

Série 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 :

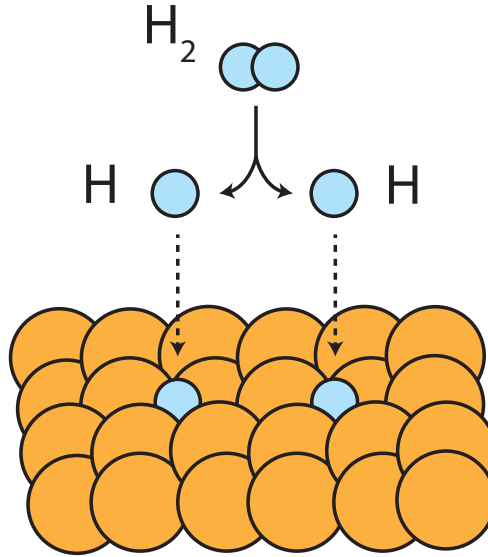


FIGURE 1 – Adsorption dissociative de H_2 sur une surface métallique.

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.
 - (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 $\mu_a(H)$.

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

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 , $z_{\text{int}}(T)$.
 - (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.
 - (c) Ecrire la condition d'équilibre thermodynamique sur G et en déduire une relation entre $\mu_a(\text{H})$ et $\mu_g(\text{H}_2)$.
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.