être soit vides ( $n = 0$ ), soit occupés ( $n = 1$ ). On trouve donc directement :

$$\begin{aligned}
Z &= \zeta^B \\
&= \left( \sum_{n=0}^1 \exp[\beta(\epsilon_0 + \mu)n] \right)^B \\
&= (1 + \exp[\beta(\epsilon_0 + \mu)])^B
\end{aligned}$$

Ici, nous avons explicitement sommé sur les différents états possibles en fonction des nombres d'occupation. On aurait pu faire un raisonnement en sommant sur les différents états d'énergie, en notant que deux configurations différentes comportant le même nombre de sites adsorbés présentent la même énergie et le même nombre de particule. Le problème devient alors un problème de combinatoire : comment arranger  $i$  particules parmi  $B$  sites disponibles, avec  $i$  allant de 0 à  $B$ . Le calcul est présenté en annexe.

**Question 2) Calcul du nombre moyen de particules adsorbées.** Le nombre moyen de particules adsorbées est donné par la fonction de partition :

$$\overline{N} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial \mu}$$

On obtient :

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

Il nous reste à déterminer le potentiel chimique  $\mu$  de notre système constitué des sites d'adsorption. On sait qu'à l'équilibre, le potentiel chimique du système est égal à celui du réservoir (Les grandeurs intensives sont homogènes, pas d'échange de grandeur extensive). On va donc déterminer le potentiel chimique du réservoir, sachant notamment qu'il est décrit par un gaz parfait contenant un très grand nombre de molécules.

$$\mu = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z_g}{\partial N_g} \Big|_{\bar{N}_g}$$

où  $Z_g$  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 :

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

où la fonction de partition  $\zeta$  d'un atome est donnée (dans l'approximation classique) par :

$$\zeta = \frac{V}{h^3} \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2}$$

(ce qui est la fonction de partition à une particule pour les 3 degrés de translation dans l'approx classique). Dans la limite des grands nombres de particules (vérifiée car on étudie la fonction de partition d'un réservoir de particules, on peut écrire :

$$\ln Z_g = \ln \left( \frac{\zeta^{N_g}}{N_g!} \right) = N_g \ln \zeta - N_g \ln N_g$$

Il vient alors :

$$\mu = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial N_g} \Big|_{\bar{N}_g} [N_g \ln \zeta - N_g \ln N_g] \approx -\frac{1}{\beta} [\ln \zeta - \ln \bar{N}_g - 1] \approx -\frac{1}{\beta} [\ln \zeta - \ln \bar{N}_g] \approx -\frac{1}{\beta} \ln \frac{\zeta}{\bar{N}_g}$$

On utilise maintenant la nature de gaz parfait du gaz de réservoir :

$$PV = \bar{N}_g k_B T$$

En remplaçant  $\zeta$  et  $\bar{N}_g$ , il vient :

$$\mu = -\frac{1}{\beta} \ln \frac{\zeta}{\bar{N}_g} = -\frac{1}{\beta} \ln \frac{V}{h^3} \left( \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} \frac{k_B T}{P V} \right) = \frac{1}{\beta} \ln \frac{P}{k_B T} \left( \frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{-3/2}$$

Ce qui permet d'obtenir enfin le nombre moyen de particules adsorbées en fonction de la pression :

$$\begin{aligned} \bar{N} &= \frac{B \exp[\beta(\epsilon_0 + \mu)]}{1 + \exp[\beta(\epsilon_0 + \mu)]} \\ &= \frac{B \exp(\beta\epsilon_0) \exp(\ln \frac{P}{k_B T} \left( \frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{-3/2})}{1 + \exp(\beta\epsilon_0) \exp(\ln \frac{P}{k_B T} \left( \frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{-3/2})} \\ &= \frac{B \frac{P}{k_B T} \left( \frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{-3/2} \exp(\beta\epsilon_0)}{1 + \frac{P}{k_B T} \left( \frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{-3/2} \exp(\beta\epsilon_0)} \end{aligned}$$

On en déduit le taux d'adsorption  $\theta$  :

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

Que l'on peut réécrire de manière plus compacte sous la forme  $\theta = \frac{\alpha P}{1 + \alpha P}$  avec un paramètre fonction notamment de la température  $\alpha = \frac{1}{k_B T} \left( \frac{h^2 \beta}{2\pi m} \right)^{3/2} \exp(\beta\epsilon_0)$ .

On voit que lorsque la pression est très faible, la proportion de sites remplis est proche de zéro. A l'inverse, si la pression augmente, les sites finissent par tous se remplir. On peut faire

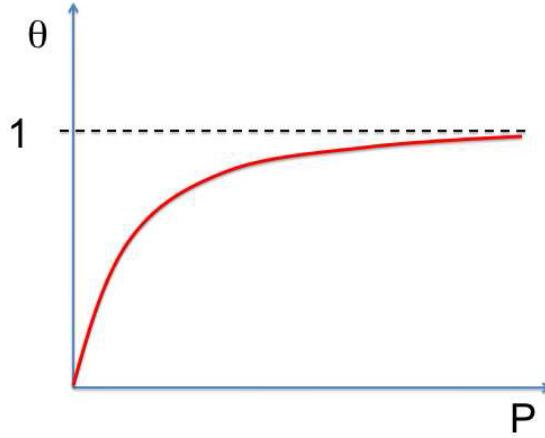


Figure 1: Figure 1 : Allure du taux d'adsorption en fonction de la pression dans le cas monocouche. Lorsqu'on augmente la pression du gaz en contact avec le système adsorbant, le taux d'adsorption augmente jusqu'à atteindre 1 lorsque tous les sites sont remplis : on ne peut alors plus rajouter de particules dans notre système.

une analyse un peu similaire sur la température. On commencera par remarquer que l'on a pris une énergie  $-\epsilon_0$  négative pour caractériser le puits : en d'autres termes, les atomes se font naturellement piéger par ces sites d'adsorption, et il faut leur donner de l'énergie pour qu'ils s'en libèrent.

A pression donnée donc, augmenter la température diminue le taux d'adsorption, les molécules pouvant atteindre une énergie suffisante pour se libérer de l'emprise du site. A l'inverse, refroidir augmente le taux d'adsorption. 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.

## Adsorption multicouche

**Question 3) Calcul de la fonction de partition pour le cas multicouche** Dans cette configuration, chaque site peut accueillir un grand nombre de particules. On distingue plusieurs cas :

- Soit le site est vacant  $n_i = 0$ , et l'énergie associée est nulle.
- Soit le site est occupé une fois  $n_i = 1$ , l'énergie associée est alors  $-\epsilon_0$ .
- Soit le site est occupé par plus d'une particule ( $n_i > 1$ ) et l'énergie associée est alors  $-(\epsilon_0 + (n_i - 1)\epsilon_1)$ .

Et pour calculer la fonction de partition il faut faire la somme sur tous les états possibles, ce qui donne un problème de combinatoire apparemment complexe, que l'on va résoudre facilement à l'aide de la fonction de partition à une particule. En effet, on a toujours :

$$Z = \zeta^B$$

Avec :

$$\begin{aligned}
\zeta &= \sum_n \exp(-\beta(E_n - \mu N_n)) \\
&= 1 + \exp(\beta(\epsilon_0 + \mu)) + \exp(\beta(\epsilon_0 + \epsilon_1 + 2\mu)) + \exp(\beta(\epsilon_0 + 2\epsilon_1 + 3\mu)) \dots \\
&= 1 + \exp(\beta(\epsilon_0 + \mu)) [1 + \exp(\beta(\epsilon_1 + \mu)) + \exp(2\beta(\epsilon_1 + \mu)) + \dots]
\end{aligned}$$

où l'on voit la somme des termes d'une suite géométrique de raison  $\exp(\beta(\epsilon_1 + \mu))$ . Elle converge seulement si  $\exp(\beta(\epsilon_1 + \mu)) < 1$  soit  $\mu < -\epsilon_1$ . On obtient au final :

$$Z = \zeta^B = \left(1 + \frac{\exp(\beta(\epsilon_0 + \mu))}{1 - \exp(\beta(\epsilon_1 + \mu))}\right)^B = \left(\frac{1 - e^{\beta(\epsilon_1 + \mu)} + e^{\beta(\epsilon_0 + \mu)}}{1 - e^{\beta(\epsilon_1 + \mu)}}\right)^B$$

**Question 4) Calcul du nombre moyen de particules adsorbées dans le cas multi-couches.** Il faut refaire la même série de calcul avec la nouvelle fonction de partition :

$$\bar{N} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial \mu} = \frac{B}{\beta} \frac{\partial \ln \zeta}{\partial \mu}$$

avec :

$$\begin{aligned}
\ln \zeta &= \ln \frac{1 - e^{\beta(\epsilon_1 + \mu)} + e^{\beta(\epsilon_0 + \mu)}}{1 - e^{\beta(\epsilon_1 + \mu)}} \\
&= \ln[1 - e^{\beta(\epsilon_1 + \mu)} + e^{\beta(\epsilon_0 + \mu)}] - \ln[1 - e^{\beta(\epsilon_1 + \mu)}]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\bar{N} &= \frac{B}{\beta} \frac{-\beta e^{\beta(\epsilon_1 + \mu)} + \beta e^{\beta(\epsilon_0 + \mu)}}{1 - e^{\beta(\epsilon_1 + \mu)} + e^{\beta(\epsilon_0 + \mu)}} \\
&\quad + \frac{B}{\beta} \frac{\beta e^{\beta(\epsilon_1 + \mu)}}{1 - e^{\beta(\epsilon_1 + \mu)}}
\end{aligned}$$

Pour simplifier le calcul, on note  $x_0 = e^{\beta(\epsilon_0 + \mu)}$  et  $x_1 = e^{\beta(\epsilon_1 + \mu)}$ . il vient

$$\begin{aligned}
\bar{N} &= B \left[ \frac{-x_1 + x_0}{1 - x_1 + x_0} + \frac{x_1}{1 - x_1} \right] \\
&= B \left[ \frac{(-x_1 + x_0)(1 - x_1)}{(1 - x_1 + x_0)(1 - x_1)} + \frac{x_1(1 - x_1 + x_0)}{(1 - x_1 + x_0)(1 - x_1)} \right] \\
&= \frac{Bx_0}{(1 - x_1 + x_0)(1 - x_1)}
\end{aligned}$$

Et  $\theta = \frac{\bar{N}}{B}$ . On n'oublie pas au passage que le potentiel chimique  $\mu$  est connu, il a été calculé à la première partie :  $\mu = \frac{1}{\beta} \ln \frac{P}{k_B T} \left( \frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{-3/2}$  :

$$\theta = \frac{x_0}{(1 - x_1 + x_0)(1 - x_1)} \quad \text{avec :} \quad x_i = \frac{P}{k_B T} \left( \frac{h^2 \beta}{2\pi m} \right)^{3/2} e^{\beta \epsilon_i}$$

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  $x_1 = 1$ , on obtient une relation entre la pression et la température (NB: 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.). C'est la loi de pression de vapeur saturante donnée par :

$$\frac{P}{k_B T} \left( \frac{h^2 \beta}{2\pi m} \right)^{3/2} e^{\beta \epsilon_i} = 1 \rightarrow P(T) = (k_B T)^{5/2} e^{-\frac{\epsilon_1}{k_B T}} \frac{2\pi m}{h^2}$$

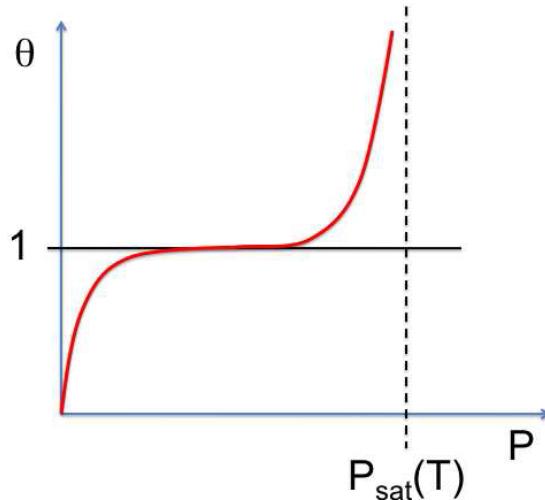


Figure 2: Figure 2 : Allure du taux d'adsorption en fonction de la pression. Lorsqu'on augmente la pression du gaz en contact avec le système adsorbant, le taux d'adsorption augmente jusqu'à diverger : c'est le phénomène de condensation, pour lequel de plus en plus de gouttes s'accrochent aux germes de condensation. Ce phénomène se produit à une pression spécifique, dite pression de vapeur saturante, qui dépend de la température.

que l'on connaît mieux sous le format  $P(T) \propto T^{5/2} e^{-\frac{\epsilon_1}{k_B T}}$

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.