Adsorption, modèle de BET

① Un site peut être dans les états :

$m=0$: vide, $E_0 = 0$, $N_0 = 0$

$m=1$: 1 particule, $E_1 = -\varepsilon_1$, $N_1 = 1$

$m=2$: 2 particules, $E_2 = -\varepsilon_1 - \varepsilon_2$, $N_2 = 2$

⋮

m : m particules $E_m = -\varepsilon_1 - (m-1)\varepsilon_2$, $N_2 = m$

et en contact avec un gaz extérieur, à la température T et pot. chimique μ.

Donc <u>Proba</u> : $P_m = \frac{1}{Z} e^{-\frac{1}{kT}(E_m - \mu N_m)}$

$$= \frac{1}{Z} e^{-\frac{1}{kT}\left(-\varepsilon_1 - (m-1)\varepsilon_2 - \mu m\right)}$$

$$\begin{cases} = \frac{1}{Z} e^{x_1} e^{x_2 (m-1)} & \text{si } m \geqslant 1 \\ = \frac{1}{Z} & \text{si } m = 0 \end{cases}$$

normalisation : $\sum_{m\geqslant 0} P_m = 1$ avec $\begin{cases} x_1 = \frac{\varepsilon_1 + \mu}{kT} \\ x_2 = \frac{\varepsilon_2 + \mu}{kT} \end{cases}$

$\Longleftrightarrow$

$$Z = 1 + e^{x_1} \sum_{m \geqslant 1} e^{x_2 (m-1)}$$

- la série est convergente si $e^{x_2} < 1$

$$\Longleftrightarrow \varepsilon_2 + \mu < 0 \Longleftrightarrow \mu < -\varepsilon_2$$

et alors :

$$Z = 1 + e^{x_1} \frac{1}{1-e^{x_2}}$$

$$= \frac{1 - e^{x_2} + e^{x_1}}{1 - e^{x_2}}$$

2) Le nombre moyen de particules par site est donc :

$$\langle N \rangle = \sum_{m \geq 0} m \, P_m$$

$$= \frac{e^{x_1 - x_2}}{Z} \left(\sum_{m \geq 1} m \, e^{x_2 m} \right)$$

or si $S(x_2) := \sum_{m \geq 0} e^{x_2 m} = \frac{1}{1 - e^{x_2}}$

$$\frac{dS}{dx_2} = \sum_{m \geq 0} m \, e^{x_2 m} = \frac{e^{x_2}}{(1 - e^{x_2})^2}$$

donc

$$\langle N \rangle = \frac{\left(e^{x_1 - x_2}\right)}{\left(1 - e^{x_2} + e^{x_1}\right)} \quad \frac{e^{x_2} \left(1 - e^{x_2}\right)}{\left(1 - e^{x_2}\right)^2}$$

$$= \frac{e^{x_1}}{\left(1 - e^{x_2} + e^{x_1}\right)\left(1 - e^{x_2}\right)}$$

- rem : si $(-\varepsilon_2) \longrightarrow +\infty$, alors $x_2 \longrightarrow -\infty$,

$e^{x_2} \longrightarrow 0$,

on retrouve $\langle N \rangle = \dfrac{1}{e^{-x_1} + 1}$ du modèle de Langmuir.

③ Pour le gaz on a vu que

$$e^{-\frac{\mu}{kT}} = \frac{V}{\lambda_T^3} = \frac{NkT}{p\,\lambda_T^3} = \frac{p_0(T)}{p}$$

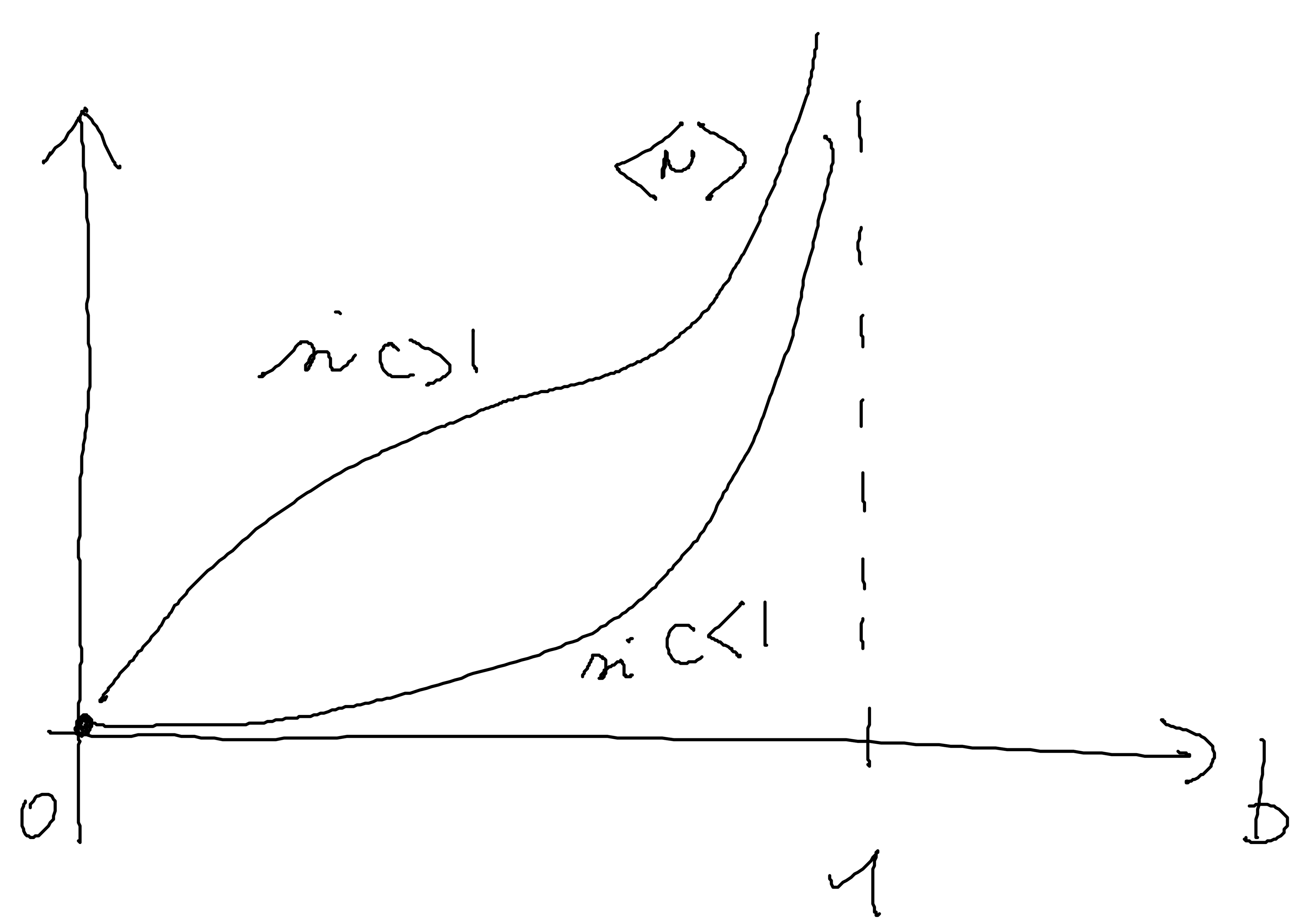
avec $p_0(T) = \dfrac{NkT}{\lambda_T^3}$: fonction de T.

on pose
$$\begin{cases} b := e^{x_2} = e^{\frac{\mu+\varepsilon_2}{kT}} = \dfrac{p}{p_0(T)}\, e^{\frac{\varepsilon_2}{kT}} \\[2ex] c := e^{x_1 - x_2} = e^{\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{kT}} \quad : \text{indép}^t \text{ de } p \end{cases}$$

alors $e^{x_1} = bc$

$$\langle N \rangle = \frac{bc}{(1-b+bc)(1-b)} = \frac{bc}{(1+b(c-1))(1-b)}$$

à c fixé,



on a $\langle N \rangle \longrightarrow \infty$ si $b \to 1$

$$\Longleftrightarrow \quad p \longrightarrow e^{-\frac{\varepsilon_2}{k_B T}} p_0(T) =: p_{sat}(T)$$

Cela signifie que la pression p du gaz ne peut pas dépasser cette valeur, sinon les particules sont toutes piégées.