

TDS

1°/ le nombre d'atomes adsorbés fluctue, ainsi que celui dans le gaz, le tout dans un volume fixe à température donnée. (μ, V, T) sont donc les paramètres fixés et il s'agit bien de l'ensemble grand canonique.

2°/ Cas général $\Omega(\mu, V, T) = \sum_N e^{-\frac{E_N}{k_B T}} e^{\frac{\mu N}{k_B T}} = \sum_N e^{\frac{\mu N}{k_B T}} \sum_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}}$
 et donc $\Xi(\mu, V, T) = \sum_N e^{\frac{\mu N}{k_B T}} Q(N, V, T)$

Si on s'intéresse aux atomes adsorbés, on a:

$$\Xi = \sum_{N_a=0}^A C_A^{N_a} e^{-\frac{(N_a x - E_0)}{k_B T}} e^{\frac{\mu N_a}{k_B T}} = \sum_{N_a=0}^A C_A^{N_a} e^{\frac{N_a(E_0 + \mu)}{k_B T}}$$

$$= \sum_{N_a=0}^A C_A^{N_a} \left(e^{\frac{E_0 + \mu}{k_B T}} \right)^{N_a} \stackrel{\text{loi du binôme}}{=} \left(1 + e^{\frac{E_0 + \mu}{k_B T}} \right)^A$$

3°/ $\bar{N}_a = \sum_{N_a=0}^A N_a \mathcal{P}(N_a)$ avec $\mathcal{P}(N_a) = \frac{C_A^{N_a} e^{\frac{N_a(E_0 + \mu)}{k_B T}}}{\Xi}$ ①

$\bar{N}_a = k_B T \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right)_{V, T}$ ②

① $\bar{N}_a = \frac{1}{\Xi} \sum_{N_a=0}^A N_a C_A^{N_a} e^{\frac{N_a(E_0 + \mu)}{k_B T}} = \frac{1}{\Xi} \sum_{N_a=1}^A \frac{A!}{(N_a-1)!(A-N_a)!} \left(e^{\frac{E_0 + \mu}{k_B T}} \right)^{N_a}$
 $= \frac{A e^{\frac{E_0 + \mu}{k_B T}}}{\Xi} \sum_{N_a=1}^A \frac{(A-1)!}{(N_a-1)!(A-N_a)!} \left(e^{\frac{E_0 + \mu}{k_B T}} \right)^{N_a-1} = \frac{A e^{\frac{E_0 + \mu}{k_B T}}}{\Xi} \sum_{N'_a=0}^{A-1} \frac{(A-1)!}{N'_a!(A-1-N'_a)!} \left(e^{\frac{E_0 + \mu}{k_B T}} \right)^{N'_a}$
 $= \frac{A e^{\frac{E_0 + \mu}{k_B T}}}{\Xi} \sum_{N'_a=0}^{A-1} C_{A-1}^{N'_a} \left(e^{\frac{E_0 + \mu}{k_B T}} \right)^{N'_a} = \frac{A e^{\frac{E_0 + \mu}{k_B T}}}{\left(1 + e^{\frac{E_0 + \mu}{k_B T}} \right)^A} \left(1 + e^{\frac{E_0 + \mu}{k_B T}} \right)^{A-1}$

Finalement, $\bar{N}_a = \frac{A}{1 + e^{-\frac{E_0 + \mu}{k_B T}}}$

② $\bar{N}_a = k_B T \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right)_{V, T} = k_B T A \left(\frac{\partial \ln \left(1 + e^{\frac{E_0 + \mu}{k_B T}} \right)}{\partial \mu} \right)_{V, T} = k_B T A \frac{\frac{1}{k_B T} e^{\frac{E_0 + \mu}{k_B T}}}{1 + e^{\frac{E_0 + \mu}{k_B T}}}$

et donc $\bar{N}_a = \frac{A}{1 + e^{-\frac{E_0 + \mu}{k_B T}}}$

4°/ D'après 3°, on en déduit aisément que $\Theta = \frac{1}{1 + e^{-\frac{E_0 + \mu}{k_B T}}}$

5°/ On a $\bar{E}_a = \bar{N}_a (-E_0)$, soit $\bar{E}_a = -A \Theta E_0$

6° $\mu_g = -k_B T \ln \left[\left(\frac{2\pi m k_B T}{a^2} \right)^{3/2} \frac{p_{g,ST}}{P} \right]$ (cf TD4)

et donc $e^{\frac{\mu}{k_B T}} = \frac{P}{p_{g,ST}} \left(\frac{a^2}{2\pi m k_B T} \right)^{3/2}$

7° On a $\theta = \frac{1}{1 + e^{-\frac{\epsilon_0 + \mu}{k_B T}}} = \frac{e^{\frac{\mu}{k_B T}}}{e^{\frac{\mu}{k_B T}} + e^{-\frac{\epsilon_0}{k_B T}}} = \frac{P}{P + p_0(T)}$

avec $p_0(T) = p_{g,ST} \left(\frac{2\pi m k_B T}{a^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{\epsilon_0}{k_B T}}$

8° Aux faibles pressions, on a $\theta \approx \frac{P}{p_0(T)}$

9° Aux fortes pressions, $\theta \rightarrow 1$. Tous les sites sont occupés et le phénomène atteint la saturation.

10° On constate que pour une même pression, $\theta \searrow$ lorsque $T \nearrow$. Par conséquent, il suffit donc de chauffer (si possible en maintenant la pression constante ... donc en pompant en même temps).

B) 11° $\bar{E} = \bar{E}_g + \bar{E}_a$ avec $\bar{E}_g = k_B T^2 \frac{\partial \ln Q_g}{\partial T} = \frac{3}{2} \bar{N}_g k_B T$ et $\bar{E}_a = \bar{N}_a \epsilon_0$
 Donc $\bar{E} = \frac{3}{2} \bar{N}_g k_B T - \bar{N}_a \epsilon_0$

12° $C_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{3}{2} \bar{N}_g k_B + \frac{3}{2} k_B T \left(\frac{\partial \bar{N}_g}{\partial T} \right)_{V,N} - \epsilon_0 \left(\frac{\partial \bar{N}_a}{\partial T} \right)_{V,N}$

Or $\bar{N}_g + \bar{N}_a = N$ et ainsi $\left(\frac{\partial \bar{N}_g}{\partial T} \right)_{V,N} + \left(\frac{\partial \bar{N}_a}{\partial T} \right)_{V,N} = 0$, soit $\left(\frac{\partial \bar{N}_g}{\partial T} \right)_{V,N} = - \left(\frac{\partial \bar{N}_a}{\partial T} \right)_{V,N}$

Finalement, on a $C_V = \frac{3}{2} \bar{N}_g k_B + \left(\frac{3}{2} k_B T + \epsilon_0 \right) \left(\frac{\partial \bar{N}_g}{\partial T} \right)_{V,N}$

13° On a nécessairement $\left(\frac{\partial \bar{N}_g}{\partial T} \right)_{V,N} > 0$ puisque l'on dégage quand on chauffe. Ainsi C_V est bien une quantité positive et comme $\left(\frac{\partial^2 \bar{N}_g}{\partial T^2} \right)_{V,N} > 0$, c'est de plus une fonction strictement croissante de T .

Bof... cf pp. 3

2) On en revient à $\bar{E}(M, V, T) = \sum_i \frac{e^{-\beta \epsilon_i}}{N} \epsilon_i = \sum_i \frac{1}{N} \left(\frac{e^{-\beta \epsilon_i}}{N} \right) \epsilon_i$
 où au numérateur $\sum_i \frac{\epsilon_i}{a} = e^{-\beta \epsilon_0} \sum_i \frac{\epsilon_i}{a}$
 $\bar{E}(M, V, T) = \exp \left[e^{-\beta \epsilon_0} \sum_i \frac{\epsilon_i}{a} \right] \cdot \frac{1}{N} \left(\frac{e^{-\beta \epsilon_0}}{N} \right) \epsilon_0$
 $\frac{\partial \bar{E}}{\partial V} = \frac{\partial}{\partial V} \left(e^{-\beta \epsilon_0} \sum_i \frac{\epsilon_i}{a} \right) \cdot \frac{1}{N} \left(\frac{e^{-\beta \epsilon_0}}{N} \right) \epsilon_0$
 soit $\frac{\partial \bar{E}}{\partial V} = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{a^2}{2\pi m k_B T} \right)^{3/2} \cdot \frac{1}{N} \left(\frac{e^{-\beta \epsilon_0}}{N} \right) \epsilon_0$

14/ le nombre de molécules étant fixé, il s'agit de l'ensemble canonique (3)
 15/ $Q(N_a, V, T) = \sum_j e^{-\frac{E(N_a)}{k_B T}}$. Or tous les états ont la même énergie $(- \epsilon_0 N_a)$ et il y a $\binom{A}{N_a}$ façons de placer les N_a molécules dans les A sites. Donc

$$Q(N_a, V, T) = \binom{A}{N_a} e^{-\frac{N_a \epsilon_0}{k_B T}} = \frac{A!}{N_a! (A - N_a)!} e^{-\frac{N_a \epsilon_0}{k_B T}}$$

16/ $\mu_a = \left(\frac{\partial F_a}{\partial N_a} \right)_{V, T} = - \frac{\partial}{\partial N_a} \left[k_B T \ln Q(N_a, V, T) \right] = - k_B T \frac{\partial}{\partial N_a} \left(\ln A! - \ln N_a! - \ln (A - N_a)! \right) + \frac{N_a \epsilon_0}{k_B T}$

En utilisant l'approximation de Stirling, on $\frac{\partial}{\partial x} (\ln x!) = \ln x$ et ainsi

$\mu_a = - k_B T \left(- \ln N_a + \ln (A - N_a) + \frac{\epsilon_0}{k_B T} \right)$ et donc $\mu_a = - \epsilon_0 + k_B T \ln \frac{N_a}{A - N_a}$

N.b.: Approximation de Stirling, prof lorsque $A - N_a \rightarrow 0$!
 Cependant, cela conduirait à dire que $P \rightarrow 1$ pour que tous les sites de la surface soient occupés ce qui n'est pas complètement idiot!

17/ On a $\theta = \frac{N_a}{A}$ et $\frac{N_a}{A - N_a} = e^{\frac{\mu_a + \epsilon_0}{k_B T}}$, soit $N_a = \frac{A}{1 + e^{-\frac{\mu_a + \epsilon_0}{k_B T}}}$

Donc $\theta = \frac{1}{1 + e^{-\frac{\mu_a + \epsilon_0}{k_B T}}}$, qui est exactement la même expression que celle obtenue dans l'ensemble GC.

Il y a donc équivalence des ensembles. Il faut tout de même remarquer que nous avons procédé à une approximation dans l'ensemble canonique qui implique que N_a et A soient des grands nombres, alors que ce n'est pas le cas dans l'ensemble GC. Cette équivalence trouvée n'est donc valable qu'à la limite thermodynamique strictement (en pratique, des 10^23 c'est déjà le cas pour des systèmes de quelques milliers de constituants).

Preprise question 13 :

On a $\frac{\partial C_V}{\partial T} = \left(\frac{\partial^2 \bar{N}_g}{\partial T^2} \right)_{V, N} \left(\frac{3}{2} k_B T + \epsilon_0 \right) + \frac{3}{2} k_B \left(\frac{\partial \bar{N}_g}{\partial T} \right)_{V, N} + \frac{3}{2} k_B \left(\frac{\partial \bar{N}_g}{\partial T} \right)_{V, N}$
 $= \left(\frac{\partial^2 \bar{N}_g}{\partial T^2} \right)_{V, N} \left(\frac{3}{2} k_B T + \epsilon_0 \right) + 3 k_B \left(\frac{\partial \bar{N}_g}{\partial T} \right)_{V, N}$
 $> 0 \qquad > 0$ (puisque $\bar{N}_g \uparrow$ si $T \uparrow$).

Donc $\frac{\partial C_V}{\partial T} > 0$ et C_V est une fonction positive strictement croissante de T .