

**T.D. 8**  
**Etude de l'adsorption sur un solide.**

Les molécules d'un gaz peuvent interagir avec un solide et y être piégées, c'est le phénomène, d'adsorption. On se limitera ici à considérer de l'adsorption chimique. On parle alors de chimisorption par ce qu'il y a une réaction chimique entre les atomes adsorbés et ceux du substrat solide. Les énergies de liaisons sont de l'ordre de 1 à 5 eV. Dans ce cas les atomes ne peuvent pas migrer facilement et restent fixés sur les sites du substrat. On représente ce phénomène sur la figure 1.

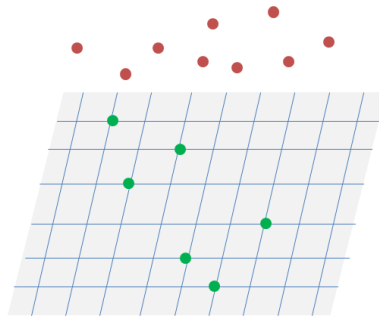


FIGURE 1 –

Soit un récipient fermé de volume  $V$  qui contient un gaz parfait de particules monoatomiques sans spin. Le gaz qui joue le rôle d'un réservoir de particules et d'énergie est en contact avec un solide qui joue le rôle de substrat présentant  $A$  pièges. Chaque piège ne peut adsorber qu'un seul atome de gaz. L'atome piégé a une énergie égale à  $-\epsilon_0$ , avec  $\epsilon_0 > 0$ . C'est donc l'énergie de liaison de l'atome dans le piège. L'ensemble étant maintenu à la température d'équilibre  $T$  et au potentiel chimique  $\mu$ .

- 1 Déterminer la fonction de répartition (somme d'état) grand canonique  $\Xi$ .
- 2 Justifier que cette fonction se factorise et exprimez-la en fonction de la somme d'état grand canonique individuel, c'est-à-dire pour un seul piège,  $\xi^A$ .
- 3 A partir de ce résultat en déduire le nombre moyen d'atome adsorbés  $N_A$ .
- 4 Quel est alors le taux d'adsorption  $\theta$  donné par le rapport du nombre d'atomes adsorbés sur le nombre total de site ?
- 5 Donner l'expression de l'énergie totale des atomes adsorbés.
- 6 Quel est l'expression du potentiel grand canonique  $J$  et en déduire l'expression de l'entropie en fonction du nombre d'atomes adsorbés  $N_a$ .
- 7 Sachant que le potentiel chimique est celui de la phase gazeuse et que le gaz est parfait, obtenir l'expression de  $\exp(\mu/(KT))$ .
- 8 En posant  $p_o(T) = kT(mKT/(2\pi\hbar^2))^{(3/2)} \exp(-\epsilon_0/KT)$ , réexprimer le taux d'adsorption  $\theta$ . Tracer pour quelques valeurs de  $p$  à  $T$  fixés les isothermes de Langmuir, c'est-à-dire les courbes  $\theta(p)$ . Discuter le régime des basses et des hautes pressions.
- 9 Quel est l'énergie moyenne  $E_T$  du système global constitué du gaz et des atomes adsorbés ?
- 10 En déduire la capacité calorifique à l'équilibre en utilisant la relation de conservation du nombre totale d'atomes de gaz :  $dN_g + dN_a = 0$ . Discuter le résultat obtenu.