

---

## TD 1

### Adsorption d'un gaz sur une surface

---

Un gaz parfait, constitué de  $N$  molécules monoatomiques de spin nul et de masse  $m$ , est contenu dans un récipient de volume  $V$  constant, maintenu à la température  $T$ . Ce gaz est en contact avec une surface pouvant adsorber des molécules dans  $A$  pièges. On suppose que  $N \gg A$ . On appelle  $-\epsilon_0$  l'énergie de liaison atome-piège, et on suppose qu'un seul atome peut être adsorbé par piège.

### 1 Etude statistique des atomes adsorbés

- (a) Quel formalisme est le plus adapté pour étudier les atomes adsorbés? Quelle relation existe-t-il entre le potentiel chimique  $\mu_g$  du gaz et celui des atomes adsorbés, que l'on notera  $\mu$ ?
- (b) Quel est le signe de  $\epsilon_0$ ? Montrez que l'énergie totale du système peut se mettre sous la forme

$$E = -\epsilon_0 \sum_{i=1}^A n_i,$$

où  $n_i$  est le nombre d'occupation du piège  $i$ . Quelles sont les valeurs possibles de  $n_i$ ?

- (c) Calculez la fonction de partition grand-canonique  $\Xi$ .
- (d) Calculez le potentiel grand-canonique  $\Omega$ . En déduire le nombre moyen  $N_a$  d'atomes adsorbés. Vérifiez votre résultat en calculant  $N_a$  directement à partir de  $\Xi$ .
- (e) Calculez l'énergie moyenne des atomes adsorbés.
- (f) En déduire l'expression de l'entropie  $S_a$  des atomes adsorbés en fonction de  $A$  et  $N_a$ . Commentez votre résultat.

### 2 Propriétés thermodynamiques

On rappelle que l'énergie libre du gaz parfait décrit dans l'introduction du TD se met, dans l'approximation de Maxwell-Boltzmann, sous la forme

$$F = Nk_B T \left[ \ln \left( \frac{N}{V} \Lambda^3(T) \right) - 1 \right], \quad (1)$$

avec  $\Lambda(T) = (2\pi\hbar^2/mk_B T)^{1/2}$  la longueur d'onde thermique de de Broglie.

- (a) Redémontrez rapidement le résultat de l'Eq. (1).
- (b) Définir le taux d'adsorption du gaz  $\theta$ . Montrez qu'il se met sous la forme

$$\theta = \frac{P}{P + P_0(T)},$$

où  $P$  est la pression du gaz. Donnez l'expression de  $P_0(T)$ .

- (c) Tracez l'allure des courbes  $\theta(P)$ , appelées *isothermes d'adsorption de Langmuir*.
- (d) Calculez l'énergie moyenne  $E_T$  du système global.
- (e) En déduire l'expression de la capacité calorifique du système global  $C_V$ . (On ne cherchera pas à expliciter  $dN_a/dT$ ). Essayez d'interpréter sans calcul cette expression.