**Magistère des Sciences de la Matière** **Thierry Dauxois**

**Physique Statistique**
**T.D. N° 9**

## GAZ SUR RESEAU ET ADSORPTION D'UN GAZ SUR LA SURFACE D'UN CRISTAL

On se propose d'étudier l'adsorption d'un gaz à la surface d'un cristal. Les molécules du gaz adsorbé ne peuvent occuper, à la surface S du solide, qu'un nombre discret de positions coïncidant avec les $M$ sites d'un réseau plan carré auquel on assimile la surface ("gaz sur réseau"). A cause de la forte répulsion entre molécules, chaque site ne peut être occupé que par zéro ou une molécule du gaz.

On admet qu'à chaque site occupé correspond un seul état d'énergie $-\varepsilon$ pour la molécule présente sur ce site. Le gaz adsorbé se trouve à l'équilibre thermique à la température $T$. Dans un premier temps, on va négliger les interactions entre molécules placées sur des sites différents. Les molécules sont supposées indiscernables.

1. Si $N$ est le nombre de molécules adsorbées, calculer la fonction de partition canonique $Q_N$ du gaz en fonction de $M$, $N$ et $T$.

2. En désignant par $z$ la fugacité du gaz adsorbé, et en notant que $N \leq M$, calculer la grande fonction de partition. Pour un système bidimensionnel, la pression de surface $\pi$ (une force par unité de longueur) et la surface $A$ jouent le même rôle thermodynamique que la pression $P$ et le volume $V$ pour un système tridimensionnel.

Exprimer $\pi$ en fonction de $z$, $A$ et $T$. Exprimer ensuite le nombre moyen $< N >$ de molécules adsorbées et le taux moyen de couverture de la surface (ou fraction de sites occupés) $f = < N > /M$ en fonction de ces mêmes variables. L'expression obtenue pour $f$ fait penser à une distribution bien connue. Laquelle ? Quelle est la raison profonde de cette similitude ?

En éliminant ensuite $z$ entre les relations donnant $\pi$ et $f$, obtenir l'équation d'état $\pi(T, f)$. En déduire, l'expression pour les coefficients du viriel $B_n$, définis par le développement:

$$\frac{\pi A}{< N > k_B T} = \sum_{n=1}^{\infty} B_n f^{n-1}$$

3. Dans une deuxième étape, on tient compte des interactions entre molécules situées sur des sites plus proches voisins; l'énergie d'interaction d'une telle paire de molécules sera prise égale à $-w$. Si $\nu$ désigne le nombre de sites plus proches voisins d'un site donné ($\nu = 4$ pour un réseau plan carré), quel est le nombre de paires de sites voisins ? Calculer le nombre moyen de molécules

voisines pour un taux de couverture $f$ donné. En déduire l'expression de la fonction de partition canonique $Q_N$ à l'approximation du champ moyen selon laquelle les $N$ atomes sont répartis au hasard sur les $M$ sites du réseau. En utilisant la formule de Stirling, calculer l'énergie libre en fonction de $T$, $M$ et $N$. En déduire l'expression du potentiel chimique $\mu$ en fonction de $T$ et $f$.

4. La surface adsorbante du cristal est supposée plongée dans un gaz constitué de molécules identiques aux molécules adsorbées et maintenu à une pression $P$ et une température $T$ données. Le gaz sera assimilé à un gaz parfait monoatomique. En exprimant la condition d'équilibre entre la phase adsorbée et le gaz, déterminer la relation entre la pression $P$ de la phase gazeuse, la température $T$ et le taux de couverture $f$ de la surface. Tracer schématiquement les "isothermes d'adsorption":

$$\frac{P(f,T)}{P_0} = \frac{P(f,T)}{P(f=\frac{1}{2},T)}$$

pour les températures réduites $T^* = k_B T/w = 2$, 1 et $\frac{1}{2}$.

5. Montrer que pour un certain domaine de température, $T < T_c$, la "compressibilité" $(\partial \beta P/\partial f)^{-1}$ peut devenir négative. Déterminer les coordonnées $T_c$ et $f_c$ de ce point critique. Quel est le phénomène observé pour $T < T_c$ ? Définir le paramètre d'ordre correspondant.