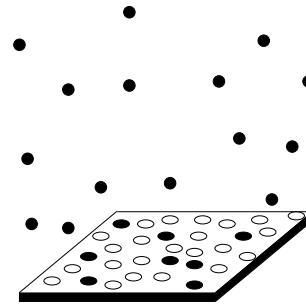


**TD de Physique Statistique n° 7**  
*Ensemble grand canonique*

## 1 Adsorption d'un gaz à la surface d'un solide

Un récipient de volume  $V$  contient un gaz parfait de molécules monoatomiques indiscernables. Ce gaz est en contact avec un solide dont la surface peut "piéger" des atomes du gaz. On suppose que cette surface se comporte comme un ensemble de  $A$  pièges (ou sites d'adsorption). Chaque site peut adsorber un seul atome, dans un état unique, d'énergie  $-\epsilon_0$ .



Le tout est en équilibre à la température  $T$  et on peut considérer que l'ensemble des atomes adsorbés (phase adsorbée) constitue un système dont le nombre de particules n'est pas fixé, mais dont le potentiel chimique  $\mu$  et la température  $T$  sont fixés (par le gaz qui joue le rôle de réservoir).

- 1/ Calculer la fonction de partition canonique  $Z(n, A, T)$  d'un ensemble de  $n$  atomes adsorbés (le nombre d'atomes adsorbés  $n$  est évidemment inférieur au nombre de sites d'adsorption  $A$ ).
- 2/ En déduire la fonction de partition grand-canonique  $\Xi(\mu, A, T)$  de la phase adsorbée.
- 3/ Calculer le nombre moyen d'atomes adsorbés  $\bar{n}$  en fonction de  $\epsilon_0$ ,  $\mu$ ,  $A$ , et  $T$ . En déduire la probabilité d'occupation d'un site  $\theta = \frac{\bar{n}}{A}$ .
- 4/ Le potentiel chimique  $\mu$  est fixé par le gaz parfait. En déduire une expression pour la probabilité  $\theta$  d'occupation d'un site en fonction de la pression du gaz  $P$  et de la température  $T$  (le nombre  $n$  d'atomes adsorbés est négligeable devant le nombre  $N$  d'atomes du gaz). On posera :

$$P_0(T) = k_B T \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \exp \left\{ -\frac{\epsilon_0}{k_B T} \right\},$$

et on exprimera  $\theta$  en fonction de  $P$  et  $P_0(T)$ .

- 5/ Quelle est l'allure des courbes  $\theta(P)$  pour différentes températures ("isothermes de Langmuir")?
- 6/ Pour les courageux. Calculer l'amplitude  $\sigma_n$  des fluctuations de  $n$  autour de sa valeur moyenne :  $\sigma_n^2 = \langle (n - \bar{n})^2 \rangle = \langle n^2 \rangle - \bar{n}^2$ . Commenter.

## 2 Équilibre chimique

Dans un récipient de volume  $V$  se trouvent, à l'équilibre à une température  $T$ , des atomes de deux gaz parfaits  $B$  et  $C$ . Les potentiels chimiques des deux gaz sont respectivement  $\mu_B$  et  $\mu_C$ . Les masses

des atomes sont  $m_B$  et  $m_C$ . L'énergie interne d'un atome  $B$  dans le récipient est nulle, l'énergie interne d'un atome  $C$  est  $\epsilon^* > 0$  (pour une raison qui deviendra claire ci-dessous). On suppose que le récipient est mis en contact avec deux réservoirs de particules : l'un d'atomes de type  $B$ , l'autre d'atomes de type  $C$ .

**1/** Trouver l'expression pour la fonction de partition grand canonique  $\Xi(\mu_B, \mu_C, V, T)$  et les nombres moyens  $\bar{N}_B$  et  $\bar{N}_C$  d'atomes des deux espèces.

**2/** On admet désormais que dans le récipient la "réaction"



peut avoir lieu. Les deux réservoirs de particules peuvent donc échanger des particules par l'intermédiaire du récipient où se produit la réaction. Expliquer brièvement pourquoi la condition d'équilibre s'écrit  $\mu_B = \mu_C$ .

**3/** On se rend compte maintenant que l'équilibre :



où  $A^*$  est un état excité et  $A^0$  l'état fondamental du même atome  $A$ , est un cas particulier de la réaction (1). Pour le cas de la réaction (2), exprimer  $\bar{N} = \bar{N}^0 + \bar{N}^*$  ainsi que le rapport  $\frac{\bar{N}^0}{\bar{N}^*}$  en fonction des données.

**4/** On peut obtenir le même résultat par un raisonnement dans l'ensemble canonique en étudiant un système de  $N$  atomes d'un gaz parfait  $A$ , dont chacun peut se trouver dans deux états,  $|0\rangle$  et  $|*\rangle$ , d'énergies respectives 0 et  $\epsilon^*$ . Montrer que la fonction de partition canonique de ce système se met sous la forme  $Z_{\text{tr}}(N, T, V) \times \zeta(N, T)$  où  $Z_{\text{tr}}$  décrit les degrés de liberté de translation et  $\zeta$  les degrés de liberté internes.

**5/** Donner l'expression de  $\zeta$  puis des fractions  $f^0$  et  $f^*$  d'atomes non excités et excités. Comparer au résultat trouvé à la question **3**.

**6/** Trouver le potentiel chimique  $\mu$  et montrer que le résultat coïncide avec celui de la question **3**.

**7/** Calculer l'énergie interne moyenne par atome (autre que l'énergie cinétique).

### 3 Relations utiles

• Soit  $J(T, \mu, V)$  le grand potentiel. Justifier qu'il se met sous la forme  $J = V \times j(T, \mu)$ . Exprimer  $P$  en fonction de la dérivée partielle appropriée de  $J$ . En déduire la relation

$$J = -PV. \quad (3)$$

• Monter alors que l'équation d'état de tout gaz parfait classique (relativiste ou non, ayant une structure interne ou non) est

$$PV = N k_B T. \quad (4)$$

Indication : exprimer  $\Xi(T, V, \mu)$  en fonction de  $Z_c(T, V, N = 1)$  puis calculer  $N = -(\partial J / \partial \mu)_{T, V}$ .