

Chimisorption d'un gaz sur un substrat

DM à rendre le lundi 22 avril 2013

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. Dans le cas de la *chimisorption*, une liaison chimique s'établit entre les molécules piégées et le substrat et 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*.

Les parties 1 et 2 doivent être traitées en priorité, la partie 3 est facultative. Le correcteur connaissant la réponse aux questions, il sera accordé la plus grande importance à la rédaction de la copie.

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 Le 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).

3 Le modèle B.E.T. (en supplément)

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

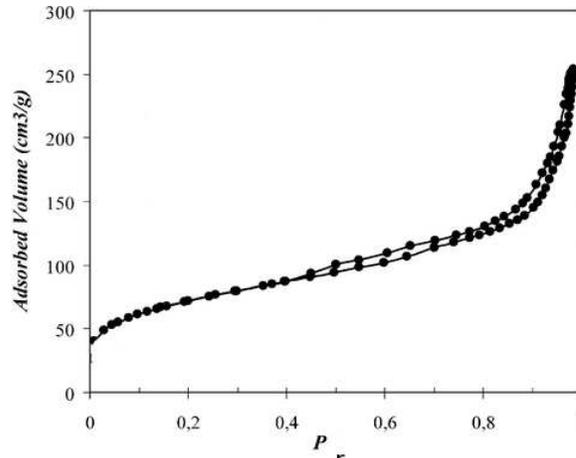


FIG. 1 – Volume adsorbé de diazote sur des nanotubes de silice en fonction de la pression relative (d'après G. Roy *et al.*, J. of Mater. Chem. 16, 1817 (2006)).

▷ **3-1** 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).

▷ **3-2** 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 $z_2 = e^{\beta\epsilon_2}$.

▷ **3-3** En déduire le nombre moyen $\langle N_a \rangle$ de molécules adsorbées et le taux d'adsorption.

▷ **3-4** 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.

▷ **3-5** Expliquer pourquoi le modèle B.E.T. surestime le taux d'adsorption à haute pression.