HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	CORRELATION ENTRE L'ACTIVITE CATALYTIQUE DE FILMS METALLIQUES ET LES RADICAUX CHIMISORBES A LEUR SURFACE : Echange CH4-D2 sur Cu, Ag, Rh, Pt, Re, Ni, Mo, W et Ta
Author(s)	FRENNET, A.; LIENARD, G.; VERHAEGEN, G.
Citation	JOURNAL OF THE RESEARCH INSTITUTE FOR CATALYSIS HOKKAIDO UNIVERSITY, 16(1), 115-153
Issue Date	1968
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/24853
Type	bulletin (article)
File Information	16(1)_P115-153.pdf

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., Vol. 16, No. 1 pp. 115 to 153 (1968)

CORRELATION ENTRE L'ACTIVITE CATALYTIQUE DE FILMS METALLIQUES ET LES RADICAUX CHIMISORBES A LEUR SURFACE

Echange CH_4–D_2 sur Cu, Ag, Rh, Pt, Re, Ni, Mo, W et Ta

Par

A. FRENNET*), G. LIENARD*) et G. VERHAEGEN**)

Laboratoire de Chimie Nucléaire, Ecole Royale Militaire,
Bruxelles 4, Belgium

(Received December 13, 1967)

Sommaire

L'activité catalytique de films de différents métaux, préparés sous haut vide, est mesurée, en régime dynamique, par la vitesse de la réaction d'échange isotopique CH_4–D_2, dans le domaine de pression de 0.1 à 1.0 Torr. On observe une variation lente de l'activité, au cours du temps, sur Mo, W, Re, Ni, Ta, et Pt, métaux sur lesquels les réactions d'adsorption sont lentes. Sur Rh où l'adaptation de la surface à la phase gazeuse est rapide, aucune variation de l'activité n'est décelable jusqu'à 212°C. Sur Cu, aucune activité n'est mesurable jusqu'à 700°C ni sur Ag jusqu'à 315°C. Ces métaux ne chimisorbent pas le méthane. Les valeurs de l'activité obtenues sur Mo, Rh, W, Re sont normalisées et font apparaître la bonne reproductibilité des résultats de films différents.

La méthode dynamique de mesure permet, enfin, de faire apparaître que CP_3D et CD_4 sont les produits initiaux de la réaction d'échange alors que CPD_3 ne l'est pas. Différentes hypothèses sont avancées pour expliquer la cause des variations de l'activité catalytique. On présente de nouveaux éléments dont toute proposition de schéma réactionnel doit tenir compte.

Abstract

In a flow system, the catalytic activity of several evaporated metal films is measured by the isotopic exchange reaction CH_4–D_2 in the 0.1–1.0 Torr pressure range.

On Mo, W, Re, Ni, Ta and Pt, metals on which the adsorption reactions are slow, catalytic activity variations are observed as a function of time. On Rh the adsorption reactions are fast and the catalytic activity remains constant, under stationary flow conditions, at each temperature, up to 212°C. Neither catalytic activity is measurable on Cu, up to 700°C, nor on Ag, up to 315°C. Methane is not chemisorbed on these metals.

It is possible to normalize the rate of exchange on Mo, Rh, W and Re and thus to

*) Chercheurs à l'Institut Interuniversitaire des Sciences Nucléaires.

**) Adresse actuelle: Service de Chimie Physique I, Université Libre de Bruxelles.

determine the reproductibility of results on different films. The flow method shows that CP_3D and CD_4 are species formed under initial conditions, whereas CPD_3 is not.

Assumptions are proposed to explain the observed catalytic activity variations. New facts and arguments are presented which have to be considered for the establishment of any CH_4–D_2 mechanism.

1. Introduction

Un ensemble de travaux réalisés dans ce laboratoire[1~3] a pour but de tenter d'établir une relation entre les espèces chimisorbées sous haut vide, et l'activité catalytique. Celle-ci s'exprime par la vitesse d'une réaction chimique qui se produit entre les réactifs gazeux du système hétérogène considéré. Les réactions d'échange isotopique jouissent ainsi d'un grand intérêt puisque, à l'effet isotopique près, on peut penser que, comme en phase homogène, elles se déroulent à l'équilibre chimique. Il est donc possible de mesurer la vitesse qui caractérise un processus hétérogène simple et, de ce fait, de connaître l'activité catalytique.

Ainsi MC KEE[4] a mesuré l'activité d'alliages métalliques vis à vis de l'échange CH_4–D_2. Cette méthode se base sur l'hypothèse que le système gaz-solide atteint instantanément l'équilibre chimique d'adsorption et donc que la seule réaction qui se produit dans le système est celle dont on mesure la cinétique. Ceci revient également à supposer que l'activité catalytique est déterminée par le métal lui-même sans se trouver affectée par la création d'espèces adsorbées même si celles-ci sont des intermédiaires dans la réaction étudiée. Il est cependant bien connu que l'activité catalytique demeure rarement constante, au cours du temps, et que souvent "les études cinétiques sont peu reproductibles car la nature de la surface et sa méthode de préparation ont des effets importants".[5] Nous avons montré dans un travail précédent[1] que l'activité catalytique de films de molybdène, préparés sous haut vide, varie au cours du temps. D'autre part les réactions d'adsorption des mêmes réactifs (CH_4, H_2) sont lentes et la composition du système se modifie également.[6]

La variation de l'activité catalytique durant le même laps de temps où se produisent les réactions d'adsorption des réactifs nous a conduit à considérer ces réactions d'adsorption comme responsables de la variation de l'activité. Cette proposition revient à admettre que l'ensemble des radicaux adsorbés à la surface influence l'activité catalytique.

Boreskov a fait remarquer que "les effets des réactifs sur le catalyseur apparaissent comme une relation entre la cinétique de la réaction catalytique hétérogène et la vitesse avec laquelle le catalyseur atteint une composition stationnaire".[17]

On doit donc s'attendre à ce que une variation de l'activité soit mesurable sur les catalyseurs métalliques tant que l'équilibre chimique entre les réactifs gazeux et le métal n'est pas atteint.

De ce fait les mesures de cinétique d'échange réalisées hors d'équilibre sont difficiles à interpréter. Les conclusions de travaux précédents[7,8] exécutés, sur des métaux de transition dans des conditions expérimentales où les réactions d'adsorption sont lentes sont à considérer avec circonspection.

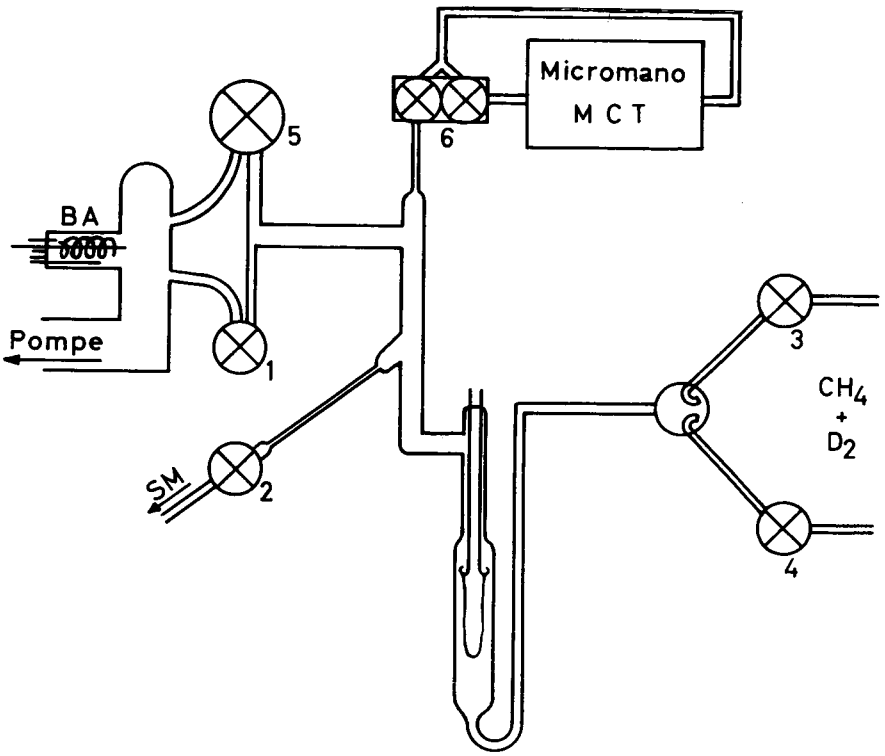
Ce travail a pour but d'apporter des évidences expérimentales sur l'activité catalytique d'un certain nombre de métaux choisis en raison de leur comportement très différent vis-à-vis de l'adsorption de CH_4 et H_2. On étudie par ailleurs[3] l'adsorption de ces gaz et le déplacement des espèces chimisorbées par l'un des réactifs, dans un large domaine de température. En utilisant la méthode de mesure de l'échange CH_4–D_2 en régime dynamique, on étudie plus particulièrement dans ce travail la variation de l'activité catalytique associée à la création d'espèces adsorbées sur les métaux suivants : Cu, Ag, Rh, Pt, Re, Ni, Mo, W et Ta. On tente aussi de connaître le rôle éventuel joué par des effets parasites.

2. Technique Experimentale

L'appareillage

L'enceinte réactionnelle est conçue de manière à répondre au double impératif du fonctionnement en régime dynamique, aux pressions comprises entre 0.10 et 1.0 Torr, ainsi qu'à l'obtention de très basses pressions ($<10^{-8}$ Torr), lors de la préparation du film métallique (Fig. 1). Dans ce but, l'appareil ne comporte aucun robinet graissé. Les canalisations sont composées en égales longueurs de tube d'acier inoxydable et de pyrex. L'ampoule dans laquelle est préparé le film métallique est également en pyrex. Dans certains cas, indiqués dans les tableaux, l'ampoule est en quartz. D'un volume de 100 cc, l'ampoule est de forme cylindrique et possède deux tubulures d'admission. Deux traversées de courant en fils de molybdène de 2 mm de diamètre permettent d'accrocher le filament à sublimer. Une vanne Phillips-Granville (type C, débit : 1 litre sec^{-1} TPN) isole l'ampoule du système de pompage à diffusion, la pression est lue à la jauge Bayart-Alpert (Edwards type IG–3H). L'admission des gaz (CH_4/D_2) s'effectue par deux vannes métalliques Phillips-Granville (Fig. 1 vannes 3 et 4), munies d'un système micrométrique de réglage de l'ouverture (débit : 50 cc sec^{-1} TPN). La pression est mesurée au micromanomètre à membrane (Atlas Werke type MCT) de sensibilité 2.0 Torr, à fond de l'échelle la plus sensible (exactitude à $\pm 2\%$).

Le débit volumique du mélange CH_4/D_2 est imposé par l'ouverture d'une



1, 2, 3, 4–Vannes Phillips Granville 50 cc s^{-1}
5–Vanne Phillips Granville 1000 cc s^{-1}
6–Vanne double Atlas Werke

Fig. 1. Schéma de principe de l'appareil.

troisième vanne Phillips-Granville (50 cc sec^{-1}) (Fig. 1 vanne 1) ou éventuellement par la vanne (type C) servant au pompage en haut vide (Fig. 1 vanne 5). Une quatrième vanne (50 cc sec^{-1}) (Fig. 1 vanne 2) permet d'introduire, d'une manière continue, une certaine quantité du mélange, après réaction, dans le spectromètre. Celleci est précédée d'une fuite capillaire en pyrex (0,1 cc/sec) placée au-dessus de l'ampoule. L'ensemble de l'appareil est étuvable, par rubans chauffants, à 300°C tandis que l'ampoule de pyrex est étuvée à 450°C et celle de quartz à 900°C. Durant les expériences, l'ampoule est thermostatisée à l'aide d'un bain d'huile jusqu'à 220°C (à $\pm 0.5°$ près); à température plus élevée on utilise un four à air dont la température est réglée à $\pm 1\%$ près.

L'analyse des deutérométhanes s'effectue au spectromètre de masse à temps de vol (Bendix 12–107) dont le système de pompage classique est remplacé par une pompe ionique Varian (140 lit. sec^{-1}). Cette modification permet, en étuvant

l'ensemble du spectromètre, d'abaisser le fond continu, dû à la présence d'eau et d'eau deutérée, des pics 17, 18, 19 et 20, à des valeurs non mesurables.

Les réactifs

Le méthane, de la société "L'Air Liquide", a une pureté de 99.997%. Le deuterium, fourni par la société Bio-Rad, est d'une pureté isotopique de 99.5%. Après passage dans un piège à 78°K, la seule impureté décelée au spectromètre de masse est l'argon.

Les métaux utilisés, sous la forme de fil d'environ 0.2 mm de diamètre, sont :

Nature du métal	Provenance	Pureté (%)
Ni	Johnson-Matthey (Angleterre)	99.9985
Cu	Hoboken (Belgique)	99.999
Mo	Metalwerke Plansee (Autriche)	99.9
Rh	Johnson-Matthey (Angleterre)	99.9
Ag	Degussa (Allemagne)	99.999
Ta	Murex (Angleterre)	99.9
W	Metalwerke Plansee (Autriche)	99.9
Re	Chase Brass (U.S.A.)	99.98
Pt	Johnson-Matthey (Angleterre)	99.99

Le nettoyage de la surface du filament s'opère de la manière suivante : électrolyse dans NaOH 10% pour W et Mo, dégraissage à l'alcool absolu pour les autres, ensuite, dans tous les cas, rinçage à l'eau distillée bouillante. L'étuvage est réalisé, sous une pression au départ toujours inférieure à 10^{-5} Torr, durant 60 heures, en augmentant progressivement le courant de chauffe du filament jusqu'à atteindre environ 70% de la valeur utilisée lors de l'évaporation. Durant cette opération, l'ampoule de pyrex est portée à 450°C. Après l'étuvage, la pression résiduelle est généralement inférieure à 10^{-8} Torr, sauf s'il s'agit des filaments de tantale et de platine où elle reste comprise entre 10^{-6} et 10^{-7} Torr. L'ampoule est maintenue durant la condensation du film, dans un thermostat à huile, à 200°C. Deux métaux sur lesquels l'échange est mesuré à plus haute température sont condensés à température plus élevée, ce sont Ta (220°C), Ni 4 et 5 (280 et 294°C). Il n'est généralement pas possible de sublimer plus de 10% du filament. Le poids du dépôt obtenu est déterminé par la mesure de la perte de poids du filament.

Mode opératoire

Sitôt le film préparé, le mélange CH_4/D_2 est amené à circuler, à température ordinaire, de manière à contrôler les conditions stationnaires de débit et

de pression du régime dynamique. Sur deux films seulement (Ni 4 et 5), l'échange est mesuré immédiatement à la température de condensation du dépôt. Ceci est réalisé de manière à éviter l'élévation trop lente de la température par le four à air (équilibre thermique après 10 minutes). Le thermostat à huile permet de réaliser l'équilibre thermique en environ 30 secondes.

Sauf indication contraire, le mélange CH_4/D_2, préparé en proportions équimoléculaires dans des bonbonnes de dix litres, à pression comprise entre 200 et 300 Torr, est utilisé, en régime dynamiqu, pour les mesures d'activité catalytique. Le débit moléculaire des gaz dans l'ampoule exprimé en molécules par seconde est mesuré, en amont des vannes Phillips-Granville à systéme micrométrique, par la variation de pression dans un volume connu. Celle-ci est mesurée au manomètre à huile, en utilisant une jauge de Bourdon comme appareil de zéro.

Le temps de séjour moyen des gaz dans l'ampoule (τ) est calculé à partir du débit volumique, exprimé en cc par seconde, et du volume géométrique de l'ampoule (100 cc), en tenant compte de la température de celle-ci. Le spectre des masses 15 à 20 est relevé, environ toutes les minutes, au potentiel de 70 volts des électrons ionisants.

Etalonnages :

Les étalonnages ont porté essentiellement sur trois points :

1) détermination des "cracking-patterns" de méthane et des deutérométhanes, afin de connaître leurs concentrations relatives lors des expériences ;
2) variation des concentrations relatives de CH_4 et de D_2 en fonction de la pression et du débit dans l'enceinte réactionnelle ;
3) inertie de l'appareillage, c'est-à-dire temps de latence nécessaire pour obtenir un régime stationnaire lorsque l'on change les conditions expérimentales (température, pression, débit).

1) "Cracking-patterns" :

Bien que les "cracking-patterns" du méthane et des différents deutérométhanes aient fait l'objet de nombreuses déterminations précédentes,[9] il est nécessaire de refaire ces mesures avec l'appareil "Time-of-Flight" décrit ci-dessus, étant donné qu'il est bien connu que notamment différentes sources d'ionisation peuvent donner lieu à des proportions différentes de produits de fragmentation. Nous avons ainsi mesuré les "cracking-patterns" de CP_4*) et de CD_4.

CD_4 est synthétisé par la réaction $C_3Al_4 + D_2O$ et purifié par distillation

*) Dans ce travail on utilise le symbole H pour désigner l'espèce chimique hydrogène, alors que les symboles P et D désignent les espèces isotopiques quand elles sont distinguées.

TABLEAU 1. Comparaison des "cracking patterns" de CP_4 et CD_4 mesurés au spectromètre à temps de vol (F.L.V.) et par DIBELER, MOHLER et QUINN (D.M.Q.)

CP_4				CD_4			
	F.L.V.	D.M.Q.	$\frac{FLV}{DMQ}$		F.L.V.	D.M.Q.	$\frac{FLV}{DMQ}$
CP_4^+	1.00	1.00		CD_4^+	1.00	1.00	
CP_3^+	0.779	0.893	0.87	CD_3^+	0.717	0.865	0.83
CP_2^+	0.170	0.194	0.88	CD_2^+	0.117	0.137	0.85
CP^+	0.082	0.0986	0.83	CD^+	0.064	0.0733	0.87

fractionnée, avec la collaboration du Laboratoire de "Chimie Physique II" de l'Université de Bruxelles. Il a une pureté chimique de 99.99% et une pureté isotopique de 98.5%. Nos résultats, corrigés pour 1.12% de l'isotope naturel ^{13}C, figurent au tableau 1 (F.L.V.). Nous donnons également dans le même tableau, les résultats de DIBELER, MOHLER et QUINN (D.M.Q.)[9] qui ont mesuré le "cracking pattern" de tous les deutérométhanes. Le tableau fait apparaître qu'aux erreurs près, il existe un rapport de proportionnalité constant entre la concentration des ions fragments issus de CP_4 et CD_4 dans les deux séries de mesure. Pour cette raison, nous avous adopté le même facteur pour calculer, à partir des mesures de D.M.Q., la proportion des fragments issus des autres deutérométhanes. En pratique, seuls les ions correspondants aux deux premières fragmentations (CH_3^+, CH_2^+) interviennent dans le système d'équations permettant de calculer les abondances relatives des deutérométhanes.

2) Concentration relative de CH_4 et D_2 dans l'enceinte réactionnelle :

Etant donné que le mélange CH_4/D_2 circulant dans l'enceinte réactionnelle est préparé en dehors de celle-ci, il est nécessaire de mesurer l'enrichissement éventurel en l'un des composants de ce mélange dans les conditions de régimes stationnaires utilisés au cours de l'échange.

Pour ce calibrage il est nécessaire de tenir compte de trois sources possibles d'enrichissement :

— la fuite capillaire du spectromètre de masse,
— les vannes d'entrée de l'enceinte de réaction,
— la vanne de sortie de l'enceinte de réaction.

Nous avons tout d'abord vérifié que le débit de la fuite capillaire du spectromètre de masse est suffisamment faible (0.1 cc/sec) pour qu'elle n'introduise que des modifications d'ordre secondaire de la composition de la phase gazeuse,

dans l'enceinte réactionnelle. De plus, le débit volumique de cette fuite reste constant aux pressions inférieures à 1 Torr dans l'enceinte de réaction.

Les vannes d'entrée de l'enceinte de réaction fixent le débit moléculaire au cours des expériences. Il importe donc de savoir si le rapport des concentrations CP_4/D_2 change en fonction du débit moléculaire. Etant donné les pressions relativement hautes régnant en amont de ces vannes (=300 Torr), on peut s'attendre à ce que le régime d'écoulement au travers de celles-ci soit visqueux pour tous les débits, n'introduisant ainsi aucune variation dans le rapport CP_4/D_2. Les étalonnages vérifient cette supposition. Ceux-ci sont effectués en comparant les valeurs du rapport des intensités des pics 16^+ et 4^+ à la même pression dans l'enceinte de réaction, obtenue d'une part par détente et d'autre part obtenue par écoulement à débits moléculaires différents au travers d'une vanne.

Il n'est point aussi aisé de se rendre compte du régime d'écoulement au travers de la vanne de sortie de l'enceinte de réaction, car les pressions en amont de cette vanne ne sont comprises qu'entre 0.2 et 2 Torr. Nous avons donc effectué le calibrage comme suit : pour un débit moléculaire donné, on établit le débit volumique (en fixant la pression stationnaire) dans l'enceinte

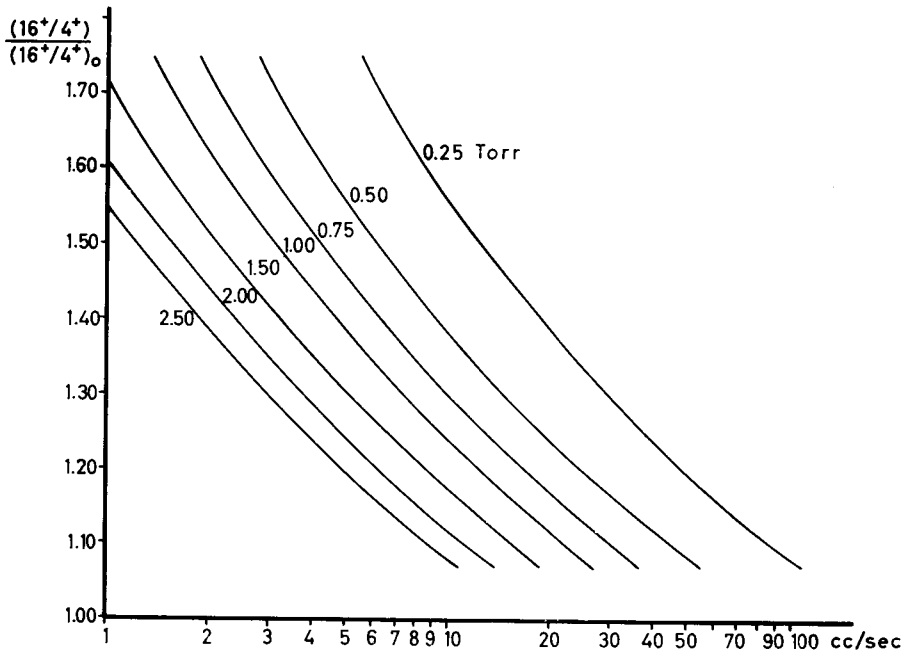


Fig. 2. Enrichissement du mélange en fonction du débit, déterminé à différentes pressions.

de réaction par l'ouverture de la vanne de sortie (mesures en dynamique). Le rapport $(16^+/4^+)_{dyn}$ est alors mesuré et comparé au rapport $(16^+/4^+)_{stat}$ mesuré en condition statiques (même pression mais vanne de sortie fermée).

Les résultats ainsi obtenus sont représentés sous forme d'abaque à la figure 2. Comme on peut s'en rendre compte, le rapport $(16^+/4^+)_{dyn}/(16^+/4^+)_{stat}$ varie entre 1 et 2.

Dans la gamme de pressions et de débits utilisés au cours des expériences, le régime d'écoulement au travers de la vanne de sortie de l'enceinte réactionnelle est donc intermédiaire entre le régime visqueux et le régime moléculaire. Le résultats expérimentaux sont corrigés à l'aide de ces abaques. L'influence de la pression d'un des constituants, CH_4 ou D_2, sur la vitesse réactionnelle est déterminée comme suit. Des conditions d'écoulement stationnaires connues sont établies à l'aide du mélange de composition équimoléculaire et le degré d'avancement de la réaction est mesuré. Ensuite, sans modifier l'ouverture de la vanne de sortie qui définit le débit volumique, la pression partielle d'un des constituants est augmentée (au plus d'un facteur quatre) en introduisant ce gaz par la seconde vanne d'introduction. On considére, comme la viscosité de CH_4 n'est pas trés différente de celle de D_2, que les modifications de débit sont négligeables.

3) Temps de latence

Etant donné qu'une partie du présent travail a pour but de mettre en évidence l'évolution ou la non-évolution de l'activité catalytique des catalyseurs, il est trés important d'avoir des mesures du temps de latence nécessaire à l'établissement des conditions stationnaires de pression, débit et température.

Comme il est difficile d'obtenir des résultats partiels concernant chaque paramétre expérimental, nous avons préféré faire un étalonnage global en cours d'expérience. L'étalonnage est effectué au cours d'une expérience faite sur film de tungstène, après s'être assuré que les variations de l'activité catalytique sont négligeables. L'intensité ionique du pic $M/e = 18$ (qui est reliée à la concentration de CP_2D_2), est mesurée quand la température est élevée rapidement, à l'aide d'un bain liquide, de O à 200°C. Cette opération est répétée, à différents débits de circulation du mélange CH_4/D_2, à la pression stationnaire de 0.40 Torr.

On calcule, pour chaque débit, le temps nécessaire poure atteindre 95% de la valeur maximum du pic 18, lorsque les conditions stationnaires sont réalisées.

La Figure 3 fait apparaître la variation du temps de latence général de l'appareillage en fonction du temps de séjour des gaz dans l'ampoule. On

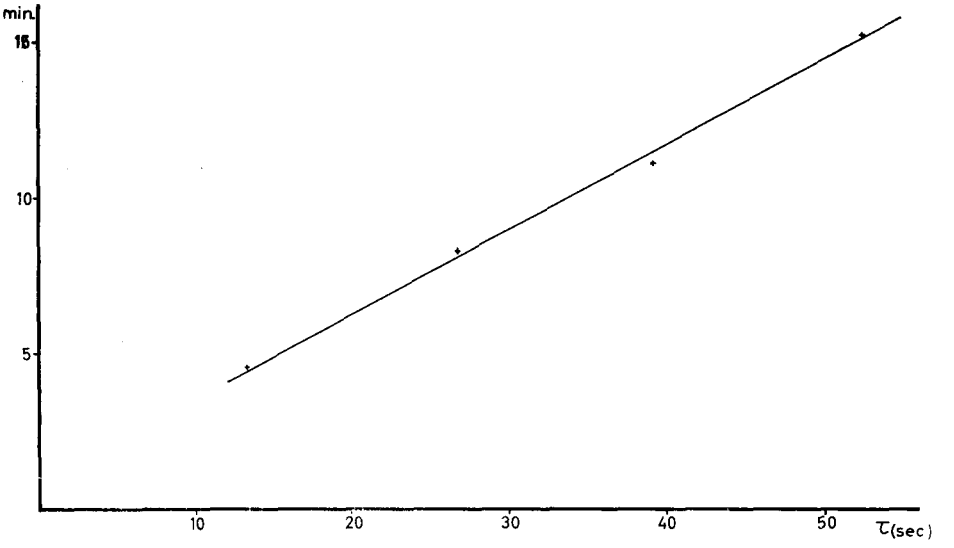


Fig. 3. Temps de latence nécessaire pour atteindre 95% de la valeur des conditions stationnaires de pression, à différents temps de séjour.

voit que dans les conditions expérimentales habituelles, ($p = 0.4$ Torr, T passant de 0 à 200°C), les conditions du régime stationnaire sont toujours établies, en moins de 15 minutes, au débit le plus lent.

De ce fait, toute variation de l'activité catalytique n'est significative que si elle se produit après un laps de temps plus long que le temps de latence correspondant au temps de séjour des gaz.

3. Resultats

En régime dynamique d'écoulement des gaz, l'utilisation de paramètres stationnaires tels que la pression, le débit, la température, permet de vérifier d'une manière continue, la stationnarité du taux de transformation de la réaction d'échange $CH_4 - D_2$. Si l'on définit l'activité du catalyseur par la vitesse de la réaction d'échange dans des conditions déterminées de température et de pression partielle, la valeur de l'activité catalytique se déduit des vitesses de formation des deutérométhanes, aux conditions initiales. Le régime dynamique utilisé, sauf dans quelques cas cités plus loin, permet toujours de déterminer cette vitesse de formation correspondant à un faible taux de transformation des réactifs.

Dans un travail précédent[1] nous avons montré qu'aux conditions stationnaires d'écoulement correspondait, sur film de molybdène, une activité cataly-

tique croissante. Cette augmentation, généralement d'un facteur 10, se produit à 200°C, en l'espace d'environ 3 heures. Passé ce laps de temps, si aucune modification de la phase gazeuse n'intervient, l'activité demeure stationnaire durant une dizaine d'heures. Ces résultats sont rappelés au tableau 5 (Mo 2 à 4). Dans le présent travail, pour des raisons de commodité d'exposé, nous présentons séparément les résultats se rapportant aux systèmes hétérogènes gaz-métal dont l'activité catalytique est stationnaire, et ceux qui ont trait aux mêmes systèmes dans des conditions d'activité non stationnaire. Des expériences font apparaître qu'il n'y a pas d'échange de l'hydrogène sur pyrex aux températures inférieures à 300°C ni sur quartz aux températures inférieures à 900°C.

1) Systèmes hétérogènes stationnaires.

Choix des conditions de température et de débit

Pour tous les métaux envisagés dans ce travail, on a déterminé le domaine de température auquel correspond un échange isotopique aisément mesurable ; dans le domaine de pression du mélange CH_4/D_2 indiqué au tableau 2. On a choisi, comme température la plus basse T_1 de mesures des cinétiques, celle qui correspond, pour chaque métal, à environ 0.1% de formation par seconde, du deutérométhane apparu de manière prépondérante.

La température T_2 la plus élevée est déterminée dans certains cas par des conditions de technique expérimentale telle que l'obtention de bains fluides mais ne correspond jamais à des taux de transformation, pour un deutérométhane,

TABLEAU 2. Détermination des conditions expérimentales de température et pression mesure des deutérométhanes dontla vitesse, à l'origine, n'est pas nulle.

Métal	Domaine de température (°C)		Pression	CH_4 prépondérant	Vitesse, à l'origine $\neq 0$			
	T_1	T_2	(Torr)		CP_3D	CP_2D_2	CPD_3	CD_4
Rh	120	190	0.1 à 0.2	CD_4	oui	?	non	oui
Mo	160	200	0.2 à 0.6	CP_3D	oui	?	non	oui
Ni	260	290	0.4 à 1.0	CD_4	oui	?	non	oui
Re	130	212	0.1 à 1.0	CD_4	oui	?	non	oui
W	150	200	0.4 à 1.0	CP_3D	oui	?	non	oui
Ta	270	365	1.0	CP_3D	oui	?	?	oui
Pt	—	200	1.0	CD_4	?	?	?	oui
Cu	>700		0.2	—	—	—	—	—
Ag	>305		1.0	—	—	—	—	—

qui dépassent 7 à 8% par seconde. Néanmoins, certaines mesures d'activité ont été effectuées à température plus basse que T_1 mais à débit très lent, de telle sorte qu'une mesure de cinétique est difficile, dans ces conditions expérimentales.

C'est le cas, par exemple, des essais effectués sur nickel. A différentes valeurs de la température, choisies parmi les valeurs du tableau 2, la cinétique d'apparition des deutérométhanes est alors déterminée. La Figure 4 montre, à titre d'exemple, la variation du nombre de molécules de chaque deutérométhane formées, à 150°C, sur un film de rhodium, condensé à 200°C. On s'aperçoit que, pour chaque deutérométhane, l'allure de la courbe est très différente. A faible taux de transformation, le nombre de molécules formées de CP_3D et CD_4 croît proportionnellement au temps de séjour. CPD_3, par contre, a une croissance qui n'est pas proportionnelle au temps de séjour.

A taux de transformation plus élevé, il est intéressant de constater que l'écart à la proportionnalité se fait de manière différente pour CP_3D ou CD_4. Le premier voit sa croissance, par unité de temps de séjour, augmenter alors

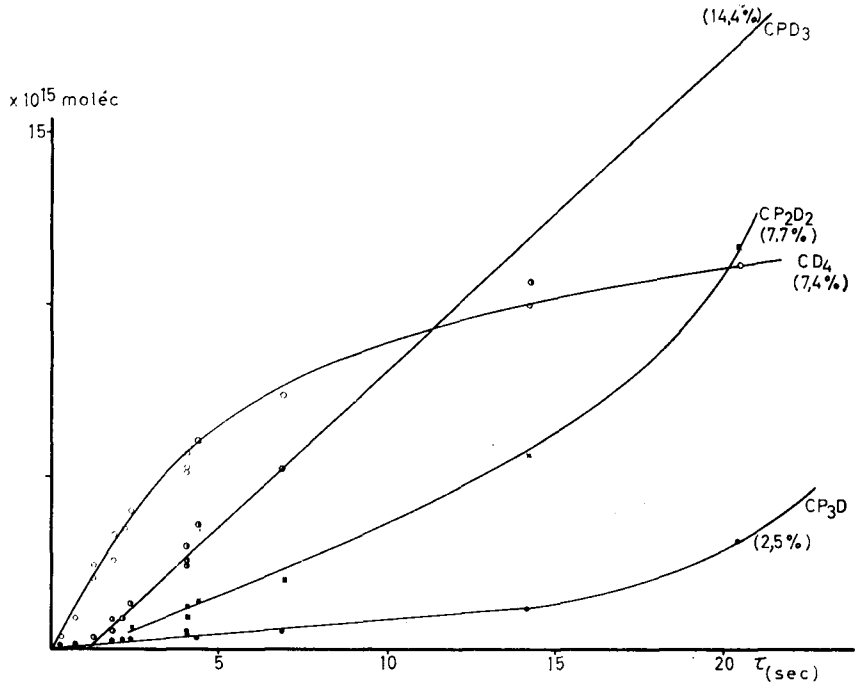


Fig. 4. Cinétique de formation, à 150°C, des deutérométhanes sur un film de rhodium de 75.0 mg, à la pression de 0.10 Torr du mélange équimoléculaire.

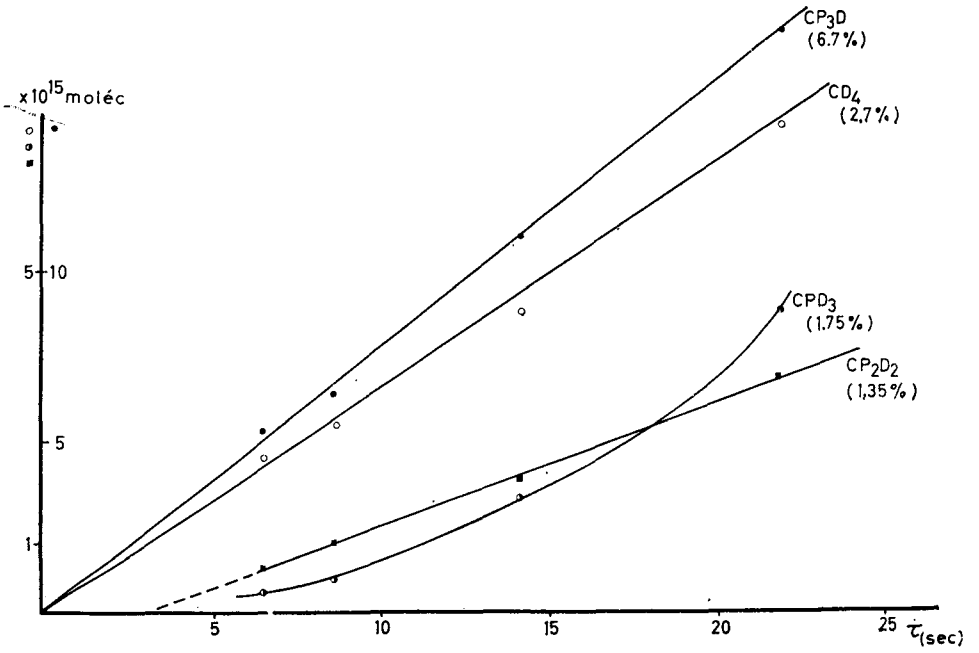


Fig. 5. Cinétique de formation des deutérométhanes, à 200°C, sur un film de molybdène de 51.9 mg, à la pression de 0.20 Torr.

que pour CD_4, au contraire, elle diminue. La Figure 5 fait apparaître la cinétique de formation des deutérométhanes, sur films de molybdène, à 200°C. L'examen des Figures 4 et 5 permet de conclure que la vitesse de formation de CP_3D et CD_4 est finie, dès l'instant initial. Il n'en est par contre pas de même de CPD_3.

Il est difficile d'établir avec certitude si CP_2D_2 est, ou non, un produit initial de la réaction de CH_4 et de D_2. De nombreuses courbes cinétiques, obtenues à différentes températures sur rhodium et molybdène, présentent le même aspect que les Figures 4 et 5. On est tenté, à l'examen de ces figures de proposer que CP_2D_2 n'est pas un produit initial de la réaction. Cependant, si la transposition des courbes des Figures 4 et 5 dans les coordonnées de la Figure 9 montre que la vitesse de formation de CPD_3 est nulle, à l'origine, la grande dispersion des points expérimentaux ne permet pas de savoir ce qu'il en est de CP_2D_2. Ceci peut s'expliquer si l'on tient compte (tableau 1) que la contribution de l'ion CD_3^+ sur la hauteur du pic correspondant à la masse 18 représente les 70% de CD_4.

L'interprétation des résultats ne revêt un caractère simple que pour les deutérométhanes formés à partir des produits initiaux, c'est-à-dire ceux dont

la vitesse de formation, à temps de réaction voisin de zéro, n'est pas nulle. De plus, la vitesse de formation n'est reliée, d'une manière simple, à la pression partielle de CH_4 et D_2 que dans le domaine où la courbe représentant le nombre de molécules formées en fonction du temps peut être assimilée à une droite. En pratique, il importe de travailler à faible taux de transformation, dans des conditions d'échange dites "en vitesse initiale". Le tableau 2 détaille, pour tous les métaux où l'échange est mesuré dans ce travail, les deutéro-méthanes dont la vitesse de formation, à l'origine, n'est pas nulle. Dans certains cas, la détermination n'a pu être faite, jusqu'à présent, avec certitude. Ceci est indiqué par ? dans la colonne du tableau. On constate que CP_3D (doute sur Pt) et CD_4 apparaissent, dans tous les cas, où l'échange est observable, avec une vitesse non nulle à l'origine.

Ordre de la réaction et énergie d'activation apparente

Compte tenu de la complexité du système hétérogène, la détermination d'une équation de vitesse et d'un facteur de température ne présentent, au stade actuel de développement du travail, qu'un intérêt de pure forme vis-à-vis de l'élucidation du mécanisme de l'ensemble des réactions se produisant simultanément dans le système (la réaction d'échange, les réactions entre les gaz et le métal···). Pour cette raison, notre but n'est pas ici de présenter une étude cinétique complète en vue de proposer un mécanisme de réaction. A l'aide de l'équation de vitesse et du facteur de température, mesurés pour différents métaux, il est cependant utile de normaliser les résultats entre eux, ainsi qu'il apparaîtra au paragraphe suivant.

Dans le domaine de température où l'étude cinétique de l'échange est possible, l'énergie d'activation apparente de l'échange est déterminée, pour

TABLEAU 3 Energie d'activation apparente et ordre de la réaction vis-à-vis de CH_4 (α) et D_2 (β) déterminés pour CP_3D et CD_4 sur Rh, Mo et Re.

Métal	Poids (mgr)	Tempér. (°C)	Pression du mélange (Torr)	Energie d'activation (Kcal. mole^{-1})		Effet de pression partielle p (Torr)			α	β
				CP_3D	CD_4	T (°C)	p const	p variabl		
Rh 3	116.5	150–170	0.20	—	18.4	151	0.10	0.10 à 0.65	+1	−1
Rh 4	75.5	120–190	0.10	12.6	17.5	150	0.05	0.05 à 0.6	+1	−1
Mo 7	51.9	160–200	0.20	8.5	14.8	180	0.10	0.10 à 0.40	+1	−0.5
Mo 7	51.9	160–200	0.20			200	0.10	0.10 à 0.40	+1	−0.5
Mo 9	62.9	160–200	0.20	12.7	18.8	180	0.10	0.10 & 0.40	+1	−0.5
Re 1	65.7	130–150	0.10	8.6	14.0	voir texte				

molybdène, rhodium et rhénium, à l'aide du mélange équimoléculaire (tableau 3). Ce calcul est effectué à partir des vitesses mesurées aux conditions initiales (CP_3D, CD_4), sur des courbes cinétiques semblables à celles représentées aux Figures 4 et 5, relevées à différentes températures. Le relevé des courbes cinétiques s'effectue en commençant par la température la plus élevée.

Toujours dans un but de comparaison de résultats entre eux, on a déterminé la dépendance vis-à-vis de la pression de CH_4 et de D_2, de la vitesse de formation de CP_3D et CD_4 sur rhodium et molybdène (Fig. 6). Les mesures sont effectuées également par le relevé des courbes cinétiques, à différentes valeurs de la pression d'un des constituants, en gardant la pression de l'autre constante. Nous nous sommes contentés de relever l'ordre simple le plus compatible avec les mesures sans pour autant lui accorder un sens physique simple. Le tableau 3 fait apparaître les valeurs des ordres α et β de la réaction vis-à-vis de CH_4 et de D_2 respectivement. Ces valeurs n'ont pas été mesurées sur rhénium où l'on ne connaît que l'effet de la pression du mélange des deux constituants, entre 0.05 et 0.25 Torr à 150°C ($\alpha+\beta=-0.5$). Remarquons que si les énergies d'activation apparentes sont différentes pour CP_3D et CD_4, l'ordre de la réaction vis-à-vis de CH_4 ou D_2 est le même pour les deux deutérométhanes.

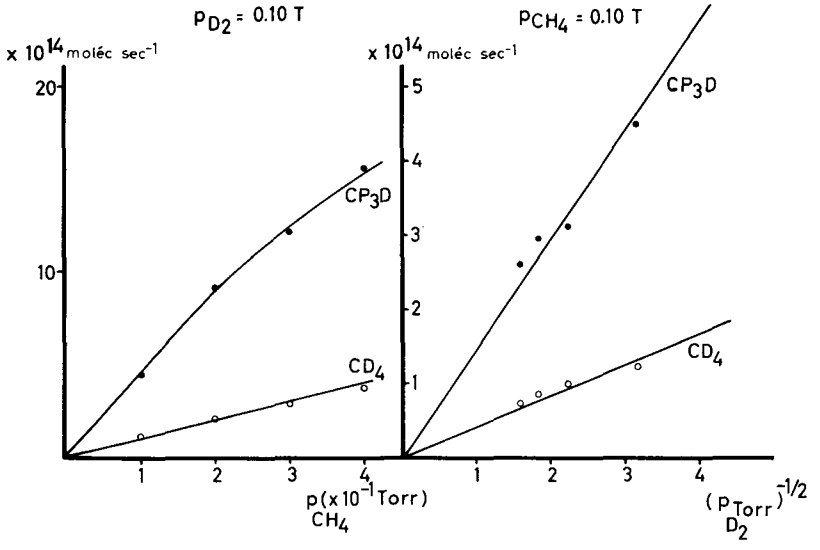


Fig. 6. Influence de la pression de CH_4 ou de D_2 sur la vitesse de formation de CP_3D et CD_4, à 180°C. Film de molybdène de 51.9 mg (Mo 7).

Normarisation des résultats

L'étude de l'activité de catalyseurs implique de vérifier, en premier lieu, la reproductibilité des résultats. La comparaison quantitative de l'ensemble des résultats nécessite de normaliser ceux-ci par rapport aux paramètres caractéristiques du système. Les auteurs[7,8] qui ont étudié précédemment l'échange CH_4–D_2 sur films métalliques ont comparé uniquement les valeurs des ordres de réaction et des énergies d'activation apparentes.

Une première normalisation est celle de l'aire des films. En se basant sur les valeurs publiées antérieurement,[2] on calcule les résultats de l'échange ramenés à 100 Å d'aire de film. Ce calcul est rendu possible du fait que l'on a montré que l'aire de film saturé de CH_4 ou de H_2 ne présente pas de différence. Seul le nickel fait exception à cette règle.

Il est en particulier intéressant de pouvoir comparer l'activité des films condensés à des températures différentes sur des ampoules de pyrex. C'est le cas des films de molybdène condensés à 0°C, présentés dans un travail précédent,[1] et ceux condensés à 200°C, présentés dans ce travail. On a déterminé[2] la valeur de l'aire de tels films, mesurée par adsorption de gaz rare et de méthane à basse température. Elle vaut 61 $Å^2$/100 atomes pour les films condensés à 0°C, et 20 Å/100 atomes pour les films condensés à 200°C. Il faut cependant tenir compte du fait que cette dernière valeur ne s'applique qu'aux films de poids supérieur à 60 mgr. Nous avons montré précédemment[2] que les dépôts de plus faible poids présentent une aire spécifique plus importante et que la dépendance de cette valeur au poids du film, bien que connue, n'est pas une relation simple.

La valeur de 61 $Å^2$ par 100 atomes représente l'aire de films qui n'ont pas été chauffés au-delà de 0°C. Nous avons mesuré l'aire de 3 films de molybdène, condensés et saturés d'hydrogène à 0°C, portés à 200°C durant 15 heures. On constate une diminution de l'aire due au chauffage de ($10 \pm 3\%$). Pour cette raison, nous avons choisi la valeur de 55 $Å^2$ par 100 atomes comme aire des films condensés à 0°C, dans ce travail.

Une deuxième normalisation tient compte des pressions de CH_4 et D_2 auxquelles s'effectue l'échange. Si l'on connaît une équation cinétique du type :

$$v = kp^{\alpha}CH_4 \cdot p^{\beta}D_2$$

approximation suffisante dans un faible domaine de pression, il est possible de calculer la vitesse, exprimée à une pression de référence.

Reste la normalisation en fonction de la température, qui permet si l'on connaît le facteur de température, d'établir la valeur de la vitesse à une température de référence. Compte tenu de ces trois facteurs de normalisation,

nous avons pu comparer entre eux les résultats obtenus sur des films différents de molybdène condensés à 200°C et à 0°C, et sur deux films de rhodium. A ceux-ci peuvent s'ajouter deux films de tungstène, condensés sur pyrex à 200°C, dont l'activité catalytique est mesurée dans des conditions de pression identiques, et deux films de rhénium dont les conditions de mesure sont également comparables entre elles. Cette comparaison n'a pas été établie jusqu'à présent pour les autres métaux, soit parce que l'équation cinétique n'est pas connue, soit parce que le facteur de température n'a pas été mesuré.

Le tableau 4 fait apparaître un accord satisfaisant pour chacun des métaux envisagés, des vitesses de formation de CP_3D et CD_4, si l'on tient compte de l'erreur maximum inhérente à la méthode (20 à 25%).

Ces valeurs sont mesurées après que l'on ait déterminé que les variations d'activité du catalyseur sont devenues négligeables, dans les mêmes conditions expérimentales (cfr § 3.2). L'accord entre les résultats obtenus sur chaque

TABLEAU 4. Activité, par 100 A^2 de dépôt métallique, de films de molybdène rhodium, tungstène et rhénium

Film	Conditions expérimentales		Conditions normalisées		Activité (10^{-3} moléc./sec/100 Å^2)		Température de condensation du film (°C)	Poids du dépôt (mgr)
	Temp. (°C)	Pression (Torr)	Temp. (°C)	Pression (Torr)	CP_3D	CD_4		
Mo 2	198	$7.0 \cdot 10^{-2}$	200	0.20	0.76	0.13	0	82.5
Mo 3	200	$5.7 \cdot 10^{-2}$	200	0.20	0.45	0.17	0	71
Mo 4	190	$7.0 \cdot 10^{-2}$	200	0.20	0.67	0.20	0	70.2
Moyenne			200	0.20	0.63	0.17		
Mo 6*	201	0.20	200	0.20	0.75	0.22	200	21.9
Mo 7	180	0.20	200	0.20	0.64	0.26	200	51.9
Mo 8	199	0.20	200	0.20	0.93	0.35	200	62.9
Moyenne			200	0.20	0.77	0.27		
Rh 3	170	0.20	170	0.20	1.6	29.5	200	116.0
Rh 4*	170	0.10	170	0.20	1.9	29.5	200	75.0
Moyenne					1.75	29.5		
W 1	197	1.0	197	1.0	2.4	0.57	200	29.7
W 2	187	1.0	197	1.0	2.6	0.42	200	27.6
Moyenne					2.5	0.47		
Re 2	186	1.0	186	1.0	3.1	3.7	208	49.2
Re 3	186	1.0	186	1.0	2.6	3.4	203	51.1
Moyenne					2.85	3.55		

* Ampoule en quartz, étuvée à 900°C

métal établit, en plus de la reproductibilité des résultats cinétiques tels que ordre, facteur de température, la reproductibilité de l'activité catalytique de films de poids et d'aire différents. Les résultats reproduits au tableau 4 sont calculés dans des conditions de pression et de température différentes pour chaque métal, de manière à éviter l'extrapolation trop grande en s'écartant trop des conditions réelles d'expérience propre à chaque métal.

2) **Systèmes hétérogènes non stationnaires.**

Reppelons que les mesures sont effectuées dans des conditions stationnaires d'écoulement des gaz sur les films métalliques. On mesure ainsi le taux de formation des deutérométhanes apparus, correspondant à un temps de séjour constant des réactifs, ce qui permet de tester la variation de l'activité catalytique au cours du temps.

Le molybdène

Sitôt le film condensé à 200°C, le mélange CH_4/D_2 est admis à circuler, à 0°C, pendant une à deux heures. Compte tenu des différences de vitesse de chimisorption de CH_4 et de D_2 à 0°C, on admet que le traitement par le mélange mène à saturer les films presque en totalité de deutérium. Au cours d'un essai (Mo 9), CH_4 seul est admis, en statique, à la pression de 1.0 Torr, durant 40 minutes, à 0°C, sur le film vierge. Cette opération revient à recouvrir la surface essentiellement de radicaux hydrocarbonés. Le mélange CH_4/D_2 circule alors, pendant 5 minutes, à 0°C. Quand on élève la température, le comportement de ce film est semblable à ceux où le mélange est admis immédiatement sur le film vierge. Une fois écoulé un laps de temps supérieur au temps de latence caractéristique des conditions expérimentales (§ 2. 3) on constate une élévation du taux d'échange de tous les deutérométhanes. La température, le débit et la pression sont choisis de telle sorte qu'au taux d'échange maximum, les conditions de vitesse initiale soient respectées. La figure 7 permet de distinguer deux parties dans la variation du taux d'échange au cours du temps.

Tout d'abord une augmentation qui dure généralement 3 à 4 heures à cette température. Suit alors une décroissance, lente, si l'on tient compte que l'échelle des temps est logarithmique. Cette décroissance qui ne s'observe toutefois pas avant 15 à 20 heures d'écoulement des gaz, est mesurée à 180°C et 200°C, alternativement. Nous avons montré, dans un article précédent[1] que l'augmentation de l'activité d'un film de molybdène condensé à 0°C (Mo 4) n'est pas modifiée par l'introduction pendant 10 minutes, à 200°C, du mélange à pression environ 300 fois plus élevée. Il apparaît ainsi que les phénomènes observés ne dépendent pas directement de la pression.

Sur la figure 7 sont indiqués des intervalles de temps durant lesquels le

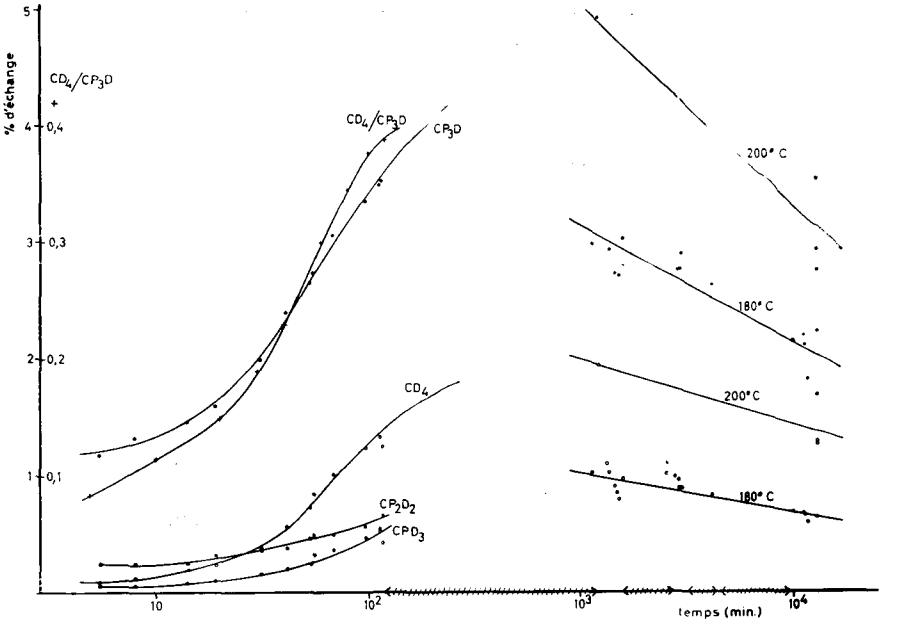


Fig. 7. Variation du pourcentage d'échange et du rapport CD_4/CP_3D (+), au cours du temps, sur un film de molybdène de 69,9 mg (Mo 9). $p=0.20$ Torr. $T=200°C$. Temps de séjour : 10.5 sec.

Les hachures sur l'axe des abcisses correspondent à la durée de l'exposition du film, en régime statique, au mélange CH_4/D_2, à la pression de 1.0 Torr.

mélange est maintenu en statique à la pression de 1.0 Torr. Les mesures d'activité effectuées en dynamique à une même température, entre ces intervalles, se présentent sur une même droite, qu'elles aient ou non été précédées d'une exposition du film au mélange en régime statique ou dynamique.

Du point de vue de la variation de l'activité, le régime dynamique par luimême n'apporte donc pas de perturbation au système hétérogène, par rapport au régime statique. Les mesures décrites au chapitre précédent (systèmes stationnaires) sont effectuées après 5 à 6 heures de circulation du mélange gazeux au moment où l'activité catalytique est pratiquement constante, à l'échelle de la durée de ces mesures.

On voit sur la Figure 7 qu'à l'élévation de température correspond une augmentation importante du taux de formation de CD_4 et CP_3D ainsi que du rapport de ceux-ci. Les valeurs du taux d'échange de CD_4 et CP_3D, mesurées à différents moments, sont reprises au tableau 5 pour les 6 films de molybdène dont les valeurs normalisées apparaissent au tableau 4. Les essais 2 à 4, obtenus sur des films condensés à 0°C, ont déjà été décrits précédemment.[1)]

TABLEAU 5. Variation, au cours du temps, du pourcentage d'échange de CD_4 et CP_3D et du rapport CD_4/CP_3D de films de molybdène

Film	Tempér. (°C)	Pression (Torr)	Temps (min)	CP_3D (%/sec)	CD_4 (%/sec)	CD_4/CP_3D
Mo 2	198	0.070	30	0.225	0.012	0.056
			60	0.55	0.0425	0.077
			125	1.4	0.195	0.140
			200	1.8	0.315	0.175
Mo 3	200	0.057	15	0.275	0.02	0.0725
			60	0.70	0.11	0.158
			120	0.95	0.30	0.284
			400	1.1	0.40	0.365
			1,350	0.55	0.33	0.60
			1,700	0.32	0.18	0.56
			2,700	0.175	0.105	0.615
Mo 4	190	0.070	15	0.49	0.056	0.115
			60	0.82	0.12	0.147
			400	1.06	0.27	0.225
			1,450	0.99	0.27	0.28
Mo 6*	201	0.20	15	0.089	0.006	0.0675
			50	0.205	0.035	0.171
			200	0.30	0.089	0.295
Mo 7	180	0.20	5	0.081	0.0064	0.077
			60	0.095	0.011	0.116
			240	0.158	0.026	0.165
			400	0.20	0.056	0.28
			1,450	0.20	0.056	0.28
Mo 9 (Fig. 7)	199	0.20	5	0.115	0.0095	0.0835
			60	0.27	0.080	0.30
			120	0.345	0.135	0.388
			1,200	0.47	0.186	0.395
			13,000	0.295	0.134	0.458
	180	0.20	1,200	0.295	0.094	0.318
			13,000	0.193	0.061	0.317

* Ampoule en quartz, étuvée à 900°C.

On constate que l'augmentation du taux d'échange de CD_4 est toujours plus importante que celle de CP_3D et peut atteindre sur certains films un facteur 25. Une forte différence du facteur de croissance s'observe d'un film à l'autre. Notons cependant (tableau 4) que les valeurs normalisées de l'activité maximum obtenues sur des films différents condensés à la même température, sont en bon accord.

La température d'un de ces trois films (Mo 7) est élevée par paliers successifs. A 150°C l'échange n'est pas mesurable, dans les conditions de débit et de pression habituelles, même après 15 heures d'écoulement du mélange. A 180°C l'échange est aisément mesurable et augmente avec le temps. Une nouvelle élévation de la température, à 200°C, ne provoque plus d'augmentation et on observe directement la valeur maximum de l'activité reprise au tableau 4. Par la suite, on constate que l'activité à 180°C n'est pas modifiée par le traitement à 200°C.

Une fois atteinte une valeur stable de l'activité catalytique, le remplacement du mélange CH_4–D_2 sur le film Mo 7 par CH_4 ou D_2 seul, provoque une nouvelle variation de l'activité. Cette variation, comme celle observée précédemment avec le mélange, n'est pas instantanée. Son sens est inverse suivant que le traitement s'effectue au D_2 ou au CH_4. Le deutérium provoque une diminution lente allant jusqu'à environ 30% du taux d'échange de CP_3D et CD_4. Le traitement ultérieur au méthane réactive lentement le catalyseur.

Le rhodium

Dès que les conditions stationnaires d'écoulement du mélange CH_4/D_2 sont établies, aucune modification de l'activité n'est observable entre 120 et 200°C sur trois films. Celle-ci demeure constante, à chaque température.

Les valeurs normalisées de l'activité des deux films sur lesquels les mesures des vitesses initiales de formation sont effectuées sont reprises au tableau 4. Le traitement pour CH_4 de deux films, à 150°C et 170°C, à des pressions comprises entre 0.2 et 2.0 Torr, ne modifie pas l'activité. Seul le chauffage, à 190°C, dans les mêmes conditions, conduit à une diminution de l'activité, mesurée à 150°C, d'un facteur d'environ 4.5. Cette mesure est effectuée sur CD_4, les valeurs de CP_3D étant trop faibles dans ces conditions. Le traitement au D_2, à 150°C, d'un film désactivé par traitement sous CH_4 à 190°C, provoque une réactivation d'un facteur 2, après 15 heures.

Le rhénium

Dans le domaine de température où l'échange est mesurable (tableau 2), on observe, en régime, dynamique, une diminution de la vitesse de formation des deutérométhanes, au cours du temps. A titre d'exemple, la Figure 8 illustre

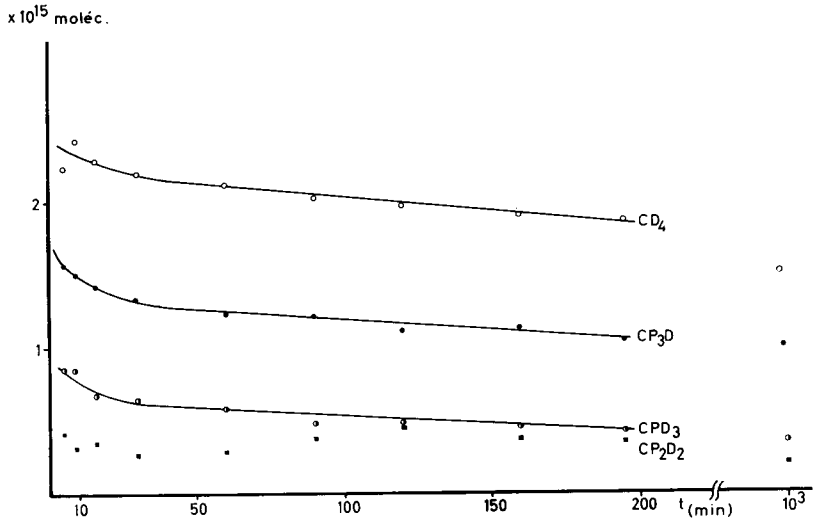


Fig. 8. Variation du pourcentage des différents deutérométhanes, au cours du temps, sur un film de rhénium de 65.7 mg (Re 1). $p = 0.20$ Torr. T° = 190°C. Temps de séjour : 6.1 sec.

la décroissance qui se produit à 190°C, durant 10^3 minutes. Cette décroissance du pourcentage d'échange affecte tous les deutérométhanes mais est de faible amplitude. Les résultats reproduits au tableau 6 représentent les valeurs relevées sur les courbes de figures semblables à la Figure 8. Les valeurs des pourcentages d'échange de CP_3D et CD_4, après 1,150 minutes d'écoulement, sont reprises au tableau 4. Celles-ci se rapportent à deux films (Re 2 et Re 3) sur lesquels l'échange est mesuré dans des conditions expérimentales semblables, la seule normalisation effectuée étant celle de l'aire. Le tableau 6 fait apparaître que le rapport des pourcentages d'échange CD_4/CP_3D, de trois films, est invariant, au cours du temps, aux erreurs près. Au cours de deux essais (Re 1 et Re 3), l'évolution de l'activité est suivie successivement à deux températures. On s'aperçoit que, à chacune de celles-ci, correspond une nouvelle décroissance des pourcentages d'échange. Le traitement pendant deux heures, à 190°C, au deutérium, d'un film (Re 1) dont les variations d'activité sont devenues non mesurables, provoque une augmentation de l'activité catalytique, d'environ 50%.

L'argent et le cuivre

L'échange de l'hydrogène n'est pas mesurable sur argent ou sur cuivre, dans les conditions expérimentales résumées au tableau 7. Les deux films de cuivre sont préparés dans des ampoules de quartz, étuvées à 900°C. Ainsi qu'il apparaît dans la 6e colonne du tableau 7, le mélange gazeux CH_4/D_2 est

TABLEAU 6. Variation, au cours du temps, du pourcentage de CD_4 et CP_3D et du rapport CD_4/CP_3D de films de rhénium.

Film	Tempért. (°C)	Pression (Torr)	Poids (mgr)	Temps (min)	CP_3D (%/sec.)	CD_4 (%/sec.)	CD_4/CP_2D
Re 1*	150	0.20	65.7	15	0.226	0.268	1.19
				35	0.212	0.259	1.22
				75	0.182	0.211	1.16
	190	0.10		10	0.235	0.375	1.60
	(Fig. 8)			60	0.20	0.35	1.75
				200	0.172	0.30	1.75
				1,000	0.172	0.26	1.51
Re 2	186.5	1.0	49.2	15	0.15	0.145	0.96
				60	0.148	0.15	1.0
				180	0.145	0.15	1.04
				1,150	0.115	0.135	1.18
Re 3	186.5	1.0	51.1	15	0.28	0.44	1.56
				60	0.27	0.40	1.50
				180	0.26	0.37	1.44
	212	1.0		1,150	0.10	0.13	1.30
				10	0.14	0.175	1.26
				30	0.135	0.17	1.26
				200	0.12	0.16	1.23

* Ampoule en quartz.

TABLEAU 7. Conditions expérimentales des essais d'échange sur films de cuivre et d'argent.

Film	Température condensation (°C)	Poids (mgr)	Température à l'essai (°C)	Pression (Torr)	Temps de séjour (sec)	Durée de l'essai
Cu 1*	196	20.2	200	0.20	7.3	4 h.
			390	0.20	5.2	40 min.
			390	0.70	statique	18 h.
			700	0.40	"	20 min.
Cu 2*	200	12.4	200	0.22	4.0	1 h.
			500	0.22	8.5	6 h.
			560	0.90	statique	25 min.
Ag 1	201	12.6	200	0.80	statique	3 h.
			300	1.0	"	75 min.
Ag 2	0	17.6	200	1.0	statique	280 min.
			315	0.80	"	16 h.

* Ampoule en quartz.

maintenu en régime statique, une fois que la température la plus élevée de l'essai est atteinte.

Cette technique doit permettre de mesurer avec plus de sensibilité l'éventuelle apparition de deutérométhanes. On ne possède malheureusement pas de mesure de l'aire de films de cuivre ou d'argent chauffés au-delà de 0°C,[2] et la valeur de l'aire géométrique de l'ampoule (100 cm^2) constitue donc la valeur minimum de l'aire.

Le nickel

Dans des conditions stationnaires d'écoulement du mélange CH_4/D_2, le pourcentage d'échange de CP_3D et CD_4 croît, au cours du temps, sur films de nickel (tableau 8). Une valeur constante de l'activité est obtenue après une centaine de minutes de circulation des gaz sur le film. En vue d'éliminer le phénomène de recristallisation, deux films (Ni 4 et Ni 5) sont condensés à température plus élevée que 200°C en maintenant l'ampoule de pyrex dans un four à air chaud (2e colonne du tableau 8). De cette manière, les films ne sont pas chauffés au cours des mesures, à température plus élevée que la température de condensation. De plus, la mesure de l'activité débute, sur ces

TABLEAU 8. Variation du pourcentage de CD_4 et CP_3D et du rapport CD_4/CP_3D de films de nickel

Film	Température condens. (°C)	Pression (Torr)	Poids (mgr)	Température d'échange (°C)	Temps (min)	CP_3D (%/sec)	CD_4 (%/sec)	CD_4/CP_3D
Ni 2	200	0.14	36.6	275	10	non	0.022	
					40	mesurable	0.040	
					120		0.065	
Ni 3	200	0.10	31.7	260	20	non	0.0043	
					120	mesurable	0.020	
					1,100		0.019	
Ni 4	280	0.40	45.0	280	15	0.0145	0.14	9.55
					40	0.0195	0.17	8.85
					120	0.0195	0.165	8.5
					400	0.017	0.16	9.4
					1,450	0.016	0.145	9.0
Ni 5	294	0.40	48.8	287	8	0.0046	0.042	
					15	0.0046	0.058	13.2
					40	0.0074	0.091	12.3
					120	0.0083	0.096	11.5
					250	0.0079	0.095	12.1

deux films, immédiatement après la fin de la condensation du dépôt, sans que le mélange gazeux circule à plus basse température. Ceci permet d'éviter l'attente de l'équilibre thermique, long à réaliser avec un four à air. Une normalisation des résultats n'est pas, jusqu'à présent, réalisée à cause de la non connaissance de la valeur exacte de l'aire des films. Comme on l'a montré précédemment,[2] la valeur de l'aire de films de nickel dépend notamment de la nature et de la quantité du gaz chimisorbé, CH_4 ou D_2. Il n'est donc pas possible, sans avoir effectué la mesure "in situ" de connaître la valeur exacte de l'aire.

Le tungstène

Dans l'ensemble, les résultats obtenus sur quatre films, condensés à 200°C, peuvent se comparer à ceux décrits sur molybdène si l'échelle des abcisses de la Figure 7 est diminuée d'une puissance de dix. Ceci revient à dire, qu'à 200°C, l'importante croissance du taux d'échange observée pour tous les deutérométhanes sur molybdène, entre la 10e et la 120e minute d'écoulement du mélange, se produit, sur tungstène, en moins de 10 à 15 minutes.

Ce phénomène est ainsi à la limite de l'observation car cette durée n'est pas beaucoup supérieure, dans les conditions de pression et de débit, au temps de latence propre de l'appareillage (cfr § 2.3). On observe cependant la croissance du pourcentage de CD_4 (sur W 4) à 176°C durant 300 minutes. Sur le même film une élévation de la température ne permet de constater qu'une diminution faible des pourcentages d'échange.

Il en est de même des autres films. A celle-ci correspond une augmentation du rapport CD_4/CP_3D (tableau 9). Les valeurs normalisées de l'activité de deux films (W 1 et W 2), mesurées après 100 minutes d'écoulement dans des conditions stationnaires semblables, sont reprises au tableau 4.

L'accord obtenu pour CP_3D et CD_4 fait apparaître la bonne reproductibilité de l'activité. Il n'est toutefois pas possible de comparer à ces résultats les valeurs normalisées des films W 3 et W 4. W 3 est d'un faible poids auquel ne doit vraisemblablement pas s'appliquer l'extrapolation proportionnelle de l'aire[2] comme on le fait aux films de poids plus elevé. Quant à W 4, l'effet de la pression n'étant pas connu, on ne peut en comparer les résultats à ceux obtenus par W 1, W 2 et W 3.

A la suite de la mesure de l'activité, le film W 3 est mis en présence de 10 Torr de D_2, en régime statique, durant 270 minutes. La vitesse de formation de CP_3D augmente d'un facteur 1.9 et celle de CD_4 d'un facteur 1.25. L'écoulement du mélange, en régime dynamique, provoque une nouvelle baisse de l'activité (15% en une heure). Le sens de cet effet est opposé à celui observé, dans de semblables conditions, sur films de molybdène.

TABLEAU 9. Variation du pourcentage de CD_4 et CP_3D et du rapport CD_4/CP_3D sur films de tungstène, condensés à 200°C.

Film	Poids (mgr)	Pression (Torr)	Température (°C)	Temps (min)	CP_3D (%/sec)	CD_4 (%/sec)	CD_4/CP_3D
W 1	29.7	1.0	197	15	0.118	0.0205	0.175
				50	0.107	0.0215	0.20
				140	0.085	0.019	0.22
W 2	27.6	1.0	187	30	0.090	0.015	0.16
				100	0.090	0.019	0.21
				2,000	0.060	0.0095	0.17
W 2	27.6	1.0	219	30	0.125	0.025	0.218
				140	0.090	0.0195	0.215
				1,000	0.030	0.007	0.235
W 3	14.9	1.0	200	30	0.138	0.025	0.18
				140	0.125	0.025	0.20
				1,000	0.103	0.023	0.22
W 4	41.2	0.4	176	30	0.025	0.0024	0.10
				140	0.025	0.0064	0.255
				300	0.025	0.0073	0.29
			200	30	0.103	0.0182	0.177
				140	0.10	0.0182	0.182
				300	0.092	0.0177	0.192

Le platine et le tantale

Les films de ces métaux n'ont pu être préparés dans les conditions de vide habituelles. La pression résiduelle due aux impuretés contenues dans les fils au cours de l'évaporation est restée voisine de 10^{-6} Torr. De plus, les films de platine sont très minces (poids : 7.0 et 8.6 mgr). Le tantale absorbe

TABLEAU 10. Décroissance relative de l'activité de films de platine et de tantale entre la 15e et la 100e minute d'écoulement des gaz.

Métal	Poids (mgr)	T° de condensation (°C)	T° de l'échange (°C)	Pression (Torr)	Décroissance (%) CP_3D	Décroissance (%) CD_4
Pt 1	8.6	200	200	1.0	25	30
Pt 2	7.0	200	200	1.0	40	50
Ta 2	28.0	222	270	1.0	5	5
			360	1.0	35	46

une quantité importante de deutérium à 0°C lors de l'établissement des conditions stationnaires d'écoulement, à l'aide du mélange CH_4–D_2. On observe un dégagement important de deutérium quand on élève la température de l'ampoule. Les conditions de stationarité du régime dynamique ne sont alors atteintes, entre 200 et 350°C, qu'après une vingtaine de minutes. Pour ces raisons, il faut considérer que les résultats obtenus n'ont qu'une valeur d'indication qualitative. Le tableau 10 fait apparaître la décroissance de l'activité observée, sur ces deux métaux, exprimée en valeur relative (% de décroissance entre la 15e et la 100e minute d'écoulement). Remarquons que la température élevée d'échange, sur tantale, ne permet pas d'exclure une diminution éventuelle de l'aire du film due au chauffage.

Sur platine, la décroissance se poursuit au-delà de la 100e minute et a été suivie jusqu'à 1,100 minutes.

En vue de s'assurer qu'il ne s'agit pas d'un empoisonnement provoqué par l'adsorption sélective d'une impureté, le mélange CH_4/D_2 est admis en statique à trois reprises entre la 35e et la 180e minute, puis entre la 250e et la 340e minute, enfin entre la 360e et la 1,050e minute. L'activité est mesurée, en régime dynamique, entre chacun de ces essais. On ne peut pas distinguer de différence sur les courbes de décroissance d'activité que le mélange circule en régime dynamique ou au contraire qu'il soit maintenu en statique, entre les mesures. Le remplacement du mélange par le deutérium, durant 3 heures à 200°C, à 1.0 Torr de pression, diminue le pourcentage d'échange de CD_4 et CP_3D d'environ un facteur 3.

4. Discussion

Quelle qu'en soit la cause, une variation de l'activité catalytique au cours du temps est observable sur la plupart des métaux qui catalysent l'échange CH_4/D_2. Cette modification se produit à la température d'échange quand circule un mélange CH_4/D_2 dans des conditions stationnaires. La modification d'un des paramètres (température, composition) provoque, dans certains cas, une nouvelle variation de l'activité.

Nous allons examiner diverses causes susceptibles de provoquer de telles variations. Celles-ci sont essentiellement la contamination des films, la variation de l'aire des films, la formation du carbure ou de l'hydrure métallique et enfin l'adsorption des réactifs eux-mêmes CH_4 et D_2 sur les métaux. Remarquons tout d'abord que lorsqu'une modification de l'activité se produit, elle affecte les quatre deutérométhanes et que la variation s'effectue généralement dans le même sens pour tous.

De plus, une variation des valeurs absolues des pourcentages d'échange est accompagnée d'une variation du rapport de ceux-ci. Seuls seront examinés ici CP_3D et CD_4 dont on a l'assurance qu'ils sont formés, aux conditions initiales, avec une vitesse non nulle que l'on peut donc considérer comme des produits primaires de la réaction. Les mesures cinétiques sont discutées dans un deuxième chapitre.

A. Facteurs susceptibles de provoquer une variation d'activité.

1) Contamination des films

Pendant la préparation du dépôt métallique, le vide qui règne dans l'appareil est compris entre 10^{-8} et 10^{-9} Torr. La comparaison des valeurs de la pression résiduelle de ce travail et des études antérieures de ce type citées dans la littérature[5,7] permet de croire à une contamination moindre des films préparés pour ce travail. La contamination des dépôts métalliques peut se produire également durant l'adsorption, en régime dynamique, des réactifs CH_4 et D_2. Bien que les gaz soient de la plus haute pureté, on ne peut exclure, à priori, l'adsorption sélective par le film, d'une impureté contenue dans les réactifs. Un certain nombre de faits s'opposent à cette interprétation.

Tout d'abord une caractéristique essentielle de la contamination par une ou plusieurs impuretés est l'irréproductibilité des phénomènes, en particulier si les conditions stationnaires du régime dynamique ne sont pas les mêmes d'un film à l'autre. Or le tableau 4 fait apparaître la reproductibilité de l'activité de films différents des métaux auxquels la normalisation peut être appliquée (molybdène, rhodium, tungstène et rhénium).

Rien ne permet de distinguer les films condensés sur une surface de quartz, étuvée à 900°C (Mo 6, Rh 4, Re 1), des films du même métal condensés sur une surface de pyrex, étuvée à 450°C durant environ 60 heures.

La désorption éventuelle d'impuretés de constituants du pyrex, durant les essais à 200°C, vraisemblablement peu importante après un aussi long étuvage, ne constitue donc pas un facteur de perturbation. Il ne semble pas non plus que la réaction du métal avec les constituants du pyrex ou les groupes OH de la surface doive être envisagée, dans ce domaine de température.[10]

Remarquons encore que la variation de l'activité catalytique n'est pas différente suivant que l'admission du melagne au contact du film se produit en régime statique au lieu du régime dynamique. Cette comparaison est effectuée durant la croissance de l'activité (Mo 4) et durant la lente décroissance, observée après une longue durée, sur tungstène et molybdène (Fig. 7). Un effet sur l'activité, provoqué par l'adsorption sélective d'une impureté contenue dans les réactifs et favorisée par l'utilisation du régime dynamique, devient de ce fait

peu vraisemblable. S'il n'en était pas ainsi, on conçoit mal que le traitement d'un film saturé de gaz, à activité catalytique stationnaire, par un des deux réactifs pris isolément, provoque, à son tour, une nouvelle variation lente de l'activité. Cette variation, de plus, est de sens contraire si le traitement s'effectue par CH_4 ou par D_2, comme on l'a déjà fait remarquer.

2) L'aire

L'activité catalytique mesurée en régime dynamique est proportionnelle à l'aire des films mesurée par adsorption physique, à basse température (tableau 4). Il est bien connu que cette valeur de l'aire peut varier après la condensation du film, dans certaines conditions expérimentales, en particulier par effet thermique.

De même la chimisorption d'un ou plusieurs des réactifs peut provoquer une variation de l'aire.[2] Nous avons voulu éliminer la diminution de l'aire due à l'effet thermique en condensant les films sur une paroi portée à environ 200°C car cette température n'est généralement pas dépassée lors des mesures. Seuls Ta 2, Ni 2 et Ni 3 ont été portés à plus haute température.

Un travail précédent[2] a examiné l'effet de la chimisorption de chacun des réactifs CH_4 ou H_2 sur la valeur de l'aire. D'une manière générale, on ne constate pas de différence d'aire si CH_4 ou H_2 est chimisorbé. Sur molybdène, rhodium, rhénium et tantale, l'aire demeure la même, par unité de poids de métal déposé, que le film soit saturé de CH_4 ou de H_2 entre 0° et 200°C. La proportionnalité de l'aire au poids n'a pas été vérifiée sur tungstène, mais étant donné la similitude de comportement de ce métal avec le molybdène, notamment, vis-à-vis de la chimisorption de CH_4,[11,12] il est logique de croire à une similitude de comportement de l'aire à la suite de la chimisorption. Seul le nickel présente une différence de la valeur de l'aire de films saturés de méthane ou d'hydrogène. L'aire des films de nickel dépend, entre autre chose, de la quantité de radicaux Cs adsorbés.[3] Comme on a montré que cette quantité varie, au cours du temps, l'augmentation de l'activité observée sur les films de nickel (tableau 8) pourrait être due à l'augmentation de l'aire associée à l'adsorption du méthane.

Pour tous les autres métaux envisagés dans ce travail, l'aire ne se modifie pas, au cours du temps,[3] dans les conditions d'expérience (sauf Ta 2). Par conséquent, ce facteur ne peut pas être rendu responsable d'une variation de l'activité.

3) Formation du carbure ou de l'hydrure

Dans la mesure où certains métaux ont la particularité de former un carbure ou un hydrure, il est logique de s'interroger sur la formation d'un ou de plusiers de ces composés, dans les conditions expérimentales des mesures d'ac-

tivité. D'une manière générale, la quantité de carbone[3] n'est pas incompatible avec l'adsorption limitée à la surface des métaux. C'est le cas notamment des films de molybdène, de tungstène et de nickel, dans les conditions expérimentales décrites dans ce travail quoique ces métaux puissent former le carbure. C'est également le cas du rhénium et du rhodium. La propriété de formation du carbure n'est pas connue pour ces métaux, ni pour le platine. Sur nickel,[3] la complexité des phénomènes caractérisés par l'adsorption du méthane et la variation de l'aire qui y est associée, permet difficilement la détermination des causes de la variation de l'activité catalytique.

Ceci est à mettre en relation avec la mauvaise reproductibilité des résultats obtenus sur ce métal (tableau 8 Ni 4 et Ni 5).

On admet que la chimisorption de l'hydrogène est limitée à la surface sur Mo, W, Rh et Re.[2] Sur tantale la quantité de carbone et d'hydrogène adsorbée,[3] n'est plus compatible avec l'étendue de l'aire des films. On doit donc admettre la diffusion de ces éléments dans la masse des cristallites.

Cependant les phénomènes d'adsorption limités à la surface peuvent éventuellement faire intervenir les premières couches sous la surface des cristallites.

Des expériences récentes sur l'oxydation du nickel, par exemple, réalisées par la diffraction d'électrons lents, sont interprétées par la formation d'une phase superficielle limitée à quelques paramètres de réseau (par exemple[13]) et différente de l'oxyde.

De la sorte ces réactions sauf sur nickel et tantale, se classent parmi les phénomènes de surface résultant de l'adsorption des réactifs tels qu'ils sont envisagés au paragraphe suivant.

4) Adsorption de CH_4 et de D_3

Il est donc difficile d'établir une différence nette entre la chimisorption de CH_4 ou D_2 et la formation d'un composé—du type carbure ou hydrure—limitée à la surface, c'est-à-dire à quelques paramètres de réseau, en profondeur. Dans le domaine de température où l'échange procède, les processus caractérisés par le terme général de chimisorption comprennent non seulement la chimisorption dissociative mais aussi les réactions de chacun des deux gaz avec les résidus de la chimisorption dissociative.

L'ensemble de ces phénomènes est hors d'équilibre pendant de longues durées, sur la plupart des métaux, rendant la composition de la surface non stationnaire. Certaines hypothèses sur la dissociation du méthane et l'interaction de l'hydrogène avec les résidus hydrocarbonés de surface ont pu déjà être formulées.[3]

Nous allons tenter ici d'établir un lien entre l'activité des métaux et le comportement de ceux-ci vis-à-vis de CH_4 ou de H_2.

Cette relation ne présente, dans l'état actuel du travail, qu'un aspect qualitatif. Elle est basée, pour chacun des métaux, sur la mesure du contenu moyen en hydrogène des espèces chimisorbées (valeur du rapport H_S/C_S) ainsi que du nombre de ces espèces (nombre de C_S).

Dans le domaine de température où l'on a tenté de mesurer l'échange de l'hydrogène sur Cu et Ag (tableau 7), la chimisorption du méthane n'est pas décelable sur ces métaux.[3)]

Le système est donc non réactif tant vis-à-vis de l'adsorption de méthane que de l'échange de l'hydrogène.

Tous les autres métaux utilisés dans ce travail chimisorbent le méthane sous forme dissociative dans le domaine de température où l'échange est observable.

A 200°C, sur Mo, W, Ta, Ni, le nombre d'espèces chimisorbées (C_s) n'est pas constant au cours du temps. Il faut généralement attendre au moins 3 heures pour que les variations de la quantité adsorbée deviennent petites.[3)]

D'une manière générale, la valeur du rapport H_s/C_s ne demeure pas constante non plus. Il s'ensuit que la composition moyenne de la surface n'est pas stationnaire. L'activité catalytique, bien que mesurée dans des conditions qui ne sont pas absolument identiques à celles obtenues lors des mesures d'état de surface, sur chacun de ces métaux, n'est pas stationnaire.

Il n'est cependant pas possible de relier, à l'heure actuelle, l'activité catalytique de ces métaux à la présence en surface de tel ou tel radical hydrocarboné. Ainsi à 200°C, le nombre de C_s adsorbé sur molybdène est invariant après 10^5 sec, alors que le rapport H_s/C_s décroît. Sur tungstène, dans les mêmes conditions, H_s/C_s est constant alors que C_s croît encore.

Sur Re, aux températures plus élevées que 150°C, les variations de H_s/C_s et de C_s sont très faibles en fonction du temps.[3)] Il s'ensuit que la surface des films est rapidement couverte de radicaux hydrocarbonés dont le contenu hydrogéné moyen varie peu, à chaque température. On assiste, par ailleurs, sur ce métal, à une variation de l'activité qui dépasse rarement 20% en 200 minutes.

Le rhodium est le seul métal étudié dans ce travail qui chimisorbe les réactifs et pour lequel aucune variation de l'activité vis-à-vis de la réaction d'échange n'est observable. On a montré qu'entre 150 et 225°C, la quantité C_s adsorbée demeure constante, à chaque température, en fonction du temps.[3)] Il en est de même de la valeur du rapport H_s/C_s. A l'adaptation rapide de la surface à la phase gazeuse correspond donc une activité catalytique constante.

Une première conclusion est qu'une variation de l'activité est liée à la non-stationnarité de la composition et du nombre des espèces adsorbées, dans des conditions stationnaires du régime dynamique. Par contre, lorsque les

modifications des états de surface deviennent lentes (Mo, W, Re) ou encore sont constamment non décelables (Rh), l'activité catalytique reste constante au cours du temps. De plus, l'absence de radicaux hydrocarbonés (Cu, Ag) conduit à une activité nulle.

Enfin, sur Mo, W, Rh et Re, le remplacement du mélange CH_4/D_2 par l'un des réactifs pris isolément conduit à une modification de l'activité.

Cette modification présente un caractère de réversibilité c'est-à-dire qu'un film désactivé par un des réactifs, est réactivé par l'autre.

Nous pensons que l'ensemble de ces constatations permet de rendre, de manière qualitative, l'ensemble des états de surface responsable de l'activité catalytique. Celle-ci ne dépend donc pas uniquement des espèces adsorbées qui interviennent dans le schéma cinétique de la réaction d'échange.

B. Mécanisme de l'échange

Le but poursuivi, dans ce travail, n'est pas de faire une étude cinétique détaillée de l'échange hétérogène. Quelques mesures de cinétique sont réalisées en vue de normaliser les valeurs d'activité. De celles-ci il est cependant possible d'utiliser un certain nombre d'éléments dont toute proposition de mécanisme doit tenir compte.

Sur tous les métaux où l'échange est mesurable (tableau 2), à l'instant initial, CP_3D et CD_4 sont formés avec une vitesse finie. CP_2D_2 et CPD_3 apparaissent généralement avec une vitesse trop faible pour être mesurée, à faible temps de séjour des gaz dans l'ampoule. Dans le cas où celle-ci est relevée, on constate, comme par exemple à la Figure 4, que les courbes représentant la variation de pourcentage de CP_2D_2 et CPD_3 sont tangentes à l'axe du temps.

La Figure 9 représente ce phénomène, sur molybdène et rhodium, dans des coordonnées qui font apparaître plus clairement la valeur nulle de la vitesse de formation de CPD_3, à l'instant initial. Cette figure est obtenue à l'aide des mêmes points représentés aux Figures 4 et 5 mais l'abcisse est une fonction de l'avancement de la réaction d'échange. CP_3D et CD_4 sont certainement des produits initiaux de la réaction, alors que CPD_3 ne l'est pas. Il est difficile de savoir, avec certitude, au stade d'avancement de ce travail, si CP_2D_2 est ou non un produit initial de la réaction.

Cette constatation est en opposition avec les résultats de la littérature. KEMBALL,[14] puis Mc KEE[4] sur la base des résultats de KEMBALL, admettent que tous les deutérométhanes sont formés, à l'origine, avec une vitesse finie.

Néanmoins, dans le travail de KEMBALL il apparaît clairement, sur Rh, Ni et Pd, qu'au voisinage de l'origine et à faible taux d'échange, la concavité des courbes de formation des deutérométhanes est tournée vers l'axe des temps,

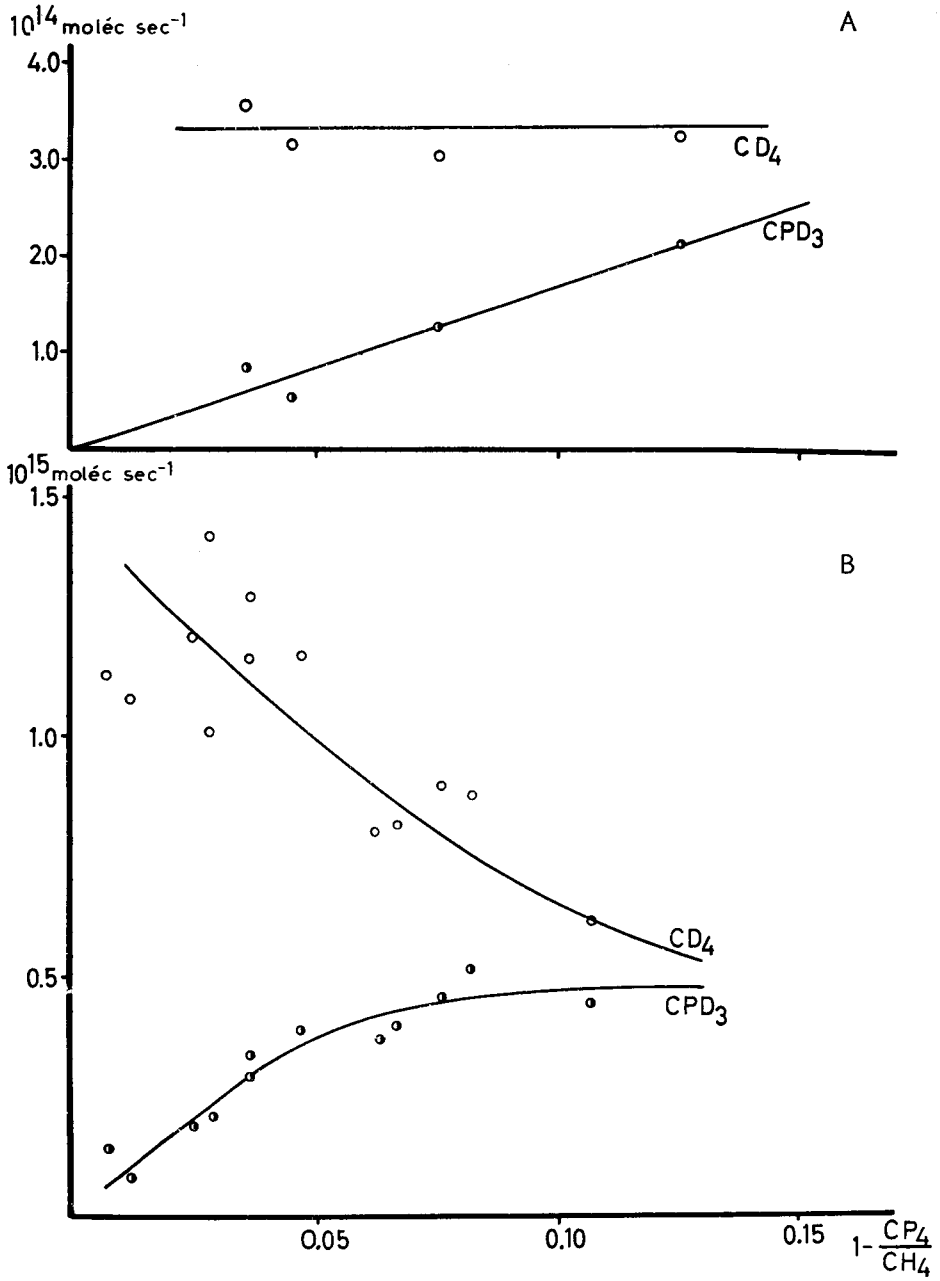


Fig. 9. Vitesse d'apparition de CD_4 et CPD_3 en fonction du taux d'échange de la réaction :
A) film de molybdène (repris Fig. 5) B) film de rhodium (de la Fig. 4)

pour CP_3D et CD_4, et vers l'axe des pourcentages pour CP_2D_2 et CPD_3. Dans le travail de cet auteur, la détermination des vitesses initiales est rendue difficile par différents facteurs expérimentaux.

Les films sont condensés à 0°C et subissent donc une recristallisation. De plus, le vide obtenu durant la condensation des dépôts n'exclut pas la contamination de ceux-ci.

La détermination de l'origine des temps est rendue imprécise par l'utilisation d'un four à air chaud dont l'équilibre thermique n'est pas rapidement réalisé. Dans les conditions de travail de KEMBALL, la quantité de P introduite dans D_2 gazeux perturbe les mesures cinétiques, dès l'instant initial. En effet, en se basant sur la valeur de l'aire spécifique de films de tungstène condensés à 200°C,[2] on calcule que la quantité de P introduite dans D_2 par réaction du méthane avec un film de tungstène de 8.5 mgr[14] est de l'ordre de 10^{18} atomes. Une importante fraction de ce P (plus de 10%) est libérée en quelques minutes, à 150°C.[3] La quantité de D_2 utilisée par KEMBALL est de $4.1 \cdot 10^{18}$ molécules. Compte tenu du fait que les films préparés par cet auteur sont condensés à 0°C et présentent donc une aire supérieure à celle utilisée dans cette évaluation, la quantité de P introduite dans D_2 par la réaction de CH_4 avec le film est au moins aussi importante que celle introduite par l'échange, à faible taux de transformation.

On peut se demander si une conclusion semblable ne s'applique pas aux mesures réalisées par Mc KEE sur des alliages de métaux de la mine du platine, compte tenu des résultats de chimisorption de CH_4 obtenus sur Rh et Pd.[3] De plus, dans les travaux de cet auteur, les vitesses initiales doivent être mal connues car le taux d'échange dépasse généralement plusieurs pourcents pendant la première minute, temps nécessaire pour relever le spectre des masses 15 à 20.

La détermination des vitesses initiales de formation se base le plus souvent sur une relation telle que (1), dans laquelle ϕ est le pourcentage d'échange, au temps t.

$$\frac{d\phi}{dt} = k_\phi\left(1-\frac{\phi}{\phi_\infty}\right) \qquad (1)$$

Remarquons tout d'abord que k_ϕ représentant la vitesse d'échange, n'est constant, pour des conditions expérimentales définies, que si l'activité catalytique demeure invariante et si on peut tenir compte de l'effet isotopique. KEMBALL[14] n'a vérifié la linéarité de cette relation, dans les coordonnées adéquates, que sur rhodium, métal pour lequel nous avons montré que l'activité est invariante dès l'instant initial. Mc KEE et NORTON,[4] par contre, sur un alliage Ru-Pt, n'obtiennent pas la linéarité mais bien une courbure dès l'instant initial.

Cette courbure est d'autant plus évidente si l'on considère tous les résultats d'échange, même ceux obtenus à taux d'échange élevé. On peut se demander si cet écart à la linéarité n'est pas dû à une modification de l'activité catalytique. Ces auteurs signalent, en effet, qu'il est nécessaire de traiter le catalyseur, au deutérium, pour restaurer l'activité catalytique, entre deux expériences. De plus, l'utilisation par ces auteurs de la relation (1) se base sur la supposition que CP_2D_2, CPD_3 et CD_4 apparaissent, tous les trois, en vitesse initiale, par le même mécanisme.

Une relation permettant de calculer la distribution des deutérométhanes, due à MIKOWSKI et WEI,[15] est basée sur une distribution binominale des deutérométhanes en faisant l'hypothèse que les deutérométhanes sont formés par des étapes successives (échange d'un seul atome à la fois). Ceci est incompatible avec nos résultats.

BOULDER et collaborateurs[16] ont développé une relation plus élaborée qui tient compte de l'effet isotopique et permet de déterminer, durant le cours de la réaction, si l'échange procède par étapes successives (échange d'un seul atome d'hydrogène) ou par échange multiple (échange de plus d'un atome, par choc à la paroi). Une variation du rapport des vitesses CD_4/CP_3D s'observe sur tous les métaux où se manifeste une variation de l'áctivité catalytique sous l'influence du mélange CH_4–D_2, ou encore, après stabilisation de l'activité, quand CH_4 ou D_2 seul provoque une nouvelle variation de l'activité. Le phénomène responsable de la variation des vitesses de formation des deutérométhanes, au cours du temps, affecte donc inégalement l'activité du catalyseur vis-à-vis de la formation de CP_3D et de CD_4.

Il paraît logique de supposer, avec KEMBALL,[14] que ces deux deutérométhanes sont formés par deux mécanismes différents ou tout au moins par deux étapes déterminantes différentes. On peut également envisager que CP_3D et CD_4 soient formés par une même étape lente mais préférentiellement sur des faces différentes des cristallites sur lesquels les réactifs se chimisorbent différemment. Les métaux sont classés ci-dessous de 4 manières différentes, par ordre de valeurs décroissantes :

a) selon le rapport v. CD_4/CP_3D

$$Rh^{(17)} > Ni^{(11)} > Re^{(1.3)} > Mo^{(0.35)} > W^{(0.2)} > Ta^{(0.1)} > Pd^{(0.02)}$$

Le paladium se classe en cette position en sa basant sur les valeurs déterminées par KEMBALL[14] ;

b) selon l'activité, déterminée par le pourcentage de formation, par seconde du deutérométhane, CD_4 ou CP_3D, formé de manière prépondérante (tableau 2) :

$$Re > Rh > W > Mo > Ni > Ta$$

c) selon la facilité de déplacement des radicaux hydrocarbonés de surface par l'hydrogène[3] :

$$Rh \simeq Pd > Re > Ni > Mo > W > Ta$$

d) selon la vitesse de chimisorption de CH_4 à 0°C[3] :

$$Re > Ti \simeq Ta \gg Mo > Rh \gg Pd$$

On constate que le classement des métaux s'établit dans le même ordre selon a) et c), sauf pour le palladium. De même l'accord entre b) et c) est raisonnable bien qu'il y ait plusieurs inversions d'ordre. Le classement selon d), par contre, ne correpond à aucune autre manière de ranger les métaux. Il s'ensuit que la vitesse de chimisorption du méthane à 0°C n'est pas un bon critère de la facilité avec laquelle l'échange se produit, comme TRAPNELL[19] l'a suggéré. Lorsque les conditions de pression ne sont pas trop différentes, l'échange n'est observable qu'aux températures où la chimisorption du méthane s'accompagne d'un dégagement d'hydrogène et où les espèces hydrocarbonées adsorbées sont déplaçables par l'hydrogène gazeux.[3]

Dans ce domaine de température, le classement des métaux par ordre de valeurs décroissantes de la vitesse de chimisorption du méthane correspondant au classement c). Le bon accord entre les classements a) et c) signifie que le deutérométhane le plus substitué CD_4 a d'autant plus de chance d'être formé que le radical hydrocarboné est aisément substitué par l'hydrogène. Des arguments ont déjà été avancés[3] en faveur d'un mécanisme de déplacement des radicaux chimisorbés lors de modifications de la phase gazeuse :

$$(CH_3)_a + H_2 \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} CH_4 + (H)_a$$

On peut penser que des étapes semblables de déplacement contribuent au mécanisme de l'échange, sans pour autant exclure les mécanismes déjà cités dans la littérature[7,8,20] procédant par "adsorption-désorption". A titre d'exemple, on détaille ci-dessous comment apparaissent CP_3D et CD_4 par les étapes 1 et 2 du mécanisme procédant par déplacement. L'étape 1 fournit CD_4, quand la phase gazeuse est composée uniquement de D_2 et de CP_4 (conditions initiales). Ceci suppose que la vitesse d'interconversion des radicaux hydrocarbonés adsorbés est rapide, par rapport à la vitesse de déplacement.

Si cette vitesse n'est pas rapide, on observera la formation de CP_3D et CP_2D_2, par cette étape. On peut penser que ces deux possibilités existent sur des faces différentes des cristallites, expliquant ainsi la formation de CP_3D et CD_4 par la seule étape 1.

L'hydrogène directement lié au métal atteint rapidement l'équilibre de répartition isotopique avec H_2, ce qui, dans nos conditions expérimentales, revient à dire, qu'aux conditions initiales, l'hydrogène lié au métal est composé uniquement de deutérium.

Si l'on écrit l'étape 2 plus en détail en explicitant le complexe activé $[CP_4D]$

$$\begin{array}{lcl} CP_4+(D)_a \longrightarrow [CP_4D] & \xrightarrow{2'} & CP_4+(D)_a \\ & \downarrow 2 & CP_3D+(P)_a \\ & (CP_3)_a+PD & \\ & (CP_2D)_a+P_2 & \end{array}$$

On constate que CP_3D apparaît aussi par l'étape 2′ (réaction d'échange), à partir du complexe activé mais que l'étape 2, à partir du même complexe activé, s'identifie avec la réaction d'adsorption du méthane accompagnée de dégagement de l'hydrogène (réaction de déplacement).

Le schéma proposé ci-dessus n'est susceptible de recevoir une justification que dans la mesure où il est possible de relier la concentration d'un ou plusieurs types de radicaux hydrocarbonés à une concentration des réactifs gazeux.

Le rôle des réactions d'équilibration de la surface avec la phase gazeuse, en cinétique hétérogène, a déjà été exprimé[17,18] mais a jusqu'à présent été peu envisagé sur les films métalliques. Ceci provient de la difficulté d'établir quantitativement une relation entre les constituants de la phase gazeuse et l'ensemble des espèces adsorbées à la surface.

Des modifications de la nature ou de la concentration des espèces adsorbées en surface peuvent être dues à différentes réactions, se produisant séparément ou parallèlement[3] quand on élève la température :

— adsorption complémentaire de l'un des deux gaz (CH_4–D_2),
— déplacement de l'un par l'autre des gaz ou désorption de l'un suivie de l'adsorption de l'autre,
— réorganisation en surface des radicaux adsorbés.

Dans ces conditions, la description du système hétérogène CH_4–D_2/métal, pour être correcte, doit tenir compte d'au moins deux types de réactions se produisant dans le système.

La vitesse avec laquelle l'équilibre des réactions de surface est atteint, par comparaison avec la vitesse de l'échange, rend observable, ou non, une variation de l'activité catalytique.[17] Le phénomène de variation de l'activité, dans des conditions stationnaires d'écoulement, est difficile à interpréter si l'on n'admet pas que l'ensemble des espèces adsorbées à la surface du métal, qu'elles constituent ou non des intermédiaires directs dans la réaction d'échange,

déterminent l'activité catalytique vis-à-vis de l'échange isotopique.

Récemment STOTZ[21] puis PARRAVANO[22] ont proposé que les réactions d'oxydation de CO et de synthèse de NH_3 soient décrites en faisant intervenir les réactions d'équilibre gaz-surface qui sont susceptibles d'induire des modifications de l'activité catalytique.

Le présent travail fait apparaître que, sur rhodium, les réactions d'équilibre gaz-surface sont rapides, dans les conditions expérimentales décrites. Ce système présente donc un intérêt particulier pour l'établissement d'une relation quantitative enter l'activité catalytique, dans différentes conditions expérimentales, et les états de surface. Un travail expérimental est réalisé, dans ce but, par les auteurs.[23]

Remerciements

Nous remercions M. R. COEKELBERGS, professeur à l'Ecole Royale Militaire des encouragements qu'il nous a prodigués. Nous tenons à remercier M. M. COGNIAUX de sa collaboration dévouée à la partie expérimentale de ce travail.

Bibliographie

1) R. COEKELBERGS, Y. DELAUNOIS, A. FRENNET et G. LIENARD, J. Chim. Physique, **61**, 1174 (1964).
2) Y. DELAUNOIS, A. FRENNET et G. LIENARD, J. Chim. Physique, **64**, 572 (1967).
3) Y. DELAUNOIS, A. FRENNET et G. LIENARD, (à paraître).
4) D. W. Mc KEE et F. J. NORTON, J. Phys. Chem., **68**, 481 (1964).
5) G. C. BOND, *Catalysis by Metals*, Academic Press, 1962.
6) R. COEKELBERGS, Y. DELAUNOIS, A. FRENNET et G. LIENARD, J. Chim. Physique, **61**, 1167 (1964).
7) C. KEMBALL, *Adv. in Catalysis*, **11**, 223 (1959).
8) J. R. ANDERSON, Rev. Pure and Appl. Chem., **7**, 165 (1957).
9) F. L. MOHLER, V. H. DIBELER et E. QUINN, J. Res Bur. Stand., **61**, 171 (1958).
10) L. HOLLAND, *The Properties of Glass Surfaces*, Chapman and Hall, 1964.
11) R. COEKELBERGS, J. DECOT, A. FRENNET, A. JELLI et G. LIENARD, *Actes du 2e Congrès Int. de Catalyse*, Ed. Technip, Paris 1960.
12) P. G. WRIGHT, P. C. ASHMORE et C. KEMBALL, Trans. Faraday Soc., **54**, 1692 (1958).
13) J. J. LANDER, Surf. Science, **1**, 125 (1964).
14) C. KEMBALL, Proc. Royal Soc., **A 217**, 376 (1953).
15) R. J. MIKOVSKY et J. WEI, J. Chem. Eng., **18**, 253 (1963).
16) H. BOULDER, G. DALLINGA et H. KLOOSTERZIEL, J. Catalysis, **3**, 312 (1964).
17) G. K. BORESKOV, Zhur. Fiz. Khim., **33**, 1909 (1959).

18) C. WAGNER, J. Chem. Phys., **18**, 69 (1950).
19) B. M. W. TRAPNELL, Trans. Faraday Soc., **52**, 1618 (1956).
20) K. MIYAHARA, This Journal, **4**, 177 (1957).
21) S. STOTZ, Ber. Bunsengesellshaft, **70**, 37 (1966).
22) G. PARRAVANO, J. Catalysis, **8**, 29 (1967).
23) A. FRENNET, et G. LIENARD, 4e *Congrès Int. de Catalyse*, Moscou (1968).