

Aucun document n'est autorisé

Durée 2h30

Le phénomène d'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel une phase gazeuse, liquide ou une solution solide, appelée adsorbat, se fixe sur une surface solide, appelée adsorbant. Ce phénomène macroscopique est décrit microscopiquement par le piégeage des molécules ou atomes de l'adsorbat par les atomes de l'adsorbant. On distingue deux modes d'adsorption :

- l'adsorption chimique dans laquelle les molécules adsorbées forment une liaison chimique avec les atomes de la surface. Dans ce mode, un site d'adsorption de la surface du solide peut accueillir au plus une molécule du gaz.
- l'adsorption physique dans laquelle les molécules du gaz sont liées avec la surface du solide par des interactions de nature électrostatiques appelées forces de van der Waals. Dans ce mode, les molécules de gaz peuvent se déposer en plusieurs couches à la surface du solide.

Ce phénomène est très important dans divers processus physiques, chimiques ou industriels comme le filtrage, la catalyse, la lubrification ou les procédés de brasage. Avec leurs structure en feuillets d'atomes les argiles, les zéolites et le charbon de bois naturel sont de bons adsorbants naturels. Dans certains cas de gaz faiblement concentrés, l'adsorption peut se révéler être un processus indésirable.

Sur la planète Mars, les conditions de température et de pression font que l'eau est naturellement sous forme gazeuse, elle est alors adsorbée en surface dans le régolithe martien. Elle est donc présente en grande quantité sous cette forme et pourrait être utilisée par de futures missions. Il est donc nécessaire de modéliser ce phénomène afin de mieux le comprendre et de l'exploiter, c'est l'objectif de ce problème.

I Étude de la phase gazeuse

La phase gazeuse est assimilée à un gaz parfait monoatomique de N_g particules indiscernables de masse molaire M_g à la température T . Les conditions de température et de pression permettent de se placer dans la limite de faible dégénérescence : chaque état d'énergie ε_i accessible à chacune des particules du gaz en contient $n_i \gg 1$ et est dégénéré en $g_i \gg 1$ cellules. Le nombre de particules par cellule n'est pas limité mais par contre $n_i/g_i \ll 1$.

On suppose que le nombre total de particules N_g ainsi que leur énergie totale E_g sont conservés.

- – 1. Déterminer le nombre de total W de complexions accessibles au système et simplifier ce nombre en fonction des hypothèses sur la faible dégénérescence.
- – 2. Déterminer la distribution d'équilibre n_i^o de la phase gazeuse en fonction de ε_i , $\beta = (k_B T)^{-1}$ et de la fonction de partition $Z = \sum_i g_i e^{-\beta \varepsilon_i}$. En déduire l'expression de l'énergie interne E à l'équilibre en fonction de N_g , Z et β .
- – 3. Déterminer l'entropie S du gaz parfait considéré en fonction de k_B , β , E , N_g et Z . Puis son énergie libre $F = E - TS$.

□ – 4. Le potentiel chimique des particules du gaz considéré est le paramètre μ intervenant dans le premier principe de la thermodynamique qui s'écrit ici $dE = TdS - PdV + \mu dN$ que l'on supposera vérifiée pour notre système. En déduire les expressions de μ et P à l'équilibre en fonction de β , Z et N_g .

□ – 5. Pour le gaz parfait monoatomique on a $Z = Z_{\text{tr}} = \frac{V}{h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2}$, montrer qu'alors $\mu = k_B T \ln \left(\frac{P}{P_o^m} \right)$ avec $P_o^m = \alpha T^{5/2}$ où l'on exprimera α en fonction de m , k_B et h .

Pour des raisons expérimentales, on souhaite étendre le résultat de la question précédente au cas d'un gaz diatomique. Des énergies de vibration et de rotation viennent alors se rajouter à l'énergie de translation du cas monoatomique.

La vibration de la molécule est modélisable par une oscillation harmonique des deux atomes le long de leur axe dont l'énergie est non dégénérée et quantifiée selon la relation $\varepsilon_{\text{vib},n} = \hbar\omega(n + 1/2)$ avec $n \in \mathbb{N}$ où ω correspond à la fréquence de vibration de la molécule.

Le modèle d'Einstein consiste à utiliser cette expression quantifiée de l'énergie de vibration pour appliquer la statistique de Maxwell-Boltzmann afin de déterminer les propriétés macroscopiques du système.

□ – 6. Montrer que dans le modèle d'Einstein la fonction de partition de vibration s'écrit $Z_{\text{vib}} = [2 \text{sh}(\theta_{\text{vib}}/T)]^{-1}$ où l'on a posé $\theta_{\text{vib}} = \varepsilon_{\text{vib},0}/k_B$, on rappelle également que $\forall x \in \mathbb{R}$, $\text{sh}(x) = (e^x - e^{-x})/2$.

On rappelle l'expression du logarithme de la fonction de partition de rotation

$$\ln Z_{\text{rot}} = -\ln(\beta k_B \theta_{\text{rot}}) + \frac{1}{3} \beta k_B \theta_{\text{rot}} + \frac{1}{90} (\beta k_B \theta_{\text{rot}})^2 + o(\beta k_B \theta_{\text{rot}})^2$$

où θ_{rot} est maintenant la température caractéristique de rotation de la molécule diatomique considérée.

□ – 7. Montrer que l'expression de la pression n'est pas modifiée par le caractère monoatomique ou diatomique du gaz parfait considéré.

□ – 8. Pour le diazote on donne $\theta_{\text{rot}} = 3 \text{ K}$ et $\theta_{\text{vib}} = 3374 \text{ K}$. On envisage des conditions expérimentales telles que $\theta_{\text{rot}} \ll T \ll \theta_{\text{vib}}$. On cherche la nouvelle expression du potentiel chimique en variables P et T .

(a) Montrer que dans ces conditions seule la contribution de la rotation des molécules doit être rajoutée.

(b) On donne $\alpha = 3 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{K}^{-5/2}$, et on se place à température ambiante $T_{\text{amb}} \simeq 300 \text{ K}$ on rappelle que $k_B T_{\text{amb}} \simeq \frac{1}{40} \text{ eV}$. Montrer qu'à l'ordre le plus bas $\mu = k_B T \ln \left(\frac{P}{P_o^d(T)} \right)$ avec $P_o^d(T) = \alpha' T^{7/2}$ où l'on exprimera α' en fonction de α et de θ_{rot} .

II Modèle de Langmuir de l'adsorption chimique

Dans le modèle de Langmuir le solide est modélisé par un ensemble de N sites sur lesquels peuvent se fixer les particules constituant le gaz. On note n le nombre de particules adsorbées. Chaque site ne peut être occupé que par une seule particule qui possède alors une énergie constante $-\varepsilon$. Le système peut donc être modélisé par un ensemble contenant n sites occupés d'énergie $-\varepsilon$ et $N - n$ sites libres d'énergie nulle. On supposera qu'à la fois n , N et $N - n$ sont très grand devant 1.

- – 9. Déterminer le nombre W_a de complexions distinctes accessibles au système et montrer que sous les hypothèses proposées on peut estimer que $\ln W_a = n \ln \left(\frac{N}{n} - 1 \right) - N \ln \left(1 - \frac{n}{N} \right)$.
- – 10. On impose les contraintes que l'énergie totale sous forme de particules adsorbées et que le nombre de particules adsorbées n sont constants. A l'équilibre thermodynamique on a donc $d \ln W_a^{\text{eq}} + A dn + B dE = 0$ ou A et B sont deux multiplicateurs de Lagrange. Déterminer à l'équilibre, l'expression du nombre n^{eq} de particules adsorbées en fonction de N , ε , A et B . De quel type de statistique s'agit-il ? On commentera ce résultat.
- – 11. Déterminer l'entropie de la phase adsorbée. On pose $\Phi = -\frac{A}{B} n^{\text{eq}} + \frac{N}{B} \ln [1 + \exp(A - B\varepsilon)]$ et l'on fait l'hypothèse qu'à l'équilibre Φ ne dépend explicitement que du volume V , de la température T et du nombre de particules n de la phase adsorbée. Sous ces hypothèses, la fonction Φ ne dépend pas explicitement de l'entropie S . En utilisant le premier principe de la thermodynamique sous forme différentielle ($dE = TdS - PdV + \mu dn$) exprimer B en fonction de la température T d'équilibre de cette phase et de k_B . Interpréter la fonction Φ et vérifier la cohérence des hypothèses.
- – 12. Exprimer Φ^{eq} en fonction de A , n^{eq} , N , β et ε . Après avoir exprimé μ en fonction d'une dérivée partielle de Φ , en utilisant une démarche similaire à celle utilisée dans la question précédente, déterminer la relation très simple entre A , $\beta = (k_B T)^{-1}$ et le potentiel chimique d'équilibre μ^{eq} . En déduire l'expression de n^{eq} en fonction de β , ε , N et μ^{eq} .
- – 13. En écrivant qu'à l'équilibre les potentiels chimiques de la phase gazeuse et de celle adsorbée sont égaux, déterminer l'expression du nombre n^{eq} de particules de gaz adsorbées en fonction de la pression dans ce gaz. Tracer l'allure d'une isotherme $n^{\text{eq}}(P)$.

Le charbon de bois, appelé dans le commerce « *charbon actif* », est un bon adsorbant dans diverses applications. Des expériences d'adsorption de diazote sur du charbon de bois ont montré que les isothermes sont de la forme $P = x [a(T) + b(T)P]$ où la quantité sans dimension $x = m_a/m$ est le rapport de la masse m_a de gaz adsorbée à la masse m d'adsorbant.

Par ailleurs, il est raisonnable de penser que le nombre N de site adsorbants et le nombre N_{tot} d'atomes constituant le solide vérifient une relation de la forme $N = f(T) N_{\text{tot}}$.

Les fonctions $a(T)$, $b(T)$ et $f(T)$ sont non indépendantes entre elles et caractérisent l'adsorption considérée.

- – 14. En explicitant x en fonction des quantités utilisées dans le problème, montrer que cette relation expérimentale est compatible avec le modèle de Langmuir.

Les mesures effectuées lors de cette expériences sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

	Mesure 1	Mesure 2
T [K]	293	196
a [Pa]	$8,38 \times 10^{-4}$	$1,48 \times 10^{-4}$
b	4,4	6,6

- – 15. En utilisant le rapport $c(T) = a(T)/b(T)$ et l'expression de P_0^d trouvée à la question 8-b, déduire la valeur ε de l'énergie de piégeage du diazote sur le charbon de bois.

Le diazote peut-il efficacement être absorbé sur le charbon de bois dans les conditions normales de température et de pression ?