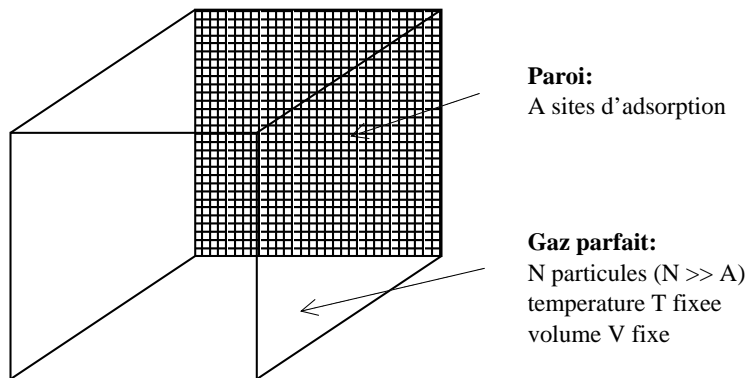


THERMODYNAMIQUE STATISTIQUE

TD n°4: Adsorption sur une paroi.

Le système auquel on s'intéresse est celui des atomes adsorbés sur une paroi contenant A sites d'adsorption. Ce système est ouvert puisqu'il peut échanger des atomes avec le réservoir de gaz parfait: le nombre d'atomes adsorbés fluctue au cours du temps et n'est fixé qu'en moyenne. L'équilibre considéré est donc de type grand canonique puisque les paramètres fixés sont: (i) T la température et (ii) μ le potentiel chimique – fixer μ se fait en fixant le volume V ou bien la pression P du réservoir (cf 2.).



1. De la fonction de grand-partition aux grandeurs physiques

On considère que les interactions entre les particules adsorbées sont négligeables, c'est à dire que l'énergie d'adsorption est identique pour toutes les particules et vaut E_0 , avec $E_0 < 0$ pour être dans le cas de l'adsorption.

- Calculer la fonction de grand partition $Z(\beta, \mu, A)$.
- En déduire le nombre moyen de particules adsorbées N_a , le taux de recouvrement correspondant $\theta = N_a/A$, ainsi que l'énergie moyenne E_a .
- Calculer le grand potentiel J . En déduire l'entropie de la phase adsorbée S_a . Expliquer pourquoi on aurait pu écrire ce résultat directement sans (presque) aucun calcul.

2. Expression de μ pour un gaz parfait en fonction de (T, V, N)

Pour avoir une meilleure intuition de ce 'potentiel chimique' μ que nous nous sommes donnés précédemment, nous allons l'exprimer en fonction des paramètres fixés dans le réservoir (T, V, N) . On a montré au TD n°3 que pour un gaz parfait en équilibre canonique, $F = -kTN [\ln(V/N\lambda_{th}^3) + 1]$ où $\lambda_{th} = \hbar/\sqrt{2\pi mk_B T}$. Notre but est de mieux comprendre pourquoi, par définition, $\mu = +\partial F/\partial N$.

Soient deux gaz de même nature, à la même température T , vérifiant $N_1/V_1 = N_2/V_2$, avec $N_1 \gg N_2$ (ou $V_1 \ll V_2$). Si l'on supprime la paroi qui les sépare, l'équilibre global n'est pas

affecté par cette mise en contact: aucun transfert net de particules n'a lieu entre les deux sous-systèmes.

- Vérifier que $F_1 \gg F_2$ mais que $(\partial F/\partial N)_1 = (\partial F/\partial N)_2$. Commentaires?
- On suppose maintenant que $N_1/V_1 > N_2/V_2$ avant la mise en contact. Dans quel sens se fait le transfert de particules? Montrer que si l'on pose $\mu = +\partial F/\partial N$, ce transfert a lieu du μ le plus grand vers le μ le plus petit.

Remarques:

★ Plus généralement, dans tous les cas où μ n'est pas fixé, on a $\mu = +\partial \mathcal{B}/\partial N$, où \mathcal{B} est le 'bon potentiel' thermodynamique, c'est à dire celui qui est minimal à l'équilibre thermodynamique. Ainsi si T, P, N sont fixés, le bon potentiel est l'enthalpie libre G et l'on a $\mu = +\partial G/\partial N$.

★ Du moment que le système considéré est grand (limite thermodynamique), toutes les définitions de μ donnent la même valeur numérique. Ceci peut se comprendre intuitivement car, par exemple, si le volume V est fixé, il est vrai que la pression P va fluctuer au cours du temps autour de sa moyenne donnée par $\bar{P} = NkT/V$, mais les fluctuations de P seront faibles en valeur relative – d'amplitude proportionnelle à $1/\sqrt{N}$ (théorème de la limite centrale).

3. Nouvelle expression de θ

- Utiliser l'expression de $\mu(T)$ pour éliminer μ dans l'expression du taux de recouvrement θ . Tracer $\theta(T)$ et commenter les limites $T \rightarrow 0$ et $T \rightarrow \infty$.
- Expliquer pourquoi l'obtention de vides très poussés, comme ceux nécessaires dans l'industrie des microprocesseurs, demande de chauffer au préalable les enceintes de dépôt de semi-conducteurs.

On souhaite prendre en compte les interactions entre particules adsorbées le plus simplement possible. On fait donc l'approximation dite de 'champ moyen', où l'énergie d'une particule adsorbée vaut $E_0 + \theta E_1$, avec $E_1 = ze_1$ où e_1 est l'énergie typique d'interaction entre deux particules adsorbées voisines et z le nombre de plus proches voisins d'un site d'adsorption.

- Montrer que, dépendant du signe de E_1 , la variation de θ avec T est plus ou moins brutale avec que sans interactions.

4. Illustration du principe de Le Châtelier

- En considérant maintenant le réservoir plus la paroi comme un système global, exprimer l'énergie totale du système.
- Calculer la capacité calorifique C_v et montrer que lorsqu'on fournit de la chaleur au système pour augmenter T , celui-ci mobilise ses transformations internes qui lui permettent de s'opposer cette augmentation (principe de Le Châtelier).