

## Série 7: Formalisme Grand Canonique

*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. Le nombre de molécules dans une phase donnée n'étant pas constant, il est naturel d'utiliser le formalisme grand-canonical.*

*Selon le type d'interaction entre les molécules du gaz et le substrat, on distingue deux types d'adsorption : la chimisorption et la physisorption. Dans le premier cas, une vraie liaison chimique s'établit entre les molécules piégées et le substrat. Dans le second cas ce sont les forces de van der Waals qui attirent les molécules et les lient au substrat. Comme les énergies mises en jeu sont faibles, les molécules piégées peuvent se déplacer sur le substrat.*

### \* Exercice 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  $\mu_g$ . Ce gaz joue le rôle de réservoir.

- Q1.** Calculer la grande fonction de partition  $\Xi_g(T, V, \mu_g)$  du gaz dans l'ensemble grand-canonical. En déduire l'expression du grand potentiel  $J(T, V, \mu_g)$ .
- Q2.** 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:

$$\mu_g = k_B T \ln \frac{P}{P_0(T)} \quad (1)$$

où  $P_0(T)$  est une fonction dépendant de la température de la façon suivante:  $P_0(T) \propto T^{5/2}$ .

### Solution of Exercise 1

- Q1.** La grande fonction de partition dans l'ensemble grand-canonical est définie comme:

$$\Xi_g(T, V, \mu_g) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu_g N} Z_N(T, V) \quad (2)$$

où  $Z_N$  est la fonction de partition canonique pour  $N$  particules.

Pour un gaz parfait monoatomique, la fonction de partition canonique s'écrit:

$$Z_N(T, V) = \frac{1}{N!} \left( \frac{V}{h^3} (2\pi mkT)^{3/2} \right)^N \quad (3)$$

En substituant dans l'expression de  $\Xi_g$ :

$$\Xi_g(T, V, \mu_g) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left( \frac{V}{h^3} (2\pi mkT)^{3/2} e^{\beta\mu_g} \right)^N = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{x^N}{N!} = e^x \quad (4)$$

avec

$$x = \frac{V}{h^3} (2\pi mkT)^{3/2} e^{\beta\mu_g} \quad (5)$$

où nous avons utilisé le développement en série de l'exponentielle.

Le grand potentiel  $J$  est relié à la grande fonction de partition par:

$$J(T, V, \mu_g) = -k_B T \ln \Xi_g = -k_B T \frac{V}{h^3} (2\pi mkT)^{3/2} e^{\beta\mu_g} \quad (6)$$

- Q2.** Le nombre moyen de particules dans la phase gazeuse peut être calculé à partir du grand potentiel:

$$\langle N_g \rangle = -\frac{1}{k_B T} \left( \frac{\partial J}{\partial \mu_g} \right)_{T,V} = \frac{V}{h^3} (2\pi mkT)^{3/2} e^{\beta\mu_g} \quad (7)$$

La pression est donnée par:

$$P = -\left( \frac{\partial J}{\partial V} \right)_{T,\mu_g} = \frac{k_B T}{h^3} (2\pi mkT)^{3/2} e^{\beta\mu_g} \quad (8)$$

En divisant ces deux expressions, nous retrouvons la loi des gaz parfaits:

$$PV = k_B T \langle N_g \rangle \quad (9)$$

Pour exprimer  $\mu_g$  en fonction de  $P$ , nous isolons  $e^{\beta\mu_g}$  dans l'expression de la pression:

$$e^{\beta\mu_g} = \frac{Ph^3}{k_B T (2\pi mkT)^{3/2}} \quad (10)$$

En prenant le logarithme:

$$\beta\mu_g = \ln \left( \frac{Ph^3}{k_B T (2\pi mkT)^{3/2}} \right) \quad (11)$$

$$\mu_g = k_B T \ln \left( \frac{P}{k_B T (2\pi mkT)^{3/2}/h^3} \right) =: k_B T \ln \frac{P}{P_0(T)} \quad (12)$$

où on a défini

$$P_0(T) := \frac{k_B T (2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \propto T^{5/2} \quad (13)$$

Cette expression montre explicitement la dépendance en  $T^{5/2}$  de  $P_0(T)$  comme demandé.

## \* Exercice 2 Chimisorption d'un gaz sur un substrat

### Part I — Modèle de Langmuir

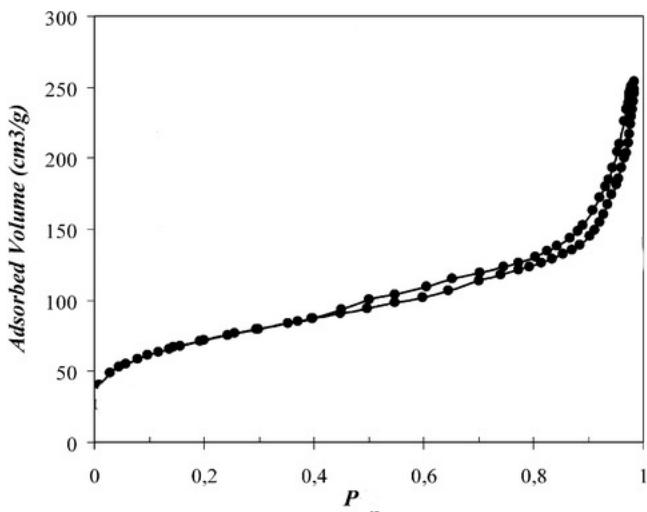
Dans le modèle dit de Langmuir les molécules adsorbées peuvent se fixer sur des sites réactionnels du substrat par une liaison chimique d'énergie  $-\epsilon_0$ . Ces  $N_s$  sites sont discernables, indépendants, identiques et ne peuvent accueillir chacun au plus qu'une molécule. Soit  $n_i$  le nombre 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  $\mu_a$ .

- Q1.** 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  $n_i$ .
- Q2.** Calculer la grande fonction de partition  $\Xi_a(T_a, \mu_a)$  de la phase adsorbée dans l'ensemble grand-canonical.
- Q3.** En déduire le nombre moyen  $\langle N_a \rangle$  de molécules adsorbées ainsi que le taux d'adsorption  $\theta$  (probabilité qu'un site soit occupé) en fonction de  $T_a$  et  $\mu_a$ .
- Q4.** 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.
- Q5.** En utilisant les conditions d'équilibre entre la phase gazeuse et la phase adsorbée, établir la loi de Langmuir (1916):

$$\theta = \frac{1}{1 + (P_0/P)e^{-\beta\epsilon_0}} \quad (14)$$

Tracer l'allure de  $\theta$  en fonction de la pression à température fixée (isothermes de Langmuir).

### Part II — Modèle B.E.T.



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)).

Pour certains substrats, l'isotherme d'adsorption présente un comportement plus complexe. 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).

- Q1.** Calculer la grande fonction de partition  $\Xi_a(T_a, \mu_a)$  de la phase adsorbée dans l'ensemble grand-canonical. On posera  $z = e^{\beta\mu_a}$ ,  $z_1 = e^{\beta\epsilon_1}$  et  $z_2 = e^{\beta\epsilon_2}$ .
- Q2.** En déduire le nombre moyen  $\langle N_a \rangle$  de molécules adsorbées et le taux d'adsorption.
- Q3.** 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  $\theta(\xi)$ .
- Q4.** Expliquer pourquoi le modèle B.E.T. surestime le taux d'adsorption à haute pression.

---

## Solution of Exercise 2

### Part I — Modèle de Langmuir

- Q1.** Le nombre total de molécules adsorbées est la somme des nombres d'occupation sur tous les sites:

$$N_a = \sum_{i=1}^{N_s} n_i \quad (15)$$

où  $n_i$  vaut soit 0 soit 1.

L'énergie totale de la phase adsorbée est la somme des énergies de liaison pour chaque molécule:

$$E_a = -\epsilon_0 \sum_{i=1}^{N_s} n_i = -\epsilon_0 N_a \quad (16)$$

car chaque molécule adsorbée contribue une énergie  $-\epsilon_0$ .

- Q2.** Dans l'ensemble grand-canonical, chaque site peut être soit vide ( $n_i = 0$ , énergie nulle) soit occupé ( $n_i = 1$ , énergie  $-\epsilon_0$ ). La contribution de chaque site  $i$  à la grande fonction de partition est:

$$\sum_{n_i=0}^1 e^{\beta(\mu_a n_i + \epsilon_0 n_i)} = 1 + e^{\beta(\mu_a + \epsilon_0)} \quad (17)$$

Comme les sites sont indépendants, la grande fonction de partition totale est le produit des contributions de chaque site:

$$\Xi_a(T_a, \mu_a) = \prod_{i=1}^{N_s} (1 + e^{\beta(\mu_a + \epsilon_0)}) \quad (18)$$

$$= (1 + e^{\beta(\mu_a + \epsilon_0)})^{N_s} \quad (19)$$

Sinon, on peut également utiliser l'approche

$$\Xi_a(T_a, \mu_a) = \sum_{N_a=0}^{N_s} e^{\beta \mu_a N_a} Z_{N_a}(T_a, V) \quad (20)$$

qui se base sur le calcul de la fonction de partition canonique. Dans le cas présent, celle-ci s'obtient comme

$$Z_{N_a} = \sum_{\text{conf } \{n_i\}} e^{\beta \epsilon_0 \sum_i n_i} = \sum_{\text{conf } \{n_i\}} e^{\beta \epsilon_0 N_a} = e^{\beta \epsilon_0 N_a} \sum_{\text{conf } \{n_i\}} 1 = e^{\beta \epsilon_0 N_a} \binom{N_s}{N_a} \quad (21)$$

où nous avons utilisé le fait que  $\sum_i n_i = N_a$  est constant dans l'ensemble canonique. En utilisant la formule du binôme de Newton, la grande fonction de partition est donc

$$\Xi_a(T_a, \mu_a) = \sum_{N_a=0}^{N_s} e^{\beta \mu_a N_a} Z_{N_a}(T_a, V) = \sum_{N_a=0}^{N_s} e^{\beta \mu_a N_a} e^{\beta \epsilon_0 N_a} \binom{N_s}{N_a} \quad (22)$$

$$= e^{\beta(\mu_a + \epsilon_0) N_s} \sum_{N_a=0}^{N_s} \binom{N_s}{N_a} 1^{N_a} e^{-\beta(\mu_a + \epsilon_0)(N_s - N_a)} \quad (23)$$

$$= e^{\beta(\mu_a + \epsilon_0) N_s} \left(1 + e^{-\beta(\mu_a + \epsilon_0)}\right)^{N_s} = \left(1 + e^{\beta(\mu_a + \epsilon_0)}\right)^{N_s} \quad (24)$$

ce qui correspond à la réponse trouvée précédemment.

**Q3.** Le nombre moyen de molécules adsorbées peut être calculé à partir de la grande fonction de partition:

$$\langle N_a \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi_a}{\partial \mu_a} \quad (25)$$

$$= \frac{N_s}{\beta} \frac{\beta e^{\beta(\mu_a + \epsilon_0)}}{1 + e^{\beta(\mu_a + \epsilon_0)}} \quad (26)$$

$$= N_s \frac{e^{\beta(\mu_a + \epsilon_0)}}{1 + e^{\beta(\mu_a + \epsilon_0)}} \quad (27)$$

Le taux d'adsorption  $\theta$  est défini comme le rapport entre le nombre moyen de molécules adsorbées et le nombre total de sites:

$$\theta = \frac{\langle N_a \rangle}{N_s} = \frac{e^{\beta(\mu_a + \epsilon_0)}}{1 + e^{\beta(\mu_a + \epsilon_0)}} \quad (28)$$

**Q4.** L'énergie moyenne s'obtient en dérivant le logarithme de la grande fonction de partition par rapport à  $\beta$ :

$$\langle E_a \rangle = - \frac{\partial \ln \Xi_a}{\partial \beta} \quad (29)$$

$$= -N_s \frac{(\mu_a + \epsilon_0) e^{\beta(\mu_a + \epsilon_0)}}{1 + e^{\beta(\mu_a + \epsilon_0)}} \quad (30)$$

$$= -(\mu_a + \epsilon_0) \langle N_a \rangle \quad (31)$$

L'entropie peut être calculée à partir du grand potentiel:

$$J_a = -k_B T \ln \Xi_a = -N_s k_B T \ln \left( 1 + e^{\beta(\mu_a + \epsilon_0)} \right) \quad (32)$$

$$S_a = - \left( \frac{\partial J_a}{\partial T} \right)_{\mu_a, V} = k_B N_s [\ln \left( 1 + e^{\beta(\mu_a + \epsilon_0)} \right) - \beta(\mu_a + \epsilon_0) \theta] \quad (33)$$

$$= -k_B N_s [\theta \ln \theta + (1 - \theta) \ln(1 - \theta)] \quad (34)$$

Cette dernière expression est l'entropie de mélange pour un système de  $N_s$  sites pouvant être vides ou occupés.

**Q5.** À l'équilibre thermodynamique entre les phases gazeuse et adsorbée, les potentiels chimiques sont égaux:

$$\mu_a = \mu_g = k_B T \ln \frac{P}{P_0(T)} \quad (35)$$

En substituant cette expression dans celle de  $\theta$ :

$$\theta = \frac{e^{\beta(\mu_a + \epsilon_0)}}{1 + e^{\beta(\mu_a + \epsilon_0)}} \quad (36)$$

$$= \frac{(P/P_0(T)) e^{\beta \epsilon_0}}{1 + (P/P_0(T)) e^{\beta \epsilon_0}} \quad (37)$$

$$= \frac{1}{1 + (P_0/P) e^{-\beta \epsilon_0}} \quad (38)$$

Cette expression est la loi de Langmuir. Les isothermes ( $\theta$  vs  $P$  à  $T$  fixée) ont le comportement suivant:

- À basse pression ( $P \ll P_0 e^{-\beta \epsilon_0}$ ):  $\theta \approx (P/P_0) e^{\beta \epsilon_0} \propto P$

- À haute pression ( $P \gg P_0 e^{-\beta \epsilon_0}$ ):  $\theta \approx 1$

- Le taux de recouvrement est  $\theta = 1/2$  quand  $P = P_0 e^{-\beta \epsilon_0}$

## Part II — Modèle B.E.T.

- Q1.** Pour un site donné, il peut y avoir  $n = 0, 1, 2, \dots$  molécules adsorbées. L'énergie d'un site avec  $n$  molécules est:

$$E_n = -\epsilon_1 - (n-1)\epsilon_2 \quad \text{pour } n \geq 1 \quad (39)$$

La contribution d'un site à la grande fonction de partition est:

$$\xi_1 = 1 + ze^{\beta\epsilon_1} + z^2e^{\beta(\epsilon_1+\epsilon_2)} + z^3e^{\beta(\epsilon_1+2\epsilon_2)} + \dots \quad (40)$$

$$= 1 + z_1z(1 + z_2z + (z_2z)^2 + \dots) \quad (41)$$

$$= 1 + \frac{z_1z}{1 - z_2z} \quad (42)$$

où nous avons utilisé la somme de la série géométrique.

La grande fonction de partition totale est:

$$\Xi_a(T_a, \mu_a) = \left(1 + \frac{z_1z}{1 - z_2z}\right)^{N_s} \quad (43)$$

- Q2.** Le nombre moyen de molécules adsorbées est:

$$\langle N_a \rangle = z \frac{\partial \ln \Xi_a}{\partial z} \quad (44)$$

$$= N_s \frac{z_1z(1 - z_2z) + z_1z^2z_2}{(1 - z_2z)(1 + \frac{z_1z}{1 - z_2z})} \quad (45)$$

$$= N_s \frac{z_1z}{(1 - z_2z)(1 + \frac{z_1z}{1 - z_2z})} \quad (46)$$

Le taux d'adsorption est  $\theta = \langle N_a \rangle / N_s$ .

- Q3.** En utilisant les conditions d'équilibre  $\mu_a = \mu_g$  et la définition de  $\xi$ , nous pouvons réécrire:

$$\theta = \frac{c\xi}{(1 - \xi)(1 + (c - 1)\xi)} \quad (47)$$

Cette équation est l'isotherme B.E.T. Le paramètre  $c$  représente la différence d'énergie entre la première couche et les suivantes.

- Q4.** Le modèle B.E.T. surestime le taux d'adsorption à haute pression car: 1. Il suppose un nombre illimité de couches adsorbées, ce qui n'est pas physiquement réaliste 2. Il néglige les interactions entre molécules adsorbées qui deviennent importantes à haute densité 3. L'hypothèse que toutes les couches après la première ont la même énergie n'est pas réaliste car l'influence du substrat diminue avec la distance

### \* Exercice 3      Physisorption d'un gaz sur un substrat

On s'intéresse enfin au cas où les molécules du gaz sont liées au substrat par des interactions de type van der Waals qui leur permettent de se déplacer à la surface du solide. On considère alors la phase adsorbée comme un gaz parfait à deux dimensions. L'énergie de chaque molécule adsorbée est:

$$\epsilon(p) = \frac{p^2}{2m} - \epsilon_0 \quad (48)$$

où  $p$  est l'impulsion à deux dimensions d'une molécule adsorbée.

- Q1.** Calculer la fonction de partition canonique d'un gaz parfait de  $N_a$  molécules à deux dimensions en fonction de la surface  $S$  du substrat.

- Q2.** En déduire la grande fonction de partition  $\Xi_a$  de la phase adsorbée dans l'ensemble grand-canonical.
- Q3.** Exprimer le nombre moyen  $\langle N_a \rangle$  de molécules adsorbées et le taux d'adsorption que l'on tracera en fonction de la pression.
- 

### Solution of Exercise 3

- Q1.** Pour calculer la fonction de partition canonique d'un gaz parfait à deux dimensions, nous devons intégrer sur toutes les positions et impulsions possibles:

$$Z_{N_a}(T, S) = \frac{1}{N_a! h^{2N_a}} \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_{N_a} d\mathbf{p}_1 \cdots d\mathbf{p}_{N_a} e^{-\beta H} \quad (49)$$

L'hamiltonien total est la somme des énergies individuelles:

$$H = \sum_{i=1}^{N_a} \left( \frac{p_i^2}{2m} - \epsilon_0 \right) \quad (50)$$

L'intégrale sur les positions donne simplement  $S^{N_a}$ . Pour les impulsions, nous avons à deux dimensions:

$$\int d\mathbf{p} e^{-\beta p^2/2m} = \int_0^\infty \int_0^{2\pi} p dp d\theta e^{-\beta p^2/2m} \quad (51)$$

$$= 2\pi \int_0^\infty p e^{-\beta p^2/2m} dp \quad (52)$$

$$= 2\pi m/\beta = 2\pi m k_B T \quad (53)$$

La fonction de partition canonique est donc:

$$Z_{N_a}(T, S) = \frac{1}{N_a! h^{2N_a}} S^{N_a} (2\pi m k_B T)^{N_a} e^{\beta \epsilon_0 N_a} \quad (54)$$

$$= \frac{1}{N_a!} \left( \frac{S}{h^2} (2\pi m k_B T) e^{\beta \epsilon_0} \right)^{N_a} \quad (55)$$

- Q2.** La grande fonction de partition s'obtient en sommant sur tous les nombres possibles de particules:

$$\Xi_a = \sum_{N_a=0}^{\infty} e^{\beta \mu_a N_a} Z_{N_a}(T, S) \quad (56)$$

$$= \sum_{N_a=0}^{\infty} \frac{1}{N_a!} \left( \frac{S}{h^2} (2\pi m k_B T) e^{\beta(\mu_a + \epsilon_0)} \right)^{N_a} \quad (57)$$

$$= \exp \left( \frac{S}{h^2} (2\pi m k_B T) e^{\beta(\mu_a + \epsilon_0)} \right) \quad (58)$$

où nous avons utilisé le développement en série de l'exponentielle.

- Q3.** Le nombre moyen de molécules adsorbées est:

$$\langle N_a \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi_a}{\partial \mu_a} \quad (59)$$

$$= \frac{S}{h^2} (2\pi m k_B T) e^{\beta(\mu_a + \epsilon_0)} \quad (60)$$

À l'équilibre,  $\mu_a = \mu_g = k_B T \ln(P/P_0(T))$ . En substituant:

$$\langle N_a \rangle = \frac{S}{h^2} (2\pi m k_B T) \frac{P}{P_0(T)} e^{\beta \epsilon_0} \quad (61)$$

Le taux d'adsorption peut être défini comme:

$$\theta = \frac{\langle N_a \rangle}{N_s} = \frac{S}{N_s h^2} (2\pi m k_B T) \frac{P}{P_0(T)} e^{\beta \epsilon_0} \quad (62)$$

Cette isotherme est linéaire en pression (loi de Henry), contrairement à l'isotherme de Langmuir qui sature à haute pression. Cette différence provient du fait qu'ici les molécules peuvent se déplacer librement sur la surface (gaz parfait 2D) plutôt que d'être localisées sur des sites.