

Corrigé 10

Dans cette série d'exercice, on cherche à étudier le processus d'adsorption dissociative de dihydrogène H_2 présent en phase gazeuse moléculaire, sur un substrat solide métallique, comme par exemple du platine Pt ou de l'alumine Al_2O_3 . Ce processus d'adsorption moléculaire, de type *chimisorption*, s'accompagne en particulier de la dissociation de la molécule de dihydrogène en deux atomes d'hydrogène :



On considère un substrat solide adsorbant possédant M sites, pouvant recevoir chacun au plus un *atome* d'hydrogène H. L'adsorbant solide est en équilibre avec un gaz de dihydrogène H_2 , que l'on modélise par un gaz parfait à température T et pression P fixées. On note N_a le nombre d'atomes d'hydrogène adsorbés. L'objectif de cet exercice est de déterminer la fraction des sites occupés en fonction de la pression du gaz de H_2 , i.e. $\theta(P) = \langle N_a \rangle / M$.

Un atome H adsorbé peut se trouver dans un ensemble de micro-états dépendant des différents degrés de liberté de l'atome adsorbé. On caractérise par un nombre quantique l les micro-états de l'atome adsorbé, et on désigne par E_l l'énergie du micro-état correspondant.

1. Dans un premier temps, on considère que les atomes d'hydrogène adsorbés ont un potentiel chimique $\mu_a(H)$ imposé par l'équilibre avec la phase gazeuse (*on ne cherchera pas à l'exprimer à ce stade*).
- (a) Donner la description d'un micro-état du système global constitué des atomes H adsorbés. On se placera dans le cadre de l'ensemble grand-canonique.

Solution :

On se place dans le cadre de l'ensemble grand-canonique : le nombre d'atomes H adsorbés n'est pas fixé, et chaque site peut ainsi être occupé ou non indépendamment des autres. Pour chacun des sites $i = 1, \dots, M$, on décrit l'occupation du site par un entier n_i , avec $n_i = 0$ si le site n'est pas occupé par un atome H, et $n_i = 1$ si le site est occupé par un atome H. On désigne par l_i le nombre quantique caractérisant le micro-état quantique de l'atome H adsorbé. Un micro-état global du système est ainsi décrit par la donnée de l'état d'occupation de chacun des sites, et de l'état quantique dans lequel se trouvent les atomes adsorbés sur chaque site, à savoir la donnée de $\mathcal{C} = (n_1, l_1, \dots, n_M, l_M)$.

- (b) Exprimer la fonction de partition grand canonique Ξ du système en fonction de la fonction de partition canonique d'un adsorbat

$$z_a(T) = \sum_l e^{-\beta E_l}$$

et du potentiel chimique $\mu_a(H)$.

Solution :

L'énergie d'un micro-état $\mathcal{C} = (n_1, l_1, \dots, n_M, l_M)$ est donnée par

$$E(\mathcal{C}) = \sum_{i=1}^M n_i E_{l_i},$$

et le nombre d'atomes adsorbés dans ce micro-état s'écrit

$$N_a(\mathcal{C}) = \sum_{i=1}^M n_i.$$

La fonction de partition grand canonique s'écrit alors :

$$\Xi = \sum_{\mathcal{C}} e^{-\beta(E(\mathcal{C}) - \mu_a(\text{H})N_a(\mathcal{C}))} \quad (2)$$

$$= \sum_{n_1, l_1} \dots \sum_{n_M, l_M} e^{-\beta \sum_{i=1}^M n_i (E_{l_i} - \mu_a(\text{H}))} \quad (3)$$

$$= \sum_{n_1, l_1} e^{-\beta n_1 (E_{l_1} - \mu_a(\text{H}))} \times \dots \times \sum_{n_M, l_M} e^{-\beta n_M (E_{l_M} - \mu_a(\text{H}))} \quad (4)$$

$$\Xi = \xi^M \quad (5)$$

où l'on identifie la fonction de partition d'un site

$$\xi = \sum_{n=0,1} \sum_l e^{-\beta(E_l - \mu_a(\text{H}))} = 1 + e^{\beta\mu_a(\text{H})} \sum_l e^{-\beta E_l} = 1 + e^{\beta\mu_a(\text{H})} z_a(T). \quad (6)$$

Finalement, la fonction de partition grand canonique s'écrit

$$\Xi = (1 + e^{\beta\mu_a(\text{H})} z_a(T))^M. \quad (7)$$

- (c) Déterminer l'expression de la fraction adsorbée $\theta = \langle N_a \rangle / M$ en fonction de $\mu_a(\text{H})$ et $z_a(T)$.

Solution :

Le nombre moyen d'atomes adsorbés s'obtient à partir de la fonction de partition grand canonique comme

$$\langle N_a \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \log(\Xi)}{\partial \mu_a(\text{H})} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu_a(\text{H})} (M \log(1 + e^{\beta\mu_a(\text{H})} z_a(T))), \quad (8)$$

d'où l'on déduit directement l'expression de $\theta = \langle N_a \rangle / M$:

$$\theta = \frac{e^{\beta\mu_a(\text{H})} z_a(T)}{1 + e^{\beta\mu_a(\text{H})} z_a(T)}. \quad (9)$$

2. On se propose dans cette question d'exprimer le potentiel chimique des atomes H adsorbés, tel qu'imposé par l'équilibre avec le dihydrogène gazeux, à la pression P .

- (a) Rappeler l'expression du potentiel chimique $\mu_g(\text{H}_2)$ du dihydrogène gazeux H_2 en fonction de la pression P , de la température T , et de la fonction de partition interne d'une molécule de H_2 , $z_{\text{int}}(T)$.

Solution :

Comme vu dans le cours (section VI.1), le potentiel chimique d'un gaz parfait moléculaire s'écrit

$$\mu_g(\text{H}_2) = k_B T \log \left(\frac{c}{c^\circ} \right) = k_B T \log \left(\frac{N \Lambda_T^3}{V z_{\text{int}}(T)} \right) = k_B T \log \left(\frac{P \Lambda_T^3}{k_B T z_{\text{int}}(T)} \right), \quad (10)$$

où $\Lambda_T = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi m(\text{H}_2) k_B T}}$ est la longueur d'onde de de Broglie thermique des molécules de dihydrogène, et $z_{\text{int}}(T)$ est fonction de partition interne des molécules de H_2 .

- (b) On se place dans l'ensemble de Gibbs, à nombre total de particules fixé. On note N_a le nombre d'atomes H adsorbés, et N_g le nombre de molécules H_2 en phase gazeuse. Exprimer l'enthalpie libre totale du système {molécules H_2 + atomes H adsorbés} $G(N_a, N_g, T, P)$ en fonction des enthalpies libres des phases gazeuse et adsorbée.

Solution :

On se place dans l'ensemble de Gibbs, à température T et pression P fixées. Le nombre total de particules est fixé dans cet ensemble, de sorte que le nombre N_a d'atomes H adsorbés et le nombre N_g de molécules H_2 restant en phase gazeuses sont reliés par

$$2N_g + N_a = \text{cste} = N_{\text{tot}},$$

où N_{tot} correspond au nombre total d'atomes H présents dans le système (soit adsorbés, soit appartenant à une molécule H_2).

On note $G_g(N_g, T, P)$ l'enthalpie libre du gaz pour N_g molécules H_2 en phase gazeuse, et $G_a(N_a, T, P)$ l'enthalpie libre de la phase adsorbée, pour N_a atomes H adsorbés. L'enthalpie libre totale du système s'écrit alors

$$G(N_a, N_g, T, P) = G(N_g, T, P) = G_g(N_g, T, P) + G_a(N_a, T, P) \quad (11)$$

$$= G_g(N_g, T, P) + G_a(N_{\text{tot}} - 2N_g, T, P). \quad (12)$$

- (c) Ecrire la condition d'équilibre thermodynamique sur G et en déduire une relation entre $\mu_a(H)$ et $\mu_g(H_2)$.

Solution :

Dans l'ensemble de Gibbs, la condition d'équilibre thermodynamique est obtenue par la minimisation de l'enthalpie libre totale du système G , par rapport aux différents degrés de liberté. Ici, l'état d'équilibre thermodynamique correspond donc à la minimisation de $G(N_g, T, P)$ par rapport à N_g , i.e.

$$\frac{\partial G(N_g, T, P)}{\partial N_g} = 0. \quad (13)$$

Ainsi, la condition d'équilibre thermodynamique se réécrit :

$$0 = \frac{\partial G_g}{\partial N_g}(N_g, T, P) + \frac{\partial G_a}{\partial N_a}(N_a = N_{\text{tot}} - 2N_g, T, P) \times \frac{\partial(N_{\text{tot}} - 2N_g)}{\partial N_g} \quad (14)$$

$$= \frac{\partial G_g}{\partial N_g}(N_g, T, P) - 2 \times \frac{\partial G_a}{\partial N_a}(N_a = N_{\text{tot}} - 2N_g, T, P). \quad (15)$$

On identifie alors dans l'expression précédente les potentiels chimiques des molécules H_2 en phase gazeuse $\mu_g(H_2) = \frac{\partial G_g}{\partial N_g}$ et des atomes H adsorbés $\mu_a(H) = \frac{\partial G_a}{\partial N_a}$. On en déduit finalement que l'équilibre thermodynamique entre les phases gazeuse et adsorbée impose la valeur du potentiel chimique des atomes H adsorbés selon la relation :

$$\mu_a(H) = \frac{\mu_g(H_2)}{2}. \quad (16)$$

Cette égalité, obtenue dans le cadre de l'ensemble de Gibbs, reste valable dans l'ensemble grand canonique par équivalence des ensembles dans la limite thermodynamique.

3. Déterminer l'expression des isothermes d'adsorption $\theta(P)$ à température T donnée. Commenter la dépendance en P à basse et haute pression et les comparer au cas où l'adsorption se fait sans dissociation.

Solution :

A partir des égalités 8 et 16, on exprime le potentiel chimique des atomes d'hydrogène adsorbés en fonction de la pression de dihydrogène gazeux P comme :

$$\mu_a(\text{H}) = \frac{k_B T}{2} \log \left(\frac{P \Lambda_T^3}{k_B T z_{\text{int}}(T)} \right). \quad (17)$$

On en déduit alors que

$$e^{\beta \mu_a(\text{H})} z_a(T) = \left(\frac{P \Lambda_T^3}{k_B T z_{\text{int}}(T)} \right)^{1/2} \quad z_a(T) = \left(\frac{P}{P_0(T)} \right)^{1/2}, \quad (18)$$

où l'on a introduit

$$P_0(T) = \frac{k_B T}{\Lambda_T^3} \frac{z_{\text{int}}(T)}{z_a(T)^2}. \quad (19)$$

On obtient ainsi directement, à partir de l'équation 9, l'expression des isothermes d'adsorption :

$$\theta(P) = \frac{(P/P_0(T))^{1/2}}{1 + (P/P_0(T))^{1/2}} = \frac{P^{1/2}}{P^{1/2} + P_0(T)^{1/2}}. \quad (20)$$

A haute pression, pour $P \gg P_0(T)$, on obtient, comme pour le modèle de Langmuir (pas de dissociation), une saturation : $\theta(P) \simeq 1$. A basse pression, pour $P \ll P_0(T)$, la fraction adsorbée est en racine carrée de la pression : $\theta(P) \simeq \sqrt{P/P_0(T)}$, ce qui diffère du modèle de Langmuir dans lequel la fraction adsorbée à basse pression est proportionnelle à la pression.