

Contrôle continu

Lundi 18 mars 2013
Durée : 1 heures 45

Les documents et les calculatrices ne sont pas autorisés pendant l'épreuve.
Les réponses doivent être justifiées.

1 Piégeage d'électrons sur des sites

Un solide cristallin est constitué de N sites **discernables** qui peuvent piéger N électrons **indiscernables**. Chaque site est susceptible de piéger :

- soit un électron, cette configuration a une énergie $-\epsilon_0 < 0$,
- soit une paire d'électrons indiscernables, cette configuration a une énergie $-2\epsilon_0 + g$, où $g > 0$ est une constante positive représentant l'énergie d'interaction entre deux électrons situés sur un même site.

On néglige les interactions entre électrons situés sur des sites différents et on considère que le système est isolé et que le nombre total de sites N et le nombre total d'électrons N sont fixés.

- ▷ **1-1** Donner le nombre total de sites N en fonction des nombres de sites occupés par 0, 1 ou 2 électrons, notés respectivement n_0 , n_1 et n_2 . De même, donner le nombre total d'électrons N en fonction de n_1 et n_2 .
- ▷ **1-2** Donner l'expression de l'énergie E du système et montrer qu'elle est fixée par les valeurs de n_1 et n_2 . En déduire les expressions de n_0 , n_1 et n_2 en fonction de E , N , ϵ_0 et g . Entre quelles limites peut-on choisir la valeur de E ?
- ▷ **1-3** Considérons un cas particulier : Recenser les microétats accessibles pour $N = 3$, $n_1 = 1$ et $n_2 = 1$.
- ▷ **1-4** Généralisation : Calculer le nombre $\Omega(N, E)$ de microétats accessibles à l'énergie E pour N quelconque.
- ▷ **1-5** Calculer l'entropie $S(N, E)$ du système dans le cas où $n_0, n_1, n_2, N \gg 1$.
- ▷ **1-6** Exprimer la température T du système en fonction du rapport n_1/n_2 . Donner l'expression de E en fonction de T et préciser les limites de E à basse et à haute températures. Tracer $E(T)$.
- ▷ **1-7** Donner les expressions de n_0 , n_1 et n_2 en fonction de T . Commenter les limites basse et haute températures.
- ▷ **1-8** Question supplémentaire : Si on tient compte du spin des électrons, un seul électron sur un site peut être dans deux états (\uparrow et \downarrow) de même énergie $-\epsilon_0$. En revanche, les électrons d'une paire sur un même site étant indiscernables et de spins opposés, il n'y a qu'un seul état ($\uparrow\downarrow$ et $\downarrow\uparrow$ correspondent au même état) d'énergie $-2\epsilon_0 + g$. Comment $\Omega(N, E)$ et les grandeurs thermodynamiques calculées sont-ils alors modifiés ?

2 Adsorption d'un gaz sur un substrat

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. À l'équilibre thermodynamique, les molécules du gaz passent réversiblement de la phase gazeuse à la phase adsorbée. Lorsque les molécules sont liées au substrat par des forces de van der Waals, les molécules piégées peuvent se déplacer sur le substrat et forment alors un gaz à deux dimensions (physisorption). On donne le volume de l'hypersphère de rayon R en dimension n :

$$\int_{x_1^2 + \dots + x_n^2 \leq R^2} dx_1 \dots dx_n = \frac{\pi^{n/2}}{\left(\frac{n}{2}\right)!} R^n \quad (n \text{ entier non nul}).$$

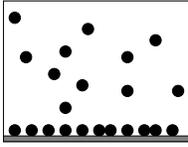


FIG. 1 – Phases gazeuse et adsorbée sur la paroi d'un récipient.

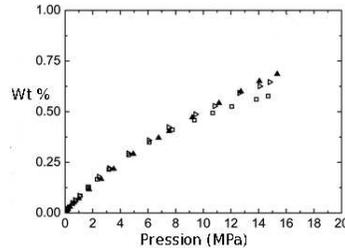


FIG. 2 – Quantité d'hydrogène adsorbée (en pourcentage massique) sur différents substrats en fonction de la pression du gaz (en MPa), d'après Bastos-Neto et al., *Energy Environ. Sci.* **5**, 8294 (2012).

A Étude de la phase gazeuse

On considère un récipient cubique de côté L et de volume $V = L^3$ contenant un gaz isolé à l'énergie E , supposé parfait et constitué de $N \gg 1$ atomes indiscernables de masse m .

- ▷ **2-1** Écrire le Hamiltonien du gaz et calculer le nombre de microétats $\Phi(N, V, E)$ d'énergie inférieure à E .
- ▷ **2-2** En déduire l'entropie $S(N, V, E)$ du gaz. Est-elle bien extensive ?
- ▷ **2-3** En déduire les expressions de la température T et de la pression P du gaz.
- ▷ **2-4** Montrer que le potentiel chimique μ_g s'écrit sous la forme : $\mu_g = kT \ln \frac{P}{P_0(T)}$, où $P_0(T)$ est une fonction dépendant de la température dont on donnera l'expression.

B Étude de la phase adsorbée

La phase adsorbée est considérée comme un gaz parfait à **deux dimensions**, isolé à l'énergie E et constitué de $N \gg 1$ atomes indiscernables de masse m qui se déplacent sur une surface carrée de côté L et d'aire $\mathcal{A} = L^2$. L'Hamiltonien du gaz est

$$H = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} - \epsilon_0 \right),$$

où \mathbf{p} est l'impulsion à **deux dimensions** d'un atome adsorbé et où $\epsilon_0 > 0$ est une constante.

- ▷ **2-5** Quel est le nombre de degrés de liberté du gaz ? Calculer le nombre de microétats $\Phi(N, \mathcal{A}, E)$ d'énergie inférieure à E .
- ▷ **2-6** En déduire l'entropie $S(N, \mathcal{A}, E)$ du gaz. Est-elle bien extensive ?
- ▷ **2-7** En déduire l'expression de la température T .
- ▷ **2-8** Montrer que le potentiel chimique μ_g s'écrit sous la forme : $\mu_a = B + kT \ln \sigma C(T)$, où $\sigma = N/\mathcal{A}$ est la densité surfacique du gaz adsorbé sur le substrat, B une constante et $C(T)$ une fonction de la température, dont on donnera les expressions.

C Équilibre entre la phase gazeuse et la phase adsorbée

On s'intéresse à l'équilibre thermodynamique entre la phase gazeuse en contact avec la phase adsorbée sur le substrat.

- ▷ **2-9** Que peut-on dire des températures et des potentiels chimiques des deux phases à l'équilibre ?
- ▷ **2-10** En déduire l'expression de la densité surfacique σ en fonction de la pression P du gaz et de la température T . Commenter le comportement de σ en fonction de P et T et comparer au résultat expérimental donné par la figure 2.