

PA201

Année scolaire 2022-2023

Examen

15 mars 2023

Pascal Debu

*Département de physique des particules
Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives*



Durée de l'épreuve : 3 heures.

Aucun document autorisé.

L'évaluation tiendra compte de la rédaction : on prendra soin de bien justifier les réponses.

1 Adsorption - condensation ; théorie Brunauer, Emmett, Teller

1.1 Ensemble grand canonique

On considère un système \mathfrak{S} en contact avec un thermostat \mathfrak{R} qui est aussi un réservoir de particules : \mathfrak{S} échange de l'énergie et des particules avec \mathfrak{R} sans que les propriétés de ce dernier soient modifiées, excepté pour l'énergie et le nombre de particules. Par hypothèse $E \ll E_{\mathfrak{R}}$ et $N \ll N_{\mathfrak{R}}$, où E et N et $E_{\mathfrak{R}}$ et $N_{\mathfrak{R}}$ sont l'énergie et le nombre de particules du système \mathfrak{S} et du réservoir \mathfrak{R} respectivement, et $\mathfrak{S} \cup \mathfrak{R}$ est un système isolé. On a donc : $E + E_{\mathfrak{R}} = E_{\text{tot}} = \text{constante}$ et $N + N_{\mathfrak{R}} = N_{\text{tot}} = \text{constante}$.

La température définie par

$$\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S_{\mathfrak{R}}}{\partial E_{\mathfrak{R}}} \right|_{V_{\mathfrak{R}}, N_{\mathfrak{R}}}$$

et le potentiel chimique défini par

$$\mu = -T \left. \frac{\partial S_{\mathfrak{R}}}{\partial N_{\mathfrak{R}}} \right|_{V_{\mathfrak{R}}, E_{\mathfrak{R}}}$$

de \mathfrak{R} sont des constantes.

Un micro-état de $\mathfrak{S} \cup \mathfrak{R}$ est défini par le couple (l, L) , où l désigne un micro-état de \mathfrak{S} et L un micro-état de \mathfrak{R} .

1. On note $W_{\mathfrak{R}}(E_{\mathfrak{R}}, N_{\mathfrak{R}})$ le nombre de micro-états de \mathfrak{R} et W le nombre de micro-états de $\mathfrak{S} \cup \mathfrak{R}$.

En appliquant le postulat fondamental pour les systèmes isolés, exprimer la probabilité de trouver \mathfrak{S} dans l'état l en fonction de $W_{\mathfrak{R}}$ et W .

2. En déduire que, à l'équilibre, la probabilité que le système \mathfrak{S} se trouve dans le micro-état l d'énergie E_l et de nombre de particules N_l s'écrit :

$$P(l) = \frac{1}{C} \exp \left[\frac{1}{k} S_{\mathfrak{R}}(E_{\mathfrak{R}}, N_{\mathfrak{R}}) \right] \text{ avec } C = \sum_m \exp \left[\frac{1}{k} S_{\mathfrak{R}}(E_{\mathfrak{R}} = E_{\text{tot}} - E_m, N_{\mathfrak{R}} = N_{\text{tot}} - N_m) \right],$$

où la somme s'étend sur tous les micro-états m de \mathfrak{S} .

Indication : on rappelle que par hypothèse sur \mathfrak{R} , l'entropie de \mathfrak{R} s'exprime comme celle d'un système isolé.

3. En déduire que :

$$P(l) = \frac{1}{\Xi} \exp [-(E_l - \mu N_l)/kT] \text{ avec } \Xi = \sum_m \exp [-(E_m - \mu N_m)/kT].$$

Ξ est la fonction de partition de l'ensemble grand canonique, appelée « grande fonction de partition ».

4. Quelle est la température de \mathfrak{S} à l'équilibre ?

5. Montrer que, à l'équilibre, le potentiel chimique du système défini par $\mu_{\mathfrak{S}} = -T \left. \frac{\partial S_{\mathfrak{S}}}{\partial N_{\mathfrak{S}}} \right|_{V_{\mathfrak{S}}, E_{\mathfrak{S}}}$ est égal à μ .

1.2 Adsorption

On considère un récipient contenant un gaz parfait monoatomique \mathfrak{R} , jouant le rôle de thermostat et de réservoir de particules pour un solide adsorbant. La surface de l'adsorbant présente n sites pouvant accueillir au plus une molécule de gaz, dans un état d'énergie $-\varepsilon_0$ ($\varepsilon_0 > 0$, puits de potentiel d'adsorption), sachant qu'un site vide a une énergie nulle.

6. Calculer la grande fonction de partition Ξ du système \mathcal{S} constitué des molécules adsorbées.
7. Calculer le nombre moyen \bar{N} de particules adsorbées à l'équilibre en fonction de ϵ_0 et de la température T et du potentiel chimique μ de \mathcal{R} .
Indication : exprimer \bar{N} en fonction d'une dérivée logarithmique de Ξ .
8. On rappelle que pour le gaz parfait, l'entropie micro-canonique est donnée par la formule de Sackur-Tetrode vue en première année :

$$S = kN \left(\frac{5}{2} + \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \frac{m}{3\pi\hbar^2} \frac{E}{N} \right).$$

En déduire l'expression du potentiel chimique du gaz parfait \mathcal{R} en fonction de sa pression P et de sa température T .

9. On définit le taux d'adsorption par $r = \frac{\bar{N}}{n}$. Mettre r sous la forme :

$$r = \frac{aP}{1 + aP},$$

et indiquer les limites $P \rightarrow 0$ et $P \rightarrow \infty$.

10. Comment varie r si T croît ?

1.3 Condensation

À présent, on considère la situation où une molécule adsorbée sur un site peut attirer d'autres molécules, chacune d'entre elles ayant alors une énergie $-\epsilon_1$, ($\epsilon_1 > 0$, chaleur latente de vaporisation par molécule). Il n'y a pas de limite au nombre de molécules pouvant ainsi être attachées à un site.

11. Calculer la grande fonction de partition de ce nouveau système. À quelle condition cette fonction est-elle calculable ? On se placera dans cette hypothèse pour la suite.
Indication : remarquer que les sites sont indépendants et en déduire une relation entre Ξ et ξ , la grande fonction de partition d'un site seul.
12. Calculer le nouveau taux d'adsorption r en fonction des quantités x_0 et x_1 définies par :

$$x_i = \frac{P}{kT} \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{-3/2} \exp(\epsilon_i/kT), \quad i = 0, 1.$$

13. Montrer que $r \rightarrow \infty$ pour une température fixée T si la pression croît jusqu'à une valeur limite $P(T)$ que l'on explicitera. Interprétation physique ?
14. Application numérique : on donne
 - constante d'Avogadro : $\mathcal{N} = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$;
 - constante de Planck réduite : $\hbar = 1,054 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$;
 - constante de Boltzmann : $k = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$;
 - masse molaire du gaz : $M = 40 \text{ g/mol}$;
 - chaleur latente de vaporisation : $6,43 \text{ kJ/mol}$;
 - potentiel d'adsorption : $\epsilon_0 = 0,11 \text{ eV}$.

Calculer $P(T)$ à $T = 100 \text{ K}$, et le taux d'adsorption à $P = 100 \text{ bar}$.