

Petite Classe n° 4
Mardi 21 Février 2017

Adsorption d'un gaz sur une paroi

Les molécules d'un gaz peuvent être piégées en des sites particuliers à la surface d'une paroi solide : c'est le phénomène d'adsorption. On va chercher à décrire le taux d'absorption de molécules sur la surface en fonction des conditions de température et de pression. Il s'agit d'un équilibre entre deux phases, le gaz de molécules libres et le système de molécules liées. De ce fait, le cadre descriptif naturellement adapté est celui de l'ensemble grand-canonique.

1 Etude de la phase gazeuse

Le gaz est assimilé à un gaz parfait monoatomique de masse molaire M . Il est à la température T et est contenu dans un récipient de volume V .

1. Calculer la grande fonction de partition $Z_G(T, V, \mu)$, ainsi que le nombre d'atomes moyens dans la phase gazeuse N_g .
2. En déduire l'expression du potentiel chimique μ en fonction de T, V , et N_g .
3. Utiliser le grand potentiel $A = U - TS - \mu N_g$ pour établir l'expression de la pression. Retrouver ainsi l'équation d'état du gaz et l'énergie du gaz.
4. En déduire une expression de μ en fonction du rapport $p/p_0(T)$ et T (formule de Sackur-Tétrode). Donner l'expression de $p_0(T)$.

2 Adsorption sur une paroi : modèle de Langmuir

Pour décrire le phénomène d'adsorption, on va d'abord utiliser un modèle du à Langmuir (J. Am. Chem. Soc. 38, 2221 (1916)). On considère que les molécules du gaz liées forment une liaison chimique avec les atomes de la surface. Les liaisons ont donc lieu sur des sites de la surface et les molécules liées forment une couche monomoléculaire. Le solide adsorbant présente N_p pièges susceptibles d'adsorber chacun au plus un **seul** atome dans un état unique d'énergie $-\epsilon_0$. ϵ_0 (> 0) représente donc l'énergie de liaison de l'atome dans le piège. On suppose que le nombre de particules piégées est assez grand pour qu'on se place à la limite thermodynamique. Le gaz, qui constitue un réservoir de particules et d'énergie pour le système de particules adsorbées, impose au système la température T et le potentiel chimique μ .



FIGURE 1 – *Modèle de Langmuir d'adsorption monocouche.*

1. Calculer la grande fonction de partition z_G pour un site.
2. En déduire la grande fonction de partition Z_G pour le système constitué par les molécules adsorbées.
3. En déduire le nombre moyen de molécules adsorbées N_a et le taux d'adsorption θ . Intuitivement, comment va dépendre θ de T et p de la phase gazeuse ?

4. Donnez l'énergie moyenne E_a du système des particules adsorbées.
5. La phase adsorbée a son potentiel chimique imposé par la phase gazeuse. Déterminer la valeur du taux d'adsorption θ en fonction de p (loi de Langmuir). Tracez qualitativement $\theta(p)$ pour différentes températures.
6. Indiquer sans faire de calcul le raisonnement à suivre pour retrouver ces résultats en utilisant l'ensemble canonique.

Question complémentaire : Dans le modèle de Langmuir, calculez le grand potentiel A et déduisez-en l'entropie S_a du système en fonction uniquement de k_B , N_p et N_a . Aurait-on pu la trouver plus directement ?

3 Adsorption multi-couches : modèle B.E.T (Brunauer, Emmett, Teller 1938)

Quand la pression du gaz augmente fortement, le modèle de Langmuir n'est plus vraiment adapté, on doit alors considérer que chacun des sites peut piéger des molécules en nombre illimité, la première ayant toujours une énergie $-\epsilon_0$, les suivantes ayant une énergie de liaison plus faible $-\epsilon_1$ (elles sont liées par des forces de van der Waals et non plus par une liaison chimique).

1. Calculer la grande fonction de partition z_G pour un site.
2. En déduire la grande fonction de partition Z_G du système des atomes adsorbés.
3. En déduire le nombre moyen d'atomes adsorbés N_a et le taux d'adsorption θ en fonction de $\chi = e^{\beta\epsilon_1}p/p_0(T)$ et de $\kappa = e^{\beta(\epsilon_0-\epsilon_1)}$.
4. Montrer qu'on retrouve pour $\theta(\chi)$ un comportement analogue à la courbe expérimentale (N_2 sur silice) de la figure 2. Que représente le point singulier de la fonction et la valeur de la pression $p_S = e^{-\beta\epsilon_1}p_0(T)$?

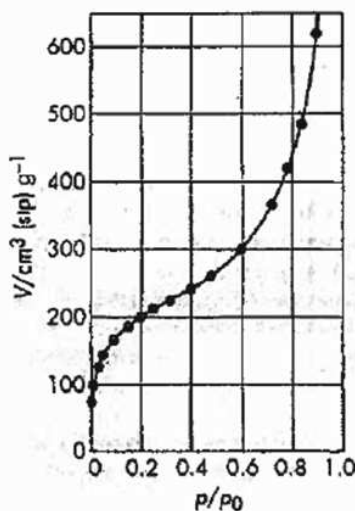


FIGURE 2 – Mesure de la fraction adsorbée en fonction de la pression.