



HAL
open science

Cinétique de fixation des gaz sur les métaux. Action de l'hydrogène sur les métaux alcalins

Michel Soustelle

► **To cite this version:**

Michel Soustelle. Cinétique de fixation des gaz sur les métaux. Action de l'hydrogène sur les métaux alcalins. Génie des procédés. Université de Grenoble, 1967. Français. NNT : . tel-00905031v2

HAL Id: tel-00905031

<https://theses.hal.science/tel-00905031v2>

Submitted on 14 Apr 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Michel SOUSTELLE

agrégé de l'Université

première thèse

Cinétique de fixation des gaz sur les métaux
action de l'hydrogene sur les métaux alcalins

deuxième thèse

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 1^{er} Juin 1967 devant la commission d'examen

MM. E. BONNIER

Président

A. MOUSSA

J. BESSON

L. BONNETAIN

Examineurs

ppn = 089-365-143

44 = 385 570

N° d'ordre

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Michel SOUSTELLE

agrégé de l'Université

première thèse

Cinétique de fixation des gaz sur les métaux
action de l'hydrogene sur les métaux alcalins

deuxième thèse

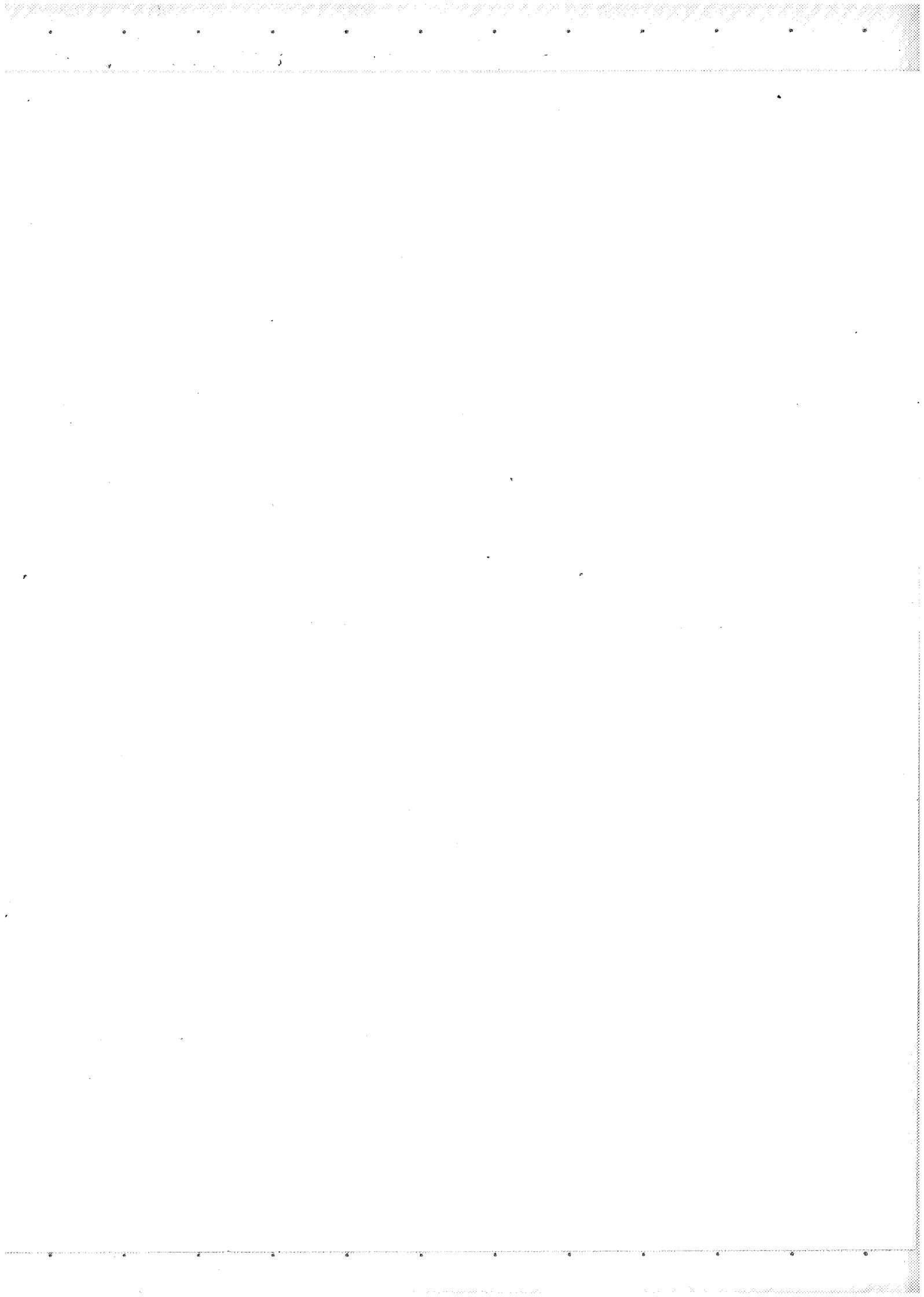
Propositions données par la Faculté

Soutenues le 1^{er} Juin 1967 devant la commission d'examen

MM. E . BONNIER Président

A . MOUSSA
J . BESSON } Examineurs

L . BONNETAIN



LISTE DES PROFESSEURS - FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE GRENOBLE

DOYENS HONORAIRES

M. MORET L.
M. WEIL L.

DOYEN

M. BONNIER E.

PROFESSEURS TITULAIRES

MM. NEEL L.	Physique expérimentale	MM. CRAYA A.	Hydrodynamique
HEILMANN R.	Chimie	BESSON J.	Chimie
KRAVTCHENKO J.	Mécanique rationnelle	BLAMBERT M.	Mathématiques
CHABAUTY C.	Calcul différentiel et intégral	MICHEL R.	Minéralogie et pétrographie
BENOIT J.	Radioélectricité	BONNIER E.	Electrochimie et Electrometallurgie
CHENE M.	Chimie papetière	DESSEAUX G.	Physiologie animale
WEIL L.	Thermodynamique	PILLET E.	Physique industrielle et Electrotech.
FELICI N.	Electrostatique	YOCCOZ J.	Physique nucléaire théorique
KUNTZMANN J.	Mathématiques appliquées	DEBELMAS J.	Géologie générale
BARBIER R.	Géologie appliquée	VAUQUOIS B.	Calcul électronique
SANTON L.	Mécanique des fluides	BARBIER J.C.	Physique
OZENDA P.	Botanique	BUYLE-BODIN M.	Electronique
FALLOT M.	Physique industrielle	ARNAUD P.	Chimie M.P.C.
KOSZUL J.L.	Mathématiques M.P.C.	SENGEL P.	Zoologie
MOUSSA A.	Chimie Nucléaire	BARNOUD F.	Biosynthèse de la cellulose
TRAYNARD P.	Chimie générale	GAGNAIRE D.	Chimie physique
SOUTIF M.	Physique générale	RASSAT A.	Chimie systématique

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

MM. GALVANI O.	Mathématiques	MM. BARJON R.	Physique nucléaire
REULOS R.	Théorie des champs	SILBER R.	Mécanique des fluides
AYANT Y.	Physique approfondie	DREYFUS B.	Thermodynamique
GALISSOT F.	Mathématiques	KLEIN J.	Mathématiques
Mlle LUTZ E.	Mathématiques	VAILLANT F.	Zoologie et hydrobiologie
MM. BOUCHEZ R.	Physique nucléaire	BRISSONNEAU P.	Physique
LLIBOUTRY L.	Géophysique	Mme KOFLER L.	Botanique
GERBER R.	Mathématiques	MM. DEGRANGE C.	Zoologie
PAUTHENET R.	Electrotechnique	PEBAY PEROULA	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM. GIDON P.	Géologie et minéralogie	MM. BARRA J.	Mathématiques appliquées
GIRAUD P.	Géologie	COUMES A.	Electronique
PERRET R.	Servomécanismes	PERRIAUX J.	Géologie et minéralogie
Mme BARBIER M.J.	Electrochimie	ROBERT A.	Chimie papetière
Mme SOUTIF J.	Physique	BIAREZ J.P.	Mécanique physique
MM. COHEN J.	Electrotechnique	BONNET G.	Electronique
DEPASSEL R.	Mécanique des fluides	CAUQUIS G.	Chimie générale
GASTINEL N.	Mathématiques Appliquées	BONNETAIN L.	Chimie minérale
ANGLES-d'AURIAC	Mécanique des fluides	DEPOMMIER P.	Etude nucléaire et génie atomique
DUCROS P.	Minéralogie et cristallographie	HACQUES G.	Calcul numérique
GLENAT R.	Chimie	POLOUJADOFF M.	Electrotechnique
LACAZE A.	Thermodynamique		

PROFESSEURS ASSOCIES

MM. NAPP-ZINN	Botanique	MM. PARTHE E.	Physique du Solide
AMAR H.	Physique du solide	MURAKAMI-SHINGO	Mathématiques pures

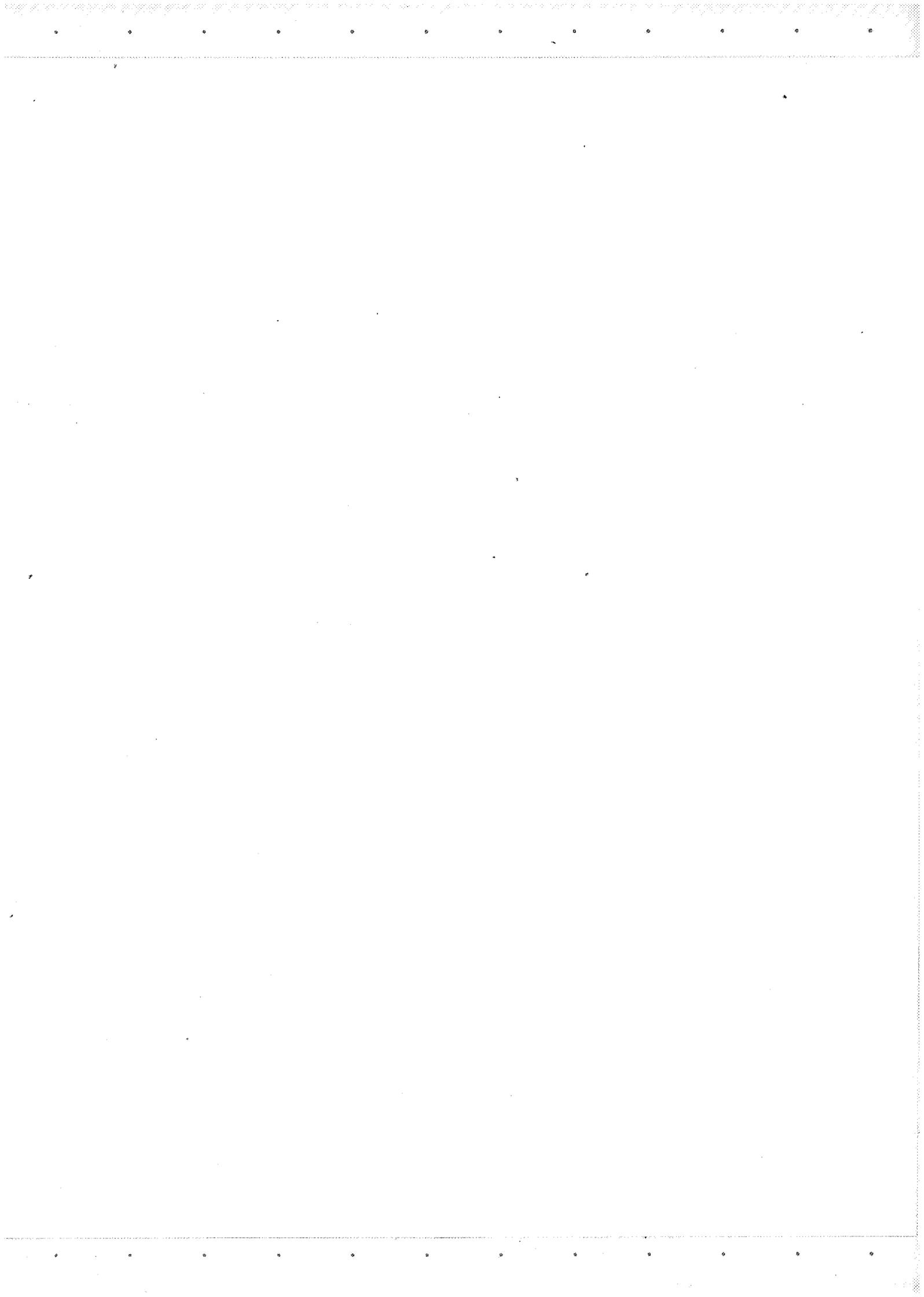
MAITRES DE CONFERENCES

MM. DODU J.	Mécanique des fluides	MM. PAYAN J.J.	Mathématiques
LANCIA R.	Physique automatique	Mme BERTRANDIAS F.	Mathématiques pures M.P.C.
Mme KAHANE J.	Physique	MM. LONGEQUEU J.P.	Physique
M. DEPORTES C.	Chimie	NIVAT M.	Mathématiques appliquées
Mme BOUCHE L.	Mathématiques	SOHM J.C.	Electrochimie
M. SARROT-REYNAUD	Géologie propédeutique	ZADWORNY F.	Electronique
Mme BONNIER J.M.	Chimie	DURAND F.	Chimie Physique
MM. KAHANE A.	Physique générale	CARLIER G.	Biologie végétale
DOLIQUE J.M.	Electronique	AUBERT G.	Physique M.P.C.
BRIERE G.	Physique M.P.C.	DELPUECH J.J.	Chimie organique
DESRE P.	Chimie S.P.C.N.	PFISTER J.C.	Physique C.P.E.M.
LAJZEROWICZ J.	Physique M.P.C.	CHIBON P.	Biologie animale
VALENTIN P.	Physique M.P.C.	IDELMAN S.	Physiologie animale
BERTRANDIAS J.P.	Mathématiques appliquées T.M.P.	BLOCH D.	Electrotechnique
LAURENT P.	Mathématiques appliquées T.M.P.	BRUGEL L.	I.U.T.
CAUBET J.P.	Mathématiques pures	SIBILLE R.	I.U.T.

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

MM. RADELLI L.	Géologie	MM. CHEEKE J.	Thermodynamique
KEYSTON J.	Thermodynamique	YAMADA O.	Physique du solide
WAKIYAMA T.	Physique du Solide	WITKOWSKI A.	Physique générale
SAWCZUK A.	Mécanique des fluides		

A ma femme.



A Monsieur le Professeur BESSON

Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure
d'Electrochimie et d'Electrometallurgie



Le travail présenté ici a été effectué dans les laboratoires de recherche de l'Ecole Nationale Supérieure d'Electrochimie et d'Electrometallurgie de Grenoble, sous la Direction de Monsieur le Professeur BESSON, Directeur de l'Ecole.

Je remercie Monsieur BESSON qui a été pour moi, à la fois un Professeur et un Directeur de recherches. Le Professeur m'a fait profiter de ses hautes qualités pédagogiques, le Directeur de recherches m'a conseillé et guidé tout au long de mes travaux.

J'exprime mes vifs remerciements à Monsieur le Professeur BONNIER, pour tout ce qu'il a su m'enseigner et pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de participer à ce jury.

Je remercie Monsieur le Professeur MOUSSA, qui a bien voulu prendre part à ce jury et qui m'a fait bénéficier de ses précieux conseils pour la réalisation du deuxième sujet.

Mes remerciements vont également à Monsieur le Professeur BONNETAIN, qui m'a consacré une grande partie de son temps en s'intéressant à ce travail.

Que Monsieur GILBERT, qui m'a permis de terminer ce travail dans son laboratoire de Chimie de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, trouve ici l'expression de ma gratitude.

J'exprime ma reconnaissance à Monsieur CHENAVAS pour l'aide qu'il m'a apportée dans tous les problèmes de calculs numériques.

Je ne saurais oublier tous mes camarades de laboratoire, auprès desquels j'ai trouvé l'ambiance favorable à la progression de ce travail.

INTRODUCTION

Lorsqu'on met en présence un gaz et un solide, une certaine quantité du premier disparaît de la phase gazeuse et se fixe sur le second. Ceci se traduit par une courbe donnant l'accroissement de masse (Δm) de la phase condensée (ou la diminution de pression (ΔP) du gaz à volume constant) en fonction du temps. L'étude cinétique d'une telle réaction aura pour but de préciser l'équation de ces courbes et, dans la mesure du possible, de les interpréter par l'analyse des mécanismes élémentaires.

Pour ne pas préjuger de ces mécanismes, nous exprimerons tous nos calculs et nos résultats sous la forme $\Delta P = f(t)$, sans faire intervenir l'épaisseur de produit formé. Nous verrons, en effet, que cette épaisseur n'est proportionnelle à ΔP que dans certains cas.

Quel que soit le régime cinétique, on peut toujours définir une vitesse instantanée de la fixation du gaz par la pente de la tangente de la courbe $\Delta P = f(t)$. Pour comparer ces vitesses entre elles et étudier l'influence des différents facteurs (pression, température ...), il est préférable de les considérer pour un degré d'avancement constant ΔP_0 , plutôt qu'à temps constant de façon à retrouver le système dans le même état. Nous écrirons donc :

$$v = \left(\frac{d \Delta P}{dt} \right)_{\Delta P_0}$$

Cette vitesse, évidemment fonction du ΔP_0 choisi, dépend, dans le cas le plus général, de la nature du gaz et du solide, de l'état de surface de celui-ci, de son aire, de la température et de la pression du gaz.

On peut admettre que la vitesse est à chaque instant proportionnelle à l'aire réelle de l'échantillon. Dans le cas des surfaces planes, nous admettrons que cette aire ne varie pas au cours du temps.

Toute réaction hétérogène du type :



se distingue d'une réaction homogène par la présence de deux interfaces. L'interface entre les solides M et MG, d'une part, et l'interface entre le gaz et le solide MG, d'autre part. Le mécanisme de la réaction fait intervenir des processus se déroulant à ces interfaces et un processus de transport. On doit distinguer les quatre processus élémentaires suivants : (*)

(*) Le premier processus peut exister seul, c'est le cas de l'adsorption pure d'un gaz sur un solide, la phase MG n'existe pas. Par contre, la présence de l'un des trois derniers processus pendant un temps non nul entraîne obligatoirement la présence de tous les autres.

- Adsorption du gaz soit sur M soit sur MG
- Demi-réaction externe (création ou consommation des particules diffusantes à l'interface G/MG).
- Diffusion de ces particules (sous forme moléculaire, atomique ou ionique) dans MG.
- Demi-réaction interne (consommation ou création des particules diffusantes à l'interface MG/M).

A partir de ces processus, on est conduit à envisager deux sortes de cinétiques que nous appellerons pure et mixte.

1°/ Cinétiques pures.

Appelons vitesse potentielle d'un processus élémentaire, la vitesse avec laquelle il s'effectuerait seul dans les conditions de pression et de température de l'expérience pour des concentrations unités (ou dans le cas de la diffusion pour un gradient de concentration unité). La cinétique sera dite pure si les vitesses potentielles de tous les processus, sauf pour un d'entre eux, sont infinies. Celui dont la vitesse potentielle n'est pas infinie est appelé processus déterminant. On montre (1) que dans ce cas, les concentrations aux interfaces des différentes espèces sont indépendantes du temps. C'est en réalité un cas limite. Toutefois, il est logique de penser que lorsque l'écart entre la vitesse potentielle d'un processus et celles des autres sera grand, les mesures expérimentales conduiront aux lois caractéristiques des cinétiques pures.

Remarquons que la pression et la température influent sur les vitesses potentielles. Les valeurs relatives de celles-ci peuvent donc évoluer suivant les conditions expérimentales.

Remarque :

Si les vitesses potentielles des processus sont différentes, leurs vitesses réelles, par contre, sont égales dès le début de la réaction.

2°/ Cinétiques mixtes.

C'est le cas le plus général où les vitesses potentielles sont comparables. Toute cinétique mixte doit donc inclure comme cas limite les cinétiques pures. On peut envisager des cinétiques semi-mixtes, ou deux processus ont des vitesses potentielles comparables, les autres étant infinies.

Il convient de remarquer que, en cinétique mixte, les vitesses réelles ne sont pas égales, car il existe une possibilité d'accumulation de matière aux interfaces, elles ne le deviennent qu'au bout d'un temps théoriquement infini.

But du travail.

Au début, de ce travail, nous nous étions simplement proposé d'étudier du point de vue cinétique les réactions d'hydruration des métaux alcalins. En fait, comme on le savait depuis longtemps, la quantité d'hydrure formée ne devient notable qu'à température suffisamment élevée (pratiquement, sauf en ce qui concerne le lithium, à l'état liquide), la réaction prenant de plus en plus le caractère d'une simple chimisorption quand la température s'abaisse.

Nous avons été ainsi amené à étudier de plus près les caractéristiques de la chimisorption et plus généralement de l'adsorption des gaz sur les métaux, au double point de vue cinétique et thermodynamique. En ce qui concerne plus particulièrement le premier point de vue, l'abondance de la littérature a rendu nécessaire l'élaboration d'une théorie de synthèse.

En définitive, le présent travail comportera donc les chapitres suivants :

PREMIERE PARTIE : "Etude théorique de l'adsorption des gaz sur les métaux".

Chapitre I : Généralités sur l'adsorption ; étude de la cinétique.

Chapitre II: Etude de la liaison adsorbant-adsorbat : potentiel de double couche.

Chapitre III: Etude énergétique du système formé par une molécule de gaz au voisinage d'un métal;
application au système H_2/Na .

DEUXIEME PARTIE : "Systèmes hydrogène-métaux alcalins solides".

Chapitre IV : Dispositifs expérimentaux.

Chapitre V : Résultats et discussions.

TROISIEME PARTIE : "Systèmes hydrogène-métaux alcalins liquides".

CHAPITRE VI : Résultats expérimentaux.

CHAPITRE VII: Etude cinétique des réactions gaz-liquides.

PREMIERE PARTIE

ETUDE THEORIQUE DE L'ADSORPTION

DES GAZ SUR LES METAUX

Chapitre I

GENERALITES SUR L'ADSORPTION ; ETUDE CINETIQUE

Dans ce chapitre, nous ne distinguerons pas adsorption physique et adsorption chimique.

L'adsorption est généralement considérée comme le premier stade des réactions mettant en jeu un gaz et un solide. Elle intervient dans les réactions hétérogènes sous deux aspects :

- Aspect thermodynamique : par l'existence des isothermes d'adsorption qui imposent une limite à la concentration gazeuse à l'interface gaz-solide.

- Aspect cinétique : par la quantité de gaz fixée en fonction du temps. Depuis longtemps, en effet, on s'est aperçu que l'adsorption pouvait être soit immédiate, soit se faire à une vitesse mesurable. Dans ce dernier cas, elle peut être un processus déterminant.

En général, l'adsorption est mesurée, soit par la quantité de gaz adsorbée en mole par unité de surface (n_a), soit par le degré de recouvrement (θ) qui est le rapport de la surface recouverte à la surface totale, soit par le facteur de remplissage (r) qui est le rapport de la quantité adsorbée (n_a) à la quantité limite (n_∞) indiquée par l'isotherme. Quand on ne connaît pas le nombre de couches adsorbées, il est évidemment impossible d'utiliser θ . Dans ce qui suit, nous emploierons toujours la quantité adsorbée par unité de surface (n_a).

Depuis Langmuir (2) on considère l'adsorption comme la superposition de deux phénomènes inverses : la fixation du gaz d'une part, sa désorption ou évaporation d'autre part. Pour éviter toute ambiguïté, nous réserverons le terme "adsorption" à l'ensemble des deux processus, bien que quelquefois il désigne la fixation seule.

I - LES ISOTHERMES D'ADSORPTION

Elles donnent, à une température déterminée, les variations de la quantité limite (n_∞) en fonction de la pression du gaz (P).

Si l'adsorption se fait à l'état moléculaire, les isothermes sont habituellement classés en cinq types dont les formes sont rappelées dans la figure (I-1). Le type I est de loin le plus fréquent.

De nombreuses équations, certaines empiriques, ont été avancées pour ces courbes. Nous rappellerons les trois principales relatives au type I.

Freundlich (3) utilise empiriquement une loi puissance de la forme :

$$n_\infty = kP^{1/n} \quad \text{avec } 1 < n < 6$$

Langmuir (2) déduit d'une étude statistique une relation homographique qui s'écrit :

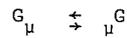
$$n_\infty = \frac{aP}{1 + bP}$$

Temkin (4), reprenant les calculs de Langmuir, admet soit que le pouvoir adsorbant n'est pas uniforme sur toute la surface, soit qu'il existe des interactions entre les particules adsorbées. Il aboutit, dans les deux cas, à une relation logarithmique trouvée expérimentalement par Frumkin (5) et qui s'écrit :

$$n_\infty = a \text{ Log } bP$$

Le phénomène de fixation peut se compliquer par la pré-dissociation des molécules gazeuses entraînant une adsorption sous forme atomique. Dans ce cas, les équations des isothermes données ci-dessus sont encore valables, à condition de remplacer le terme P par le terme P_a : pression partielle du gaz monoatomique. P_a est proportionnelle à une puissance fractionnaire de la pression effective,

P. En effet, la dissociation est de la forme :



La loi d'action de masse s'écrit :

$$\frac{p_a^{\mu}}{P} = K_p$$

Ce qui donne bien :

$$P_a = K'_p P^{1/\mu}$$

En particulier, dans le cas d'un gaz diatomique dissocié avant adsorption :

$$P_a = K'_p \sqrt{P}$$

II - LA CINÉTIQUE D'ADSORPTION : Critique des théories proposées

q_f et q_d désignerons respectivement les nombres de molécules fixées et désorbées.

D'une façon générale, l'indice f sera affecté aux grandeurs de fixation, l'indice d étant réservé aux grandeurs de désorption. E représentera l'énergie d'activation par mole, ϵ la même grandeur rapportée à la molécule.

On admet que la surface du solide présente un certain nombre de points particuliers, sur lequel le gaz peut se fixer, que nous appellerons des sites. Nous désignerons par S_0 le nombre de sites de la surface libre (instant initial) et par S le nombre de sites libres à l'instant t. $S_0 - S$ représente ainsi le nombre de sites occupés à cet instant. N sera le nombre de molécules de gaz heurtant le solide dans l'unité de temps par unité de surface. (N est proportionnel à la pression du gaz P.).

La plupart des auteurs admettent que la cinétique d'adsorption est bien représentée par la loi logarithmique introduite expérimentalement par Elovich (6), au moins dans les premiers stades du phénomène loin de la saturation. Si a et α sont des constantes, cette loi s'écrit :

$$\frac{dn_a}{dt} = a \exp - \alpha n_a$$

ou sous forme intégrale en posant $1/a \alpha$, homogène à un temps, égal à t_0

$$n_a = \frac{1}{\alpha} \ln \cdot \frac{t + t_0}{t_0}$$

Les études théoriques réalisées à ce jour sont des essais d'interprétation de cette loi. Nous allons examiner les principales, une théorie de synthèse nous permettra ensuite de classer et de compléter les différentes hypothèses qui peuvent être retenues. Ces hypothèses concernent essentiellement l'ordre de la réaction par rapport aux sites.

a) Ordre 0. - COOK et OBLAD (7) ne s'intéressant qu'à la fixation, appliquent la théorie des vitesses absolues (38) et écrivent :

$$\frac{dq_f}{dt} = \frac{kT}{h} \exp - \frac{\Delta G}{RT} \times f(|G|) \quad (*)$$

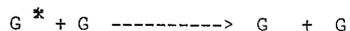
ΔG est la variation d'enthalpie libre d'activation. On remarquera que cette expression suppose une réaction d'ordre zéro par rapport aux sites de la surface, puisque la concentration en sites de la surface n'intervient pas, f(|G|) est une fonction de l'activité du gaz dans la phase gazeuse et représente en fait l'ordre par rapport au gaz. Le processus réactionnel suivant, analogue à celui proposé par Lindemann (8) et développé par Hinshelwood (9) pour une réaction homogène, s'accorde avec une telle relation.

Ce processus comprendrait trois étapes élémentaires :

1/ - Activation par chocs entre les molécules de gaz :



2/ - Déactivation par chocs :



3/ - Adsorption des molécules activées :



Soient v_1 , v_2 et v_3 les vitesses de ces trois réactions ; k_1 , k_2 et k_3 leurs constantes cinétiques.

Si on admet que le nombre de molécules activées reste constant, on a :

$$v_1 = v_2 + v_3$$

ce qui conduit à :

$$|G^*| = \frac{k_1 |G|^2}{k_2 |G| + k_3}$$

la vitesse globale de fixation est identique à v_3 , d'où :

$$\frac{dq_f}{dt} = \frac{k_1 k_3 |G|^2}{k_2 |G| + k_3}$$

Dans le cas extrême, où v_3 est négligeable devant v_2 , autrement dit si le délai d'adsorption est très long par rapport à l'intervalle de temps moyen qui s'écoule entre deux chocs, ce qui peut se concevoir puisque les chocs se font dans tout le volume, alors que l'adsorption ne se fait qu'à la surface ; on peut écrire :

$$\frac{dq_f}{dt} = \frac{k_1 k_3}{k_2} |G|$$

Cette relation est bien de la forme de celle de Cook et Oblad avec $f(|G|) = |G|$, la réaction étant alors d'ordre 1 par rapport au gaz.

Cook et Oblad font intervenir la surface en supposant l'énergie d'activation, nécessaire à la fixation, fonction du nombre de sites libres. Ils posent à priori une relation linéaire du type :

$$\Delta G^* = \Delta G_{\infty}^{(+)} - \alpha' S$$

$\Delta G_{\infty}^{(+)}$ est alors l'enthalpie d'activation pour un recouvrement total : α' est une constante. Comme ils s'en tiennent à la fixation d'une monocouche :

$$q_f = K (S_0 - S)$$

et leur relation s'écrit :

$$\frac{dq_f}{dt} = \frac{kT}{h} f(|G|) e^{-\frac{\Delta G_{\infty}^{(+)}}{RT}} \cdot e^{-\frac{\alpha' S_0}{RT}} \cdot e^{-\frac{\alpha' q_f}{RT}}$$

Cette loi est identique à celle d'Elovich en posant :

$$a = \frac{kT}{h} f(|G|) e^{-\frac{\Delta G_{\infty}^{(+)}}{RT}} \cdot e^{-\frac{\alpha' S_0}{RT}} \quad \text{et} \quad \alpha = \frac{\alpha'}{RT}$$

L'hypothèse de l'ordre zéro par rapport aux sites nous paraît difficile à admettre. Il y a en effet formation d'une liaison entre le gaz et la surface et il semble naturel que la concentration en sites libres intervienne directement.

b) Ordre non défini - MELLER (10) n'envisage également que la fixation. Il propose une adsorption en deux étapes. La vitesse de la première est indépendante de la concentration de l'adsorbat, c'est à dire constante ; l'étape n°2 dépend du nombre de sites libres. L'auteur propose d'écrire :

$$\frac{1}{\frac{dq}{dt}} = \frac{1}{\left(\frac{dq}{dt}\right)_1} + \frac{1}{\left(\frac{dq}{dt}\right)_2}$$

relation qui n'est en fait valable que si l'on suppose les deux étapes totalement indépendantes, c'est à dire ne pouvant se produire simultanément au même instant t.

On a alors avec les hypothèses de l'auteur :

$$\left(\frac{dq}{dt}\right)_1 = k_1 \quad \left(\frac{dq}{dt}\right)_2 = k_2 f(S)$$

Meller suppose de plus que la fonction f(S) est de la forme :

$$f(S) = \frac{1}{t}$$

Par intégration, il aboutit alors à la forme logarithmique d'Elovich. On vérifie aisément que la forme choisie pour f(S), entraîne $\frac{dS}{dt} = -C e^{-\frac{S}{k}}$; ce qui ne correspond à aucun ordre défini pour l'étape n°2.

Le nombre d'hypothèses faites à priori par Meller enlève beaucoup de valeur à son explication. On voit mal, en particulier, ce que seraient deux étapes de la réaction, telles que l'une soit bloquée par l'autre. L'introduction de la fonction f(S) = 1/t, d'autre part, ne semble justifiée que par la nécessité d'obtenir un terme logarithmique à l'intégration.

c) Ordre 1 - STONE (11) donne une interprétation de la loi d'Elovich, en supposant une fixation en monocouche sur une surface non uniforme. Il suppose l'adsorption du premier ordre par rapport aux sites, et du premier ordre par rapport au gaz. Il considère de plus que l'énergie d'activation de fixation ϵ varie suivant le site sur lequel se fixe la molécule. Ceci permet d'écrire sur les sites d'énergie ϵ :

$$-\frac{dS_\epsilon}{dt} = C.P. S_\epsilon e^{-\frac{\epsilon}{kT}}$$

S_ϵ désigne le nombre de sites libres d'énergie ϵ , C est une constante, P est la pression du gaz. Par intégration entre 0 et t, il vient :

$$S_\epsilon = S_{0_\epsilon} e^{-A_\epsilon t}$$

En désignant par S_{0_ϵ} le nombre initial de sites d'énergie ϵ et en posant :

$$A_\epsilon = C.P. e^{-\frac{\epsilon}{kT}}$$

Comme l'auteur admet la formation de monocouches seulement, la quantité de gaz fixée sur les sites ϵ au temps t est :

$$q_\epsilon = K (S_{0_\epsilon} - S_\epsilon) = K S_{0_\epsilon} (1 - e^{-A_\epsilon t})$$

Stone admet que les niveaux ϵ se remplissent par ordre d'énergie ϵ croissante. Il considère, de plus, qu'un niveau est saturé lorsque le temps mis pour le remplir Δt_ϵ est tel que : $\Delta t_\epsilon \cdot A_\epsilon = 1$

Alors la quantité q_{mc} de gaz fixée sur ce niveau est :

$$q_m = K S_{O_\epsilon} \left(1 - \frac{1}{e} \right)$$

Le temps nécessaire pour atteindre cette saturation peut s'écrire :

$$\Delta t_\epsilon = \frac{1}{A_\epsilon} = \frac{e^{-\epsilon/kT}}{C.P}$$

Entre ϵ_0 et ϵ la valeur moyenne de Δt est :

$$(\Delta t_\epsilon)_{\text{moy}} = \frac{1}{(\epsilon - \epsilon_0)CP} \int_{\epsilon_0}^{\epsilon} e^{-\epsilon/kT} d\epsilon$$

Pour évaluer le temps t au bout duquel le niveau ϵ est rempli, il est nécessaire de connaître le nombre des niveaux qui le précèdent. On ne peut y parvenir qu'en faisant à priori une hypothèse sur la répartition de ces niveaux. Nous supposons qu'ils constituent une suite continue de multiples entiers d'une même énergie ρ très faible. On peut alors poser :

$$\epsilon = n\rho \quad \epsilon_0 = n_0\rho$$

Le nombre de niveaux entre ϵ_0 et ϵ est donc : $n_\epsilon - n_0$, et le temps nécessaire pour remplir tous les niveaux jusqu'à ϵ inclus est :

$$t = (\Delta t_\epsilon)_{\text{moy}} \times (n_\epsilon - n_0 + 1) = \frac{n_\epsilon - n_0 + 1}{(\epsilon - \epsilon_0)CP} \int_{\epsilon_0}^{\epsilon} e^{-\epsilon/kT} d\epsilon$$

Soit, si $n_\epsilon \gg 1$

$$t = \frac{kT}{CP\rho} \left(e^{-\epsilon/kT} - e^{-\epsilon_0/kT} \right)$$

On peut admettre que, si n_0 est suffisamment petit devant n_ϵ , $e^{-\epsilon_0/kT}$ est négligeable devant $e^{-\epsilon/kT}$. Il vient alors pour t :

$$t = \frac{kT}{CP\rho} e^{-\epsilon/kT}$$

La valeur ϵ correspondante au niveau rempli au temps t est donc donnée par l'équation :

$$\epsilon = kT \ln \frac{CP}{kT} t$$

L'auteur admet de plus, que le nombre initial de sites S_{O_ϵ} est indépendant du niveau ϵ considéré. La quantité maximale fixée sur chaque niveau est alors constante et égale à :

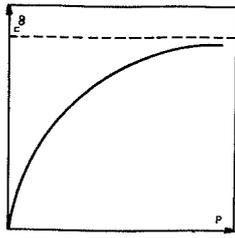
$$q_m = K S_{O_\epsilon} \left(1 - \frac{1}{e} \right)$$

La quantité totale fixée au temps t est donc :

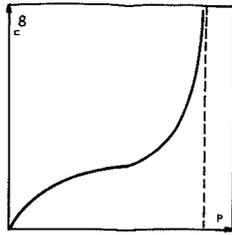
$$q = q_m (n_\epsilon - n_0) = \frac{q_m}{\rho} (\epsilon - \epsilon_0)$$

Soit :

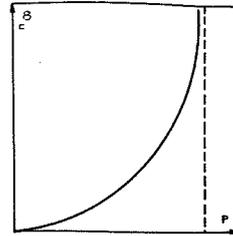
$$q = \frac{q_m kT}{\rho} \left| \ln \frac{CP\rho}{kT} t - \epsilon_0 \right|$$



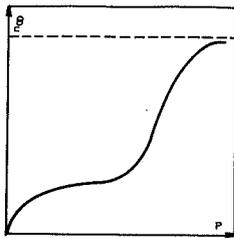
Type I



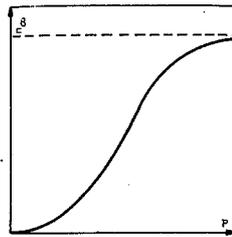
Type II



Type III



Type IV



Type V

Fig. I-1

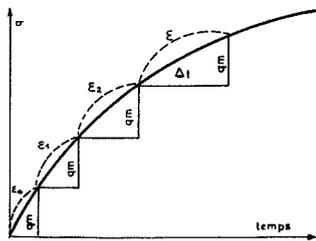


Fig. I-2

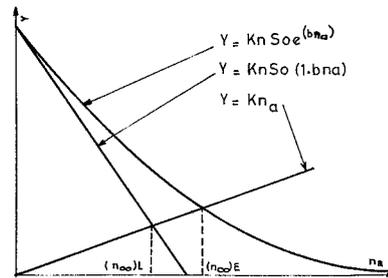


Fig. I-4

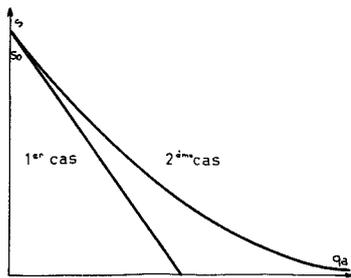


Fig. I-3

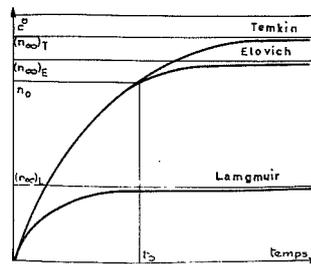


Fig. I-5

Relation qui est pratiquement celle d'Elovich.

En fait, q est calculée à la fin du remplissage du niveau ϵ . La courbe obtenue (figure I-2) est le lieu des points de saturation des niveaux.

En définitive, l'hypothèse d'une fixation du premier ordre par rapport aux sites est à retenir, mais on n'a pu jusqu'ici faire intervenir l'hétérogénéité de la surface qu'en introduisant des hypothèses hasardeuses concernant, en particulier, la saturation des niveaux et la distribution des énergies.

d) Ordre 2 - LANDSBERG (12), négligeant la désorption, admet une disparition des sites d'ordre 2, par rapport aux sites restant. Nous verrons que ceci peut se produire si la fixation d'une molécule provoque la disparition d'un certain nombre de sites, mais en crée simultanément d'autres. Ce mécanisme entraîne nécessairement la formation d'une multicouche. Cette hypothèse est à retenir. Nous ne développerons pas ici les calculs de Landsberg, que nous utiliserons abondamment plus loin. Remarquons seulement que l'auteur avait un autre but ; il pensait expliquer une loi logarithmique de réaction, en considérant l'adsorption comme processus déterminant. Mais, comme il ne tient pas compte des molécules adsorbées qui disparaissent, soit par réaction, soit par diffusion, son explication ne peut pas être acceptée pour un tel phénomène. On montre d'ailleurs que ce mécanisme conduit à une loi linéaire (1). L'étude de Landsberg est aujourd'hui considérée comme une interprétation de la loi d'Elovich.

En résumé, nous considérons comme acceptables l'adsorption en monocouches ou en multicouches. Nous conserverons donc les hypothèses correspondant à ces deux possibilités, c'est à dire ordre 1 ou 2 de l'adsorption par rapport aux sites. Nous nous contenterons d'autre part, d'envisager des surfaces uniformes. A partir de ces hypothèses, nous avons tenté d'établir une théorie systématique de la cinétique d'adsorption tenant compte à la fois de la fixation et de la désorption.

III - THEORIE SYSTEMATIQUE DE LA CINETIQUE D'ADSORPTION (13)

On remarque que, d'une façon générale, les théories que nous venons d'examiner ne cherchent pas à interpréter les courbes complètes de la cinétique d'adsorption qui conduisent pour des temps infinis au palier d'équilibre. Elles ne s'appliquent qu'au début du phénomène ce qui permet de négliger la désorption et de ne s'occuper que de la fixation.

En fait, toute étude complète doit comporter deux parties. L'une consacrée à la fixation, l'autre à l'évaporation. La vitesse d'adsorption est donnée par la différence entre les vitesses de ces deux processus :

$$\frac{dn_a}{dt} = \frac{dq_f}{dt} - \frac{dq_d}{dt}$$

A l'équilibre, $\frac{dn_a}{dt} = 0$. La théorie doit conduire à une expression de l'isotherme qui peut constituer un critère de validité.

Nous avons repris les mécanismes de fixation et de désorption qui nous semblaient les plus acceptables. Les combinaisons de ces différents mécanismes conduisent à un certain nombre de lois cinétiques.

A - Cinétique de fixation

1°/ La conception classique, dérivée de celle de Langmuir, admet que le nombre total de sites est une constante caractéristique de la surface et que la fixation d'une molécule produit la disparition de tous les sites recouverts par cette molécule.

La fixation ne peut alors se produire que sur la surface libre où la densité de sites reste toujours égale à S_0 . Cela revient à admettre évidemment que la couche de gaz fixée ne peut être que monomoléculaire.

Le nombre de sites varie donc pendant le temps dt de :

$$dS = - b \cdot S_0 \cdot dq_f$$

b étant une constante que l'on peut assimiler à la surface de contact d'une molécule adsorbée avec l'adsorbant.

Par intégration entre les instants 0 et t , il vient :

$$S = S_0 (1 - bq_f)$$

et

$$q_f = \frac{1}{b} (1 - S/S_0)$$

D'autre part, la quantité fixée dq_f est évidemment proportionnelle au nombre de sites vacants et au nombre de chocs. On a donc :

$$dq_f = kN \cdot S \cdot dt \quad (k = \text{constante})$$

et par suite :

$$\frac{dS}{dt} = - b \cdot k \cdot N \cdot S_0 \cdot S$$

C'est à dire que la disparition des sites est assimilable à une réaction d'ordre 1 par rapport à ces sites.

2°/ Mais on peut aussi admettre qu'une portion de surface, même recouverte, peut encore fixer de nouvelles molécules et même que la fixation crée de nouveaux sites, en quantité d'ailleurs moins importante que celle des sites disparus.

Dans ces conditions, la fixation d'une molécule doit entraîner la disparition d'un nombre de sites proportionnel à S (et non à S_0), le coefficient de proportionnalité ne pouvant d'ailleurs plus être assimilé à la surface du contact adsorbant-adsorbant, mais prenant le sens d'un coefficient inconnu. On a alors :

$$dS = - b \cdot S \cdot dq_f$$

et

$$S = S_0 e^{-bq_f}$$

et, d'autre part :

$$dq_f = k \cdot N \cdot S \cdot dt$$

et par suite :

$$\frac{dS}{dt} = - b \cdot k \cdot N \cdot S^2$$

La disparition des sites est alors assimilable à une réaction d'ordre 2 par rapport à ces sites.

Dans le premier cas, on le voit (figure I-3), la quantité fixée ne peut dépasser une valeur limite correspondant à l'occupation totale des sites. Dans l'autre, q_f peut devenir infini.

Remarquons encore que les relations ci-dessus peuvent s'écrire :

Dans le premier cas :

$$\frac{dq_f}{dt} = k.N.S_o (1-bq_f)$$

Dans le deuxième cas :

$$\frac{dq_f}{dt} = k.N.S_o = k.N.S_o e^{-bq_f}$$

La deuxième relation n'est autre que la loi d'Elovich et il est très généralement admis aujourd'hui qu'elle représente mieux les faits expérimentaux que la première. L'hypothèse correspondante serait donc à préférer.

Nous ferons cependant le calcul cinétique dans les deux cas.

B - Cinétique de désorption :

Ici encore deux hypothèses différentes sont en présence :

1°/ Presque toujours, on admet comme évident que la désorption est un processus d'ordre 1. La vitesse de désorption, dq_d/dt est alors proportionnelle à la quantité de molécules adsorbées n_a et on a :

$$dq_d = k'.n_a . dt$$

2°/ Une hypothèse différente peut cependant être envisagée. Pour une adsorption à plusieurs couches et à la condition que la quantité adsorbée soit suffisante, seules les molécules extérieures au contact du gaz seraient susceptibles de se désorber. Or, malgré les irrégularités, la surface de contact entre le gaz et ces molécules est sensiblement constant et égale à la surface de l'adsorbant. La vitesse de désorption dq_d/dt serait alors constante et la désorption elle-même deviendrait un processus d'ordre 0.

Comme nous allons le voir, cette hypothèse conduit à une relation logarithmique entre la quantité adsorbée à l'équilibre et la pression. C'est justement la forme de l'isotherme de Temkin (4). L'hypothèse correspondante est donc à retenir.

C - Cinétique globale d'adsorption

Comme nous l'avons déjà écrit, la quantité totale n_a de molécules adsorbées varie, pendant le temps dt , de :

$$dn_a = dq_f - dq_d$$

Pour obtenir une loi cinétique de l'adsorption, nous devons donc expliciter dq_f et dq_d en utilisant les hypothèses exposées ci-dessus. En pratique, du fait que la fixation d'ordre 1 concerne essentiellement les couches monomoléculaires et la désorption d'ordre 0 les couches polymoléculaires, trois combinaisons seulement sont possibles :

1°/ Fixation d'ordre 1 (Langmuir) + désorption d'ordre 1.

2°/ Fixation d'ordre 2 (Elovich) + désorption d'ordre 1.

3°/ Fixation d'ordre 2 (Elovich) + désorption d'ordre 0.

Nous allons établir successivement les relations mathématiques correspondantes.

1er Cas : Fixation d'ordre 1 + Désorption d'ordre 1.

On a alors :

$$dn_a = (k.N.S. - k'n_a)dt \quad \text{avec } S = S_0 (1 - bn_a)$$

d'où l'équation différentielle :

$$\frac{dn_a}{dt} + (kbNS_0 + k')n_a - kNS_0 = 0$$

L'intégration de cette équation donne la loi cinétique :

$$n_a = \frac{kNS_0}{kbNS_0 + k'} \left| 1 - e^{-(kbNS_0 + k')t} \right|$$

La quantité n_∞ adsorbée à l'équilibre ($t = \infty$) est égale à :

$$n_\infty = \frac{kNS_0}{kbNS_0 + k'}$$

valeur que l'on obtiendrait directement en annulant la dérivée $\frac{dn_a}{dt}$

Comme N est proportionnel à la pression P du gaz, on retrouve évidemment pour cette valeur asymptotique, la loi classique de Langmuir :

$$n_\infty = \frac{\gamma P}{\alpha P + \beta}$$

2ème Cas : Fixation d'ordre 2 + Désorption d'ordre 1.

On a encore :

$$dn_a = (k N S - k'n_a) dt$$

mais ici :

$$S = S_0 e^{-bn_a}$$

d'où l'équation différentielle :

$$\frac{dn_a}{dt} - k NS_0 e^{-bn_a} + k'n_a = 0$$

C'est une équation à variable séparée, non intégrable simplement.

L'allure générale de la courbe est évidemment la même que celle de Langmuir. On vérifie d'ailleurs aisément que, si les coefficients numériques ont même valeur, les deux courbes sont, non seulement tangentes, mais aussi osculatrices à l'origine, les dérivées premières et secondes dn_a/dt et d^2n_a/dt^2 étant identiques pour $n_a = 0$.

L'asymptote, c'est à dire la quantité adsorbée à l'équilibre, est donnée par la condition $dn_a/dt = 0$. Soit :

$$k'n_\infty = kNS_0 e^{-bn_\infty}$$

En fonction de la pression P du gaz, cette relation est de la forme :

$$\alpha P = n_\infty e^{bn_\infty}$$

que nous appellerons, dans ce qui suit, isotherme d'Elovich.

Il est facile de voir graphiquement (fig. I-4), que cette asymptote correspond à une valeur de n_{∞} supérieure à celle de Langmuir, résultat d'ailleurs évident a priori, puisque le deuxième cas correspond à une adsorption en plusieurs couches.

Enfin, si l'on étudie le phénomène au voisinage de l'origine, c'est à dire en négligeant la désorption, on aboutit à l'équation :

$$\frac{dn_a}{dt} = k N S_0 e^{-bn_a}$$

d'où :

$$n_a = \frac{1}{b} \text{Ln} (1 + kbNS_0 t)$$

C'est la forme intégrale de l'équation d'Elovich telle que l'a exprimée Landsberg (12). La courbe correspondante est également osculatrice à l'origine à la courbe réelle, aussi bien qu'à la courbe de Langmuir.

3ème Cas : Fixation d'ordre 2 + Désorption d'ordre 0.

On a ici :

$$dn_a = (k N S - k'') dt$$

L'équation n'étant valable qu'à partir du temps t_0 au bout duquel un recouvrement suffisant n_0 de la surface est atteint. En remplaçant S par sa valeur, il vient :

$$\frac{dn_a}{dt} = k N S_0 e^{-bn_a} - k''$$

Après séparation des variables et intégration entre t_0 et t, on obtient :

$$k''(t-t_0) = n_0 - n_a + \frac{1}{b} \text{Ln} \frac{k N S_0 e^{-bn_0} - k''}{k N S_0 e^{-bn_a} - k''}$$

La valeur asymptotique n_{∞} de n_a vérifie la condition $dn_a/dt = 0$.

Elle vaut :

$$n_{\infty} = \frac{1}{b} \text{Ln} \alpha P$$

C'est l'équation de l'isotherme de Temkin.

En réalité, cependant, Temkin considère qu'une adsorption en couche monomoléculaire et retrouve l'isotherme logarithmique en admettant que les sites ne possèdent pas tous le même pouvoir adsorbant. On voit que le mécanisme envisagé ici (fixation d'ordre 2 + Désorption d'ordre 0 avec des sites identiques) conduit à la même relation, mais s'applique au cas des couches polymoléculaires. L'isotherme d'Elovich qui peut s'écrire :

$$n_{\infty} + \frac{1}{b} \text{Ln} n_{\infty} = \frac{1}{b} \text{Ln} \alpha P$$

ne diffère d'ailleurs de celui de Temkin que par le terme : $\frac{1}{b} \text{Ln} n_{\infty}$ qui est négligeable devant n_{∞} dès que la quantité adsorbée est assez importante et il n'est pas certain que l'expérience permette de distinguer les deux lois de façon significative.

Remarquons enfin que le passage de la désorption d'ordre 1 à celle d'ordre 0 doit se faire sans discontinuité de la vitesse. La constante k'' est donc égale à la valeur $k'n_0$ du terme de Langmuir au temps t_0 .

Les deux courbes sont alors tangentes au point (t_0, n_0) , mais à la différence de ce qui a lieu à l'origine pour les courbes d'Elovich et de Langmuir, elles ne sont pas osculatrices en ce point, la courbe correspondant à l'isotherme de Temkin croissant nettement plus vite que celle d'Elovich.

La figure (I-5) résume les positions relatives des courbes cinétiques d'adsorption dans les trois cas envisagés.

On conçoit que la distinction expérimentale de courbes d'allures si comparables ne soit pas facile, d'autant plus que plusieurs mécanismes différents peuvent se succéder.

D - Influence de la pression sur la vitesse d'adsorption.

Cette influence résulte immédiatement des relations que nous avons établies, car seul N dépend de la pression et lui est proportionnel. On constate que pour un degré d'avancement constant (n_a donné), et à une température bien déterminée, la vitesse d'adsorption dn_a/dt est fonction linéaire de la pression P quel que soit le mécanisme envisagé. En particulier la vitesse initiale est proportionnelle à la pression.

Il convient, évidemment, d'envisager la possibilité de prédissociation du gaz, et dans ce cas, de remplacer P par une puissance fractionnaire comme nous l'avons déjà indiqué.

E - Rôle de la température dans l'adsorption.

Nous avons admis implicitement que la fixation et la désorption étaient deux processus élémentaires. On peut donc admettre la loi d'Arrhenius pour l'influence de la température sur chacun de ces deux processus, et plus particulièrement sur les constantes k , k' et k'' introduites précédemment.

1°/ Comparaison entre les énergies d'activation de fixation et de désorption.

La figure (I-6) représente l'énergie potentielle (E) d'une molécule de gaz en fonction de sa distance à la surface du solide (d). La molécule étant plus stable à l'état adsorbé qu'à l'état libre, le point A qui représente la molécule fixée est plus bas que le palier BC qui représente le niveau énergétique de la molécule libre. Le point S est le sommet de la barrière d'énergie que doit franchir la particule pour se fixer sur la surface, ou inversement pour se désorber. Il apparaît sur la figure que la différence $\epsilon_f - \epsilon_d$ est négative. Il en est de même de la différence $E_f - E_d$ évaluée pour une mole.

2°/ Application aux isothermes. Equations des isobares d'adsorption.

L'étude cinétique développée précédemment permet d'établir la relation entre la valeur de n_∞ et la température.

a) Cas de l'isotherme homographique.

Nous avons déduit pour n_∞ la relation :

$$n_\infty = \frac{k N S_0}{k N S_0 (1-b) + k'}$$

si on admet que k et k' suivent la loi d'Arrhenius, on peut négliger les variations de N et écrire :

$$n_{\infty} = \frac{k_o N S_o \exp - \frac{E_f}{RT}}{k_o N S_o (1-b) \exp - \frac{E_f}{RT} + k'_o \exp - \frac{E_d}{RT}}$$

ou encore :

$$\frac{1}{n_{\infty}} = (1-b) + \frac{k'_o}{k_o N S_o} \exp \frac{E_f - E_d}{RT}$$

Comme $E_f - E_d$ est négatif, on vérifie bien que n_{∞} diminue si la température croît.

b) Cas de l'isotherme logarithmique.

l'isotherme est donné cette fois par :

$$n_{\infty} = \frac{1}{b} \ln \frac{kN}{k''}$$

D'après le raisonnement précédent, on a :

$$k'' = k''_o \exp - \frac{E_d}{RT}$$

Scit :

$$n_{\infty} = \frac{1}{b} \ln \frac{k_o N}{k''_o} + \frac{1}{bR} \frac{E_d - E_f}{T}$$

On aboutit à la même conclusion que précédemment. La quantité adsorbée limite diminue si la température augmente.

3°/ Influence de la température sur la vitesse d'adsorption

Nous traiterons seulement le cas de la monocouche. Un raisonnement analogue conduirait au même résultat pour les multicouches à isotherme logarithmique.

La vitesse d'adsorption peut s'écrire :

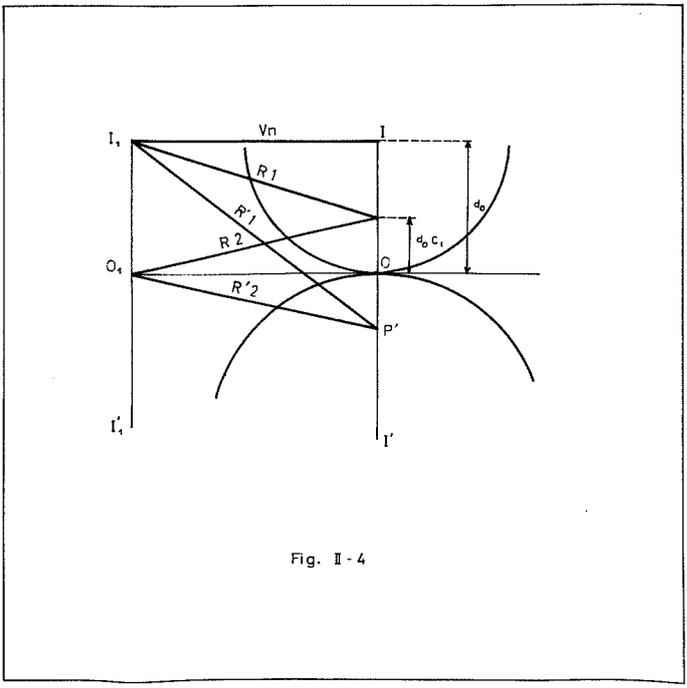
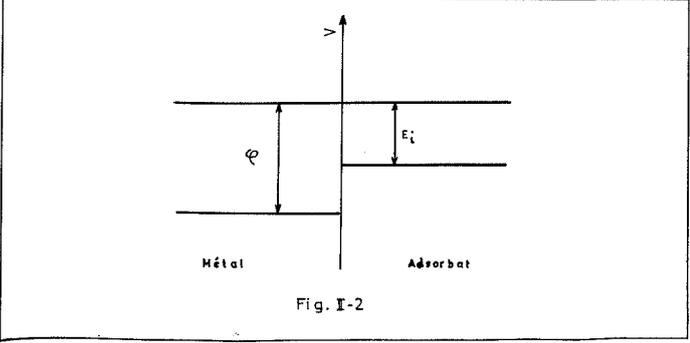
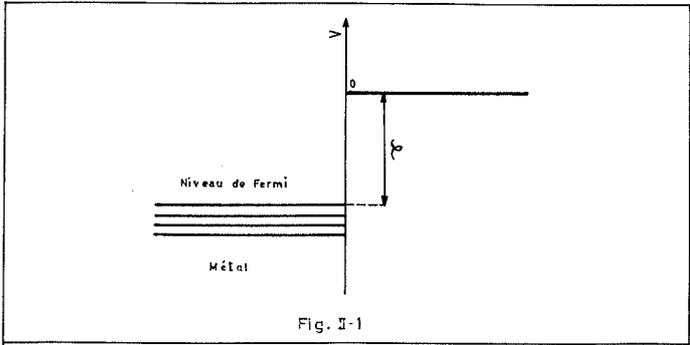
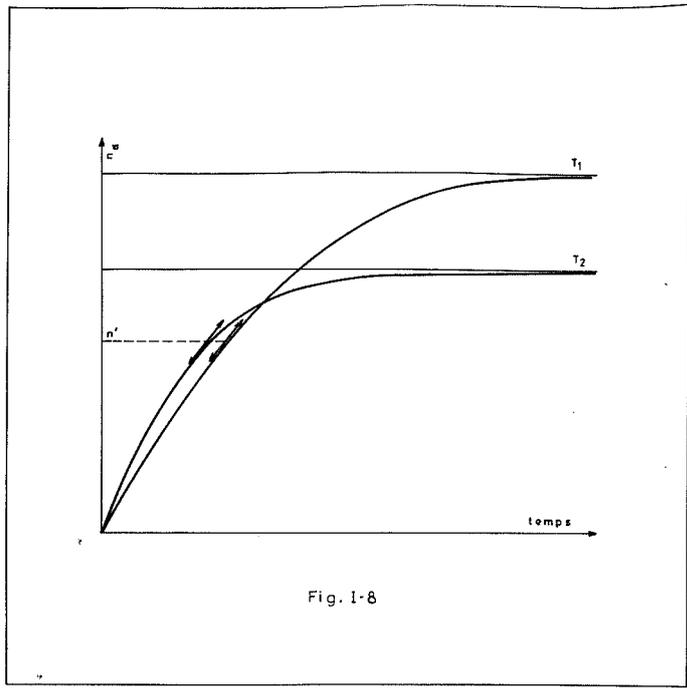
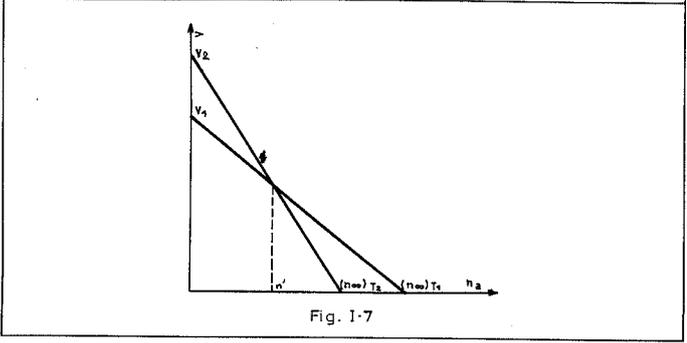
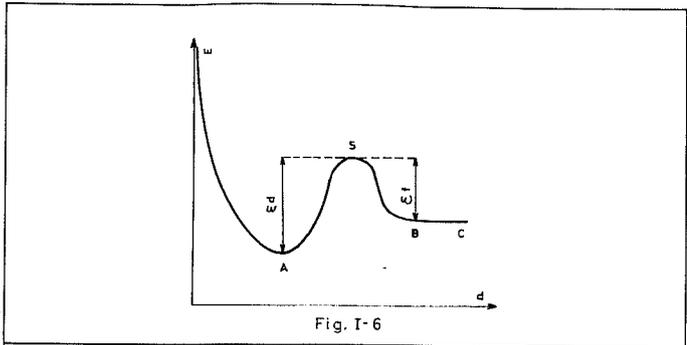
$$v = \frac{dn_a}{dt} = k_o N S_o (1-b n_a) \exp - \frac{E_f}{RT} - k'_o n_a \exp - \frac{E_d}{RT}$$

Pour une pression et une température donnée, les courbe $v(n_a)$ sont des droites. La figure (1-7) montre le déplacement de ces droites lorsque la température varie. Pour la température T_1 et $n_a = 0$, on a :

$$v_1 = k_o N S_o \exp - \frac{E_f}{RT_1}$$

pour la température $T_2 > T_1$ et $n_a = 0$, on a :

$$v_2 = k_o N S_o \exp - \frac{E_f}{RT_2} \quad \text{donc } v_1 < v_2$$



Or, d'après ce que nous avons vu précédemment, si $n_a = n_\infty$, on a :

$$(n_\infty)_{T_1} > (n_\infty)_{T_2}$$

Il existe donc un certain degré d'avancement n' pour lequel les deux vitesses sont égales.

Ces résultats entraînent la disposition relative des courbes cinétiques de la figure (I-8). Une telle disposition a été signalée entre autre, par Smeltzer et ses collaborateurs (14) pour l'adsorption de l'oxygène sur l'argent à 180, 220 et 300°C.

Remarque : dans la partie initiale des courbes cinétiques, la désorption étant négligée, la cinétique obéit à la loi d'Arrhenius. C'est le cas en particulier de la loi d'Elovich.

Chapitre II

LA LIAISON ADSORBANT-ADSORBAT : POTENTIEL DE DOUBLE COUCHE

On distingue habituellement entre adsorption physique et chimisorption, suivant la nature de la liaison entre l'adsorbat et l'adsorbant. Dans l'adsorption physique, le gaz est lié au métal par des forces de faibles intensités du type Van der Waals. Dans la chimisorption, les liaisons gaz-métal sont de nature chimique, c'est à dire ioniques ou covalentes. Nous ne nous occupons ici que de ce deuxième cas. L'existence de ces liaisons chimiques implique des possibilités de transfert des électrons.

Un électron mobile à l'intérieur d'un métal ne peut généralement pas sortir spontanément. Au voisinage de la surface, les conditions ne sont plus les mêmes qu'à l'intérieur du métal. La compensation des forces n'existe plus. La surface se comporte comme une couche positive. Cette couche exerce sur l'électron interne une force électrostatique qui l'empêche de franchir la surface du solide. Si on veut extraire un électron, il faut donc fournir un travail. Pour préciser ce travail, il est nécessaire de connaître le niveau énergétique de l'électron que l'on veut extraire. On convient de choisir le niveau de Fermi. On appellera donc travail de sortie W_s , le travail fourni à un électron, pris dans le solide au niveau de Fermi, quand on l'éloigne indéfiniment de la surface et qu'on l'abandonne sans vitesse. Ce travail peut être déterminé expérimentalement. On appelle potentiel d'extraction, le potentiel correspondant φ tel que :

$$W_s = e\varphi$$

La force de rappel diminue rapidement quand on s'éloigne de la surface et le travail W_s est pratiquement fourni sur une distance de quelques angströms. On a donc la barrière de potentiel abrupte que montre la figure II-1.

Comme le font remarquer Culver et Tompkins (16), la présence de l'adsorbat modifie la barrière de potentiel à la surface du métal. Deux cas sont à distinguer correspondant respectivement à l'adsorption d'ions positifs ou négatifs.

Le premier cas, est celui où le potentiel d'ionisation E_i du gaz est inférieur au potentiel φ . Le niveau énergétique de l'électron dans l'adsorbat à l'état neutre est plus élevé que le niveau de Fermi du métal. Les électrons tendront ainsi à être transférés depuis l'adsorbat jusque dans le métal (fig. II-2).

Il se forme alors à la surface du solide une double couche électrique dont l'armature externe est constituée par les ions G^+ et l'armature interne par les électrons.

Le deuxième cas, correspond à une affinité électronique de l'adsorbat supérieure à W_s , ce qui correspond à un potentiel $E_A > \varphi$. Il existe un niveau énergétique des électrons dans l'adsorbat ionisé G^- plus bas que le niveau de Fermi du métal (fig. II-3).

Un électron peut être transféré du métal sur l'adsorbat. Il existe alors une double couche électrique dont l'armature externe est négative.

La liaison covalente représente le cas intermédiaire dans lequel le niveau de Fermi du métal est le même qu'un état énergétique des électrons dans l'adsorbat neutre. La phase chimisorbée est stabilisée par des échanges d'électrons. Cette liaison fait intervenir un électron du métal et un électron du gaz pour former une orbitale. On conçoit que ce cas ne peut être qu'exceptionnel.

Cependant, si les deux niveaux énergétiques des électrons dans le gaz et le métal sont voisins, les échanges seront possibles, mais l'orbitale sera déplacée du côté de l'élément le plus électro-négatif. La liaison sera covalente avec un certain caractère ionique. La surface présentera donc encore une double couche électrique, négative vers l'extérieur si le gaz est plus électro-négatif que le métal, positive vers l'extérieur dans le cas contraire.

Sauf, cas exceptionnel de covalence pure, la surface recouverte par chimisorption possèdera donc une double couche de charges. Celle-ci introduit une différence de potentiel $\Delta\phi$ entre la surface et le plan contenant les charges externes ; différence de potentiel qui modifie le travail d'extraction d'un électron. On a ainsi le moyen de déterminer expérimentalement $\Delta\phi$.

A partir des valeurs ainsi trouvées il est possible, par application des relations d'Helmoltz⁽⁺⁾, de déterminer les caractéristiques des liaisons adsorbat-adsorbant (distances inter-ioniques ou moment dipolaires) (17).

En fait, l'application des relations d'Helmoltz suppose la distribution des charges uniforme et continue. Or, dans le condensateur d'Helmoltz, la distance entre armatures est du même ordre de grandeur que celle qui sépare les charges sur une même face. On ne peut donc plus appliquer les formules classiques du condensateur plan. D'autre part, le champ électrique n'étant pas uniforme à la surface du condensateur, il existe des points de sortie préférentiels des électrons. Tenant compte de ces faits, nous nous proposons d'établir la nouvelle valeur du potentiel de sortie en ces points et de les confronter à l'expérience dans les deux cas (adsorption ionique ou covalente) définis ci-dessus.

I - CALCUL DE LA VARIATION DU POTENTIEL ELECTRONIQUE DANS L'ADSORPTION DISCONTINUE.

Nous admettrons que les sites d'adsorption du solide sont constitués par les atomes de ce solide. Nous supposerons également que la répartition des atomes superficiels du solide est la même en l'absence et en présence du gaz adsorbé.

Soit, donc un atome adsorbé I (fig. II-4) sur un atome superficiel I' du support. La liaison II' possède un certain caractère ionique exprimé quantitativement par son pourcentage C_i . Désignons par d_o la distance du centre de I à la surface OO_1 du métal, définie comme le plan tangent aux sphères constituant les atomes superficiels de ce métal. d_o représente donc le rayon de l'atome adsorbé.

Si la liaison était purement covalente, les centres de gravité des charges positives et négatives seraient confondus et par symétrie ils seraient sur la surface en O.

Si la liaison était purement ionique, I serait alors un ion dont nous supposerons la charge concentrée en son centre. On pourra donc dire que les centres de gravités des deux espèces d'électricité sont en I et au symétrique de I par rapport à la surface (pour respecter l'équipotentielle OO_1).

Pour une liaison à caractère ionique C_i , différent de zéro et de un, on peut admettre que les centres de gravité des charges sont en deux points P et P' symétriques par rapport à la surface. Si on pose qu'en ces points la charge électrique a la valeur élémentaire entière (e), comme le moment électrique de la liaison μ est d'après la définition de C_i :

$$\mu = 2 e d_o C_i$$

et que d'autre part

on a :

$$\mu = e . P P'$$

(+) On rappelle que ces relations s'écrivent (17) en cgs u.e.s. avec les notations employées ici :

Dans le cas ionique pur :

$$\Delta\phi = \frac{4\pi d_o S_o e}{\epsilon}$$

Dans le cas covalent à caractère ionique :

$$\Delta\phi = \frac{2\pi \mu S_o}{\epsilon}$$

La distance des points P et P' est telle que :

$$PP' = 2 d_o C_i$$

Les constantes utilisées dans la théorie que nous allons développer étant toutes exprimées en unités CGS u.e.s., nous effectuerons les calculs dans ce système les résultats étant cependant convertis en volt.

Désignons par I_1 un point de sortie d'électron de même cote que I.

Soit r_n la distance II_1 (fig. II-4) la variation $\Delta\phi$ du potentiel d'extraction électronique en ce point due à la présence de I n'est autre que :

$$-\chi_{I_1}$$

en désignant par φ_{I_1} le potentiel créé en I_1 par les deux charges P et P'. D'après la figure II-4, on calcule facilement les distances :

$$P I_1 = R_1 = \sqrt{r_n^2 + d_o^2 (1-C_i)^2}$$

$$P' I_1 = R'_1 = \sqrt{r_n^2 + d_o^2 (1+C_i)^2}$$

Le potentiel en I_1 créé par P est :

$$(\varphi_{I_1})_P = -\frac{e}{\epsilon R_1} = -\frac{e}{\epsilon \sqrt{r_n^2 + d_o^2 (1-C_i)^2}}$$

le potentiel en I_1 créé par P' est :

$$(\varphi_{I_1})_{P'} = \frac{e}{\epsilon R'_1} = \frac{e}{\epsilon \sqrt{r_n^2 + d_o^2 (1+C_i)^2}}$$

Dans ces formules, e représente la charge élémentaire en valeur algébrique. Il est positif si l'élément adsorbé est plus électropositif que le support, et négatif dans le cas contraire. Nous reviendrons d'autre part ci-dessous sur la valeur à donner à la permittivité ϵ . Le potentiel en I_1 est donc :

$$\varphi_{I_1} = \frac{e}{\epsilon} \left(\frac{1}{\sqrt{r_n^2 + d_o^2 (1+C_i)^2}} - \frac{1}{\sqrt{r_n^2 + d_o^2 (1-C_i)^2}} \right)$$

et la variation du potentiel d'extraction due à la présence de I adsorbé est :

$$\Delta\phi = -\frac{e}{\epsilon} \left[\frac{1}{\sqrt{r_n^2 + d_o^2 (1+C_i)^2}} - \frac{1}{\sqrt{r_n^2 + d_o^2 (1-C_i)^2}} \right]$$

On voit que $\Delta\phi$ est positif si e est positif, et négatif dans le cas contraire.

On peut toujours considérer que tous les atomes métalliques I' sont placés sur des cercles concentriques de centre I'_1 et de rayon r_n , n désignant le numéro d'ordre du cercle considéré à partir du centre. Soit S_n le nombre d'atomes sur le $n^{\text{ème}}$ cercle. La variation du potentiel d'extraction électronique globale est :

$$\Delta\phi = \sum_n S_n \Delta\phi_n$$

d'où :

$$\Delta\phi = - \frac{e}{\epsilon} \sum_n S_n \left[\frac{1}{\sqrt{r_n^2 + d_o^2 (1+C_i)^2}} - \frac{1}{\sqrt{r_n^2 + d_o^2 (1-C_i)^2}} \right]$$

Jusqu'à présent, nous avons supposé que le rayon d_o de l'atome adsorbé était indépendant du caractère ionique de la liaison dans laquelle cet atome est engagé. Ceci est incorrect. En effet, pour une liaison purement ionique, $d_o = d_{oi}$, rayon ionique de l'élément adsorbé. Pour une liaison purement covalente, on a : $d_o = d_{oc}$, rayon de covalence de l'élément adsorbé. Or, on sait que le rayon ionique est très différent du rayon de covalence. Il faut donc introduire une correction sur d_o .

Pour une liaison à caractère ionique C_i tel que :

$$0 < C_i < 1$$

on doit avoir :

$$d_{oi} < d_o < d_{oc} \quad \text{si l'élément I est le plus électropositif.}$$

et

$$d_{oi} > d_o > d_{oc} \quad \text{si l'élément I est le plus électronégatif.}$$

par suite de notre ignorance sur la variation de d_o avec C_i , nous admettrons une relation linéaire :

$$d_o = d_{oi} C_i + d_{oc} (1-C_i)$$

qui satisfait aux conditions limites.

Les variations de d_o sont représentées sur la figure II-5.

Nous avons aussi supposé que tous les atomes du support pouvaient être recouverts. Ceci est possible si d_o est plus petit que la moitié de la distance entre deux atomes solides (a). Il n'en est plus de même dans le cas contraire ($d_o > a$), à cause de l'empêchement stérique. Nous introduirons donc dans l'expression de $\Delta\phi$ un facteur de correction k qui ne sera égal à 1 que si $d_o < a$.

On écrira alors dans le cas général :

$$\Delta\phi = - \frac{e}{k\epsilon} \sum_n S_n \left[\frac{1}{\sqrt{r_n^2 + d_o^2 (1+C_i)^2}} - \frac{1}{\sqrt{r_n^2 + d_o^2 (1-C_i)^2}} \right]$$

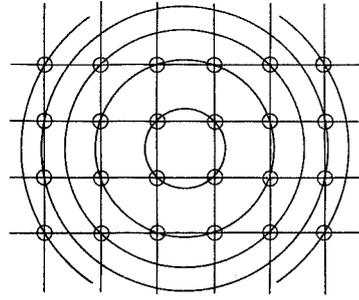
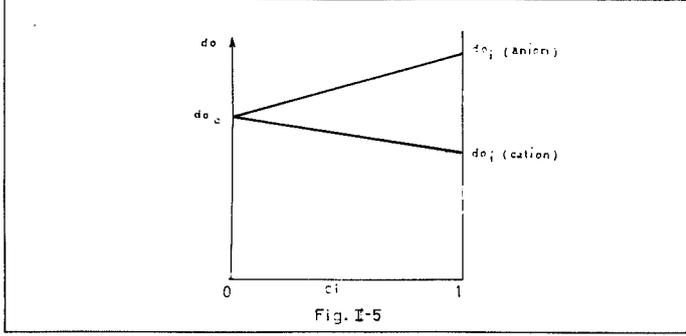
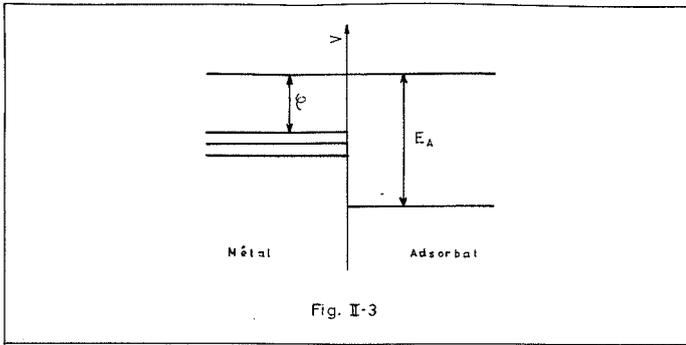


Fig. II-6

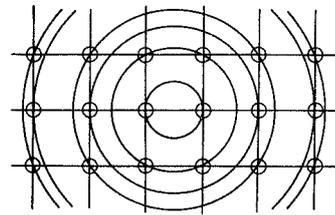


Fig. II-7

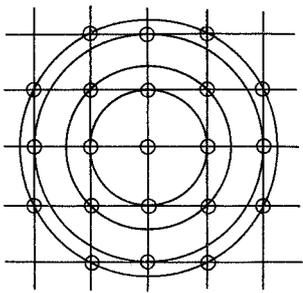
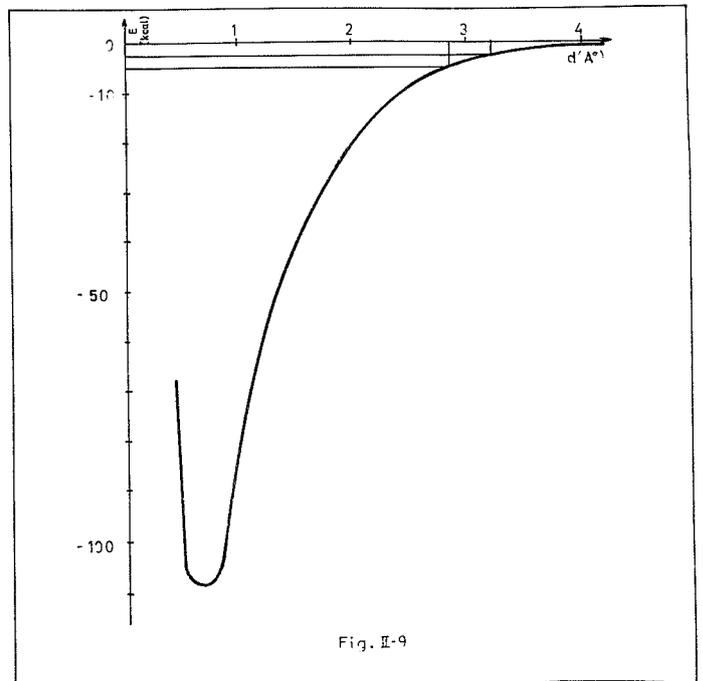


Fig. I-8



et dans le cas particulier d'une adsorption ionique pure ($C_i = 1$, $d_o = d_i$)

$$\Delta\phi = - \frac{e}{k\epsilon} \sum_n S_n \left[\frac{1}{\sqrt{r_n^2 + 4 d_{oi}^2}} - \frac{1}{r_n} \right]$$

En ce qui concerne ϵ , deux cas sont à distinguer :

1°) - le point de sortie envisagé est loin des nuages électroniques de l'adsorbat., ce qui peut se produire soit si l'atome adsorbé est petit par rapport au paramètre de l'adsorbant, soit au contraire, s'il est trop gros et laisse des sites d'adsorption vides. Dans ce cas, nous prendrons évidemment $\epsilon = 1$.

2°) - l'électron sortant traverse un nuage électronique de l'adsorbat. La permittivité ϵ de ce milieu n'est alors pas connue. Cependant, on peut admettre avec Higuchi (18) que cette constante est due à la polarisation des atomes adsorbés. L'induction électrique D est :

$$D = E + 4\pi P$$

P désigne la polarisation et est reliée à la polarisabilité α des atomes par :

$$P = v\alpha E$$

v désigne le nombre d'atomes par unité de volume. Si S_o est le nombre de sites par unité de surface, v est donné par :

$$v = \frac{S_o}{d_o}$$

comme on a la relation :

$$D = \epsilon E$$

il vient :

$$\epsilon = 1 + \frac{4\pi S_o \alpha}{d_o}$$

α est connu pour un certain nombre d'atomes ; on peut donc calculer $\Delta\phi$. En toute rigueur, le facteur correctif k intervient dans v ; il faudrait remplacer S_o par S_o/k ; mais le manque de précision sur les valeurs de α rend cette correction illusoire. Nous poserons donc dans le calcul de ϵ , $k = 1$.

Les formules établies ci-dessus permettront alors de calculer $\Delta\phi$ en n'importe quel point de la surface. Contrairement au cas simplifié d'Helmoltz (distribution continue de charges), cette valeur varie avec le point choisi. Ses minimums correspondront donc à des points de sortie préférentiels qu'on peut ainsi déterminer.

II - APPLICATIONS A QUELQUES SYSTEMES

A - Calcul de la variation du potentiel d'extraction pour les supports cubiques centrés.

Pour simplifier, nous n'envisagerons que des adsorbants à maille cubique centrée. Les calculs seront effectués pour la face (1,0,0) de ces métaux. Ces faces présentent une maille carrée de côté 2a (en Angströms). Le nombre total d'atomes par cm^2 S_o est :

$$S_o = \frac{1 \text{ cm}^2}{(2a)^2} \cdot 10^{16}$$

Dans le cas où tous les atomes du support sont recouverts, les points de sortie préférentiels I_1 sont placés de façon symétrique par rapport à l'ensemble des sites. Sur les faces que nous considérons, deux positions sont possible : le centre ω des carrés (figure II-6) et le milieu M des côtés (figure II-7).

Si, à cause de l'empêchement stérique, ($a < d_o < a\sqrt{2}$), un atome sur deux seulement du support est recouvert, on aura $k = 2$. Les points de sortie préférentiels seront ω définis ci-dessus, et le point N situé à la verticale d'un atome non recouvert du support (figure II-8).

1°) Calcul du potentiel au point ω

On peut considérer que les sites d'adsorption sont répartis sur des cercles d'ordre n et de centre ω (figure II-6) les rayons r_n de ces cercles obéissent à la relation :

$$R_n = a \sqrt{(2l + 1)^2 + (2m + 1)^2}$$

l et m sont des entiers positifs ou nuls. Le nombre $S_n/4$ d'atomes placés sur un quart de cercle d'ordre n défini par les deux nombres l et m, est le nombre de couples de valeurs x et y obéissant à la relation :

$$(2l + 1)^2 + (2m + 1)^2 = (2x + 1)^2 + (2y + 1)^2$$

x et y sont des entiers positifs ou nuls.

Le rayon r_n peut se mettre sous la forme $r_n = a\sqrt{Z_n}$. Le tableau II-1 donne les valeurs de S_n et de Z_n pour chaque cercle n. Les sommes ont été effectuées pour n=50, ce qui tient compte de l'influence de 454 atomes sur un rayon de $a\sqrt{578}$ angströms soit 24,0416 a.

2°) Calcul du potentiel au point M

Les sites d'adsorption sont encore répartis sur des cercles d'ordre n et de rayon $r_n = a\sqrt{Z_n}$, mais de centre M (figure II-7). Le tableau II-2 donne les valeurs de S_n et de Z_n pour chaque cercle n. Ici les sommes doivent être effectuées jusqu'à n=94, ce qui correspond à l'influence de 446 atomes pour arriver au même rayon de $a\sqrt{578}$ angströms, que précédemment.

3°) Calcul du potentiel au point N

Les sites d'adsorption sont encore répartis sur des cercles centrés cette fois en N. (figure II-8). A la condition de prendre $k = 2$ lors du calcul du potentiel, on peut compter tous les atomes du support. Le tableau II-3 donne les valeurs de S_n et de Z_n pour chaque cercle n. Les sommes ont été effectuées jusqu'à n=58, soit pour un rayon maximal de $a\sqrt{576}$ angströms.

Les calculs ont été effectués à la machine I.B.M.

Les rayons ioniques et atomiques sont donnés d'après Pauling (19). Les polarisabilités d'après Higuchi, Ree et Eyring (17). Les pourcentages ioniques des liaisons sont estimés à partir des électronégativités de Pauling (19) par la relation de cet auteur :

$$C_i = 1 - e^{\frac{x_g - x_m}{4}}$$

x_g et x_m sont respectivement les électronégativités de l'adsorbat et de l'adsorbant.

TABLEAU II-1

Valeurs de n , S_n et Z_n , au point de sortie ω

n	S_n	Z_n	n	S_n	Z_n
1	4	2	26	8	274
2	8	10	27	16	290
3	4	18	28	8	298
4	8	26	29	8	306
5	8	34	30	8	314
6	12	50	31	12	338
7	8	58	32	8	346
8	8	74	33	8	362
9	8	82	34	16	370
10	8	90	35	8	386
11	4	98	36	8	394
12	8	106	37	16	410
13	8	122	38	16	442
14	16	130	39	12	450
15	8	146	40	8	458
16	4	162	41	8	466
17	16	170	42	8	482
18	8	178	43	8	490
19	8	194	44	8	514
20	8	202	45	8	522
21	8	218	46	16	530
22	8	226	47	8	538
23	8	234	48	8	554
24	4	242	49	8	562
25	16	250	50	12	578

TABLEAU II - 2

Valeurs de n , S_n et Z_n , au point de sortie M.

n	S_n	Z_n	n	S_n	Z_n	n	S_n	Z_n
1	2	1	33	4	181	65	4	377
2	4	5	34	8	185	66	4	389
3	2	9	35	4	193	67	4	397
4	4	13	36	4	197	68	4	401
5	4	17	37	8	205	69	4	405
6	6	25	38	8	221	70	4	409
7	4	29	39	6	225	71	4	421
8	4	37	40	4	229	72	12	425
9	4	41	41	4	233	73	4	433
10	4	45	42	4	241	74	2	441
11	2	49	43	4	245	75	8	445
12	4	53	44	4	257	76	4	449
13	4	61	45	4	261	77	4	457
14	8	65	46	8	265	78	4	461
15	4	73	47	4	269	79	4	477
16	2	81	48	4	277	80	8	481
17	8	85	49	4	281	81	8	485
18	4	89	50	6	289	82	8	493
19	4	97	51	4	293	83	8	505
20	4	101	52	8	305	84	4	509
21	4	109	53	4	313	85	4	521
22	4	113	54	12	325	86	2	529
23	4	117	55	4	327	87	8	533
24	2	121	56	4	333	88	4	541
25	8	125	57	4	337	89	8	545
26	4	137	58	4	349	90	4	549
27	8	145	59	4	353	91	4	557
28	4	149	60	2	361	92	8	565
29	4	153	61	8	365	93	4	569
30	4	157	62	4	369	94	4	577
31	6	169	63	4	373			
32	4	173	64	4	375			

TABLEAU II-3
Valeurs de n , S_n et Z_n au point de sortie N

n	S_n	Z_n	n	S_n	Z_n	n	S_n	Z_n
1	4	4	21	8	164	41	8	388
2	4	8	22	8	180	42	4	392
3	4	16	23	4	196	43	12	400
4	8	20	24	12	200	44	8	404
5	4	32	25	8	208	45	8	416
6	4	36	26	8	212	46	8	424
7	8	40	27	8	232	47	8	436
8	8	52	28	8	244	48	8	452
9	4	64	29	4	256	49	8	464
10	8	68	30	16	260	50	8	468
11	4	72	31	8	272	51	4	484
12	8	80	32	4	288	52	8	488
13	12	100	33	8	292	53	16	500
14	8	104	34	8	296	54	4	512
15	8	116	35	8	320	55	16	520
16	4	128	36	4	324	56	8	544
17	8	136	37	8	328	57	8	548
18	4	144	38	16	340	58	4	576
19	8	148	39	8	356			
20	4	160	40	8	360			

B - Premier exemple : Adsorption du sodium sur le tungstène

Par la méthode du déplacement de la caractéristique d'une diode, Bosworth et Rideal (20) ont mesuré une variation du potentiel d'extraction de 2,8 V.

Les données numériques que nous avons utilisées pour le calcul de $\Delta\phi$ sont les suivantes :

Rayon ionique du sodium $\text{Na}^+ / d_{oi} = 0,95 \text{ \AA}$
Rayon de covalence du sodium : $d_{oc} = 1,572 \text{ \AA}$
Paramètre du tungstène : $2a = 3,16 \text{ \AA}$ (21)
Polarisabilité du sodium $\alpha = 0,2 \cdot 10^{-24}$
Electronégativité du sodium : $x_g = 1$
Electronégativité du tungstène : $x_m = 1,4$.

Plusieurs auteurs ayant avancé que la liaison superficielle entre le sodium et le tungstène était purement ionique (17), nous avons d'abord effectué le calcul de $\Delta\phi$ en admettant cette hypothèse. Dans ce cas, puisque d_{oi} est inférieur à a , les points de sortie envisagés sont ω et M, avec $k=1$. Nous avons étudié deux cas : extraction de l'électron dans le vide ($\epsilon = 1$) et extraction dans le nuage du sodium ($\epsilon = 1,26$). Les résultats suivants ont été obtenus :

Sortie en ω - dans le vide $\Delta\phi = 9,78 \text{ V}$.
- dans le nuage $\Delta\phi = 7,73 \text{ V}$.

Sortie en M - dans le vide $\Delta\phi = 11,6 \text{ V}$.
- dans le nuage $\Delta\phi = 9,19 \text{ V}$.

D'autre part, l'utilisation de la relation d'Helmoltz donne :

- dans le vide $\Delta\phi = 17,2 \text{ V}$.
- dans le nuage $\Delta\phi = 13,6 \text{ V}$.

On constate que toutes les valeurs obtenues sont très éloignées de la valeur expérimentale de 2,8 V. Devant ces résultats, nous avons abandonné l'hypothèse d'une liaison purement ionique, en lui substituant celle d'une liaison mixte dont le caractère ionique a été estimé à $C_i = 0,15$; ce qui donne pour le rayon de l'atome de sodium : $d_o = 1,48 \text{ \AA}$. d_o étant plus petit que a ($a = 1,54 \text{ \AA}$), les points de sortie à envisager seront encore ω et M avec $k = 1$. Etant donné le faible écart entre les valeurs de d_o et a , il est probable que l'extraction se fera dans le nuage de l'atome de sodium ($\epsilon = 1,17$). Nous avons toutefois calculé le potentiel dans les deux cas. Les résultats suivants ont été obtenus :

Sortie en ω - dans le vide 3,25 V.
- dans le nuage 2,78 V.

Sortie en M - dans le vide 3,64 V.
- dans le nuage 3,11 V.

Les valeurs calculées étant plus faibles en ω qu'en M, il semble que la sortie ω soit préférentielle (chemin d'énergie minimale). D'autre part, l'application de la relation d'Helmoltz donne :

- dans le vide 26,6 V.
- dans le nuage 22,8 V.

On constate un gros écart entre nos valeurs et celles obtenues par application de la formule d'Helmoltz ; alors que le potentiel calculé en ω avec extraction dans le nuage (2,78 V.) est en excellent accord avec la valeur expérimentale de 2,8 V.

Le calcul inverse à partir de la valeur expérimentale de $\Delta\phi$ conduit à la présence d'une liaison

covalente à 15% ionique, le rayon de l'atome de sodium serait de $1,47 \text{ \AA}$ et le moment électrique de la liaison de 2,14 D.

En conclusion, la liaison superficielle sodium-tungstène n'est vraisemblablement pas purement ionique, mais fortement covalente. Les valeurs obtenues la rendent comparable à la liaison chlore-hydrogène dans le chlorure d'hydrogène. Ce résultat concorde mieux avec le caractère métallique correspondant aux propriétés usuelles du tungstène.

C - Deuxième exemple : Adsorption du potassium sur le tungstène

Par la même méthode que pour le sodium, Bosworth et Rideal (20) ont mesuré, dans le cas du potassium sur le tungstène, une modification du potentiel d'extraction de 2,9 V.

Nous avons utilisé les données numériques suivantes :

rayon ionique du potassium : $1,33 \text{ \AA}$
rayon de covalence : $2,025 \text{ \AA}$
paramètre du tungstène : $2a=3,16 \text{ \AA}$
polarisabilité du potassium : $0,88 \cdot 10^{-24}$
Electronégativité du potassium : 0,9
Electronégativité du tungstène : 1,4.

Comme dans le cas précédent, nous avons d'abord effectué les calculs dans l'hypothèse d'une liaison purement ionique. Les résultats obtenus sont, suivant le modèle, compris entre 8,72 et 18,06 V. Les valeurs données par la relation d'Helmoltz sont de 13,2 et 24,2 V. Toutes les valeurs ainsi calculées sont très loin de la valeur expérimentale.

Les résultats précédents nous conduisent à envisager une liaison covalente dont le caractère ionique est estimé à 18%. A partir de cette valeur, on calcule pour le rayon de l'atome de potassium, 1,89 Å. Ce rayon étant supérieur à la demie maille du support ($a=1,58$), nous choisissons $k=2$ (x). Les calculs de potentiel effectués dans les différents cas donnent une valeur satisfaisante pour la modification de potentiel d'extraction lorsque l'électron est extrait dans le vide ($\epsilon=1$) au point ω . On obtient $\Delta\phi = 2,71$ V. Le résultat obtenu par la relation d'Helmoltz est : 34,4 V.

En conclusion, à saturation, les atomes de potassium recouvrent la moitié des atomes de tungstène. La liaison possède un caractère ionique d'environ 18%, d'où un moment dipolaire de 3,5 Debyes.

D - Autres exemples :

La méthode utilisée dans les deux exemples précédents se généralise pour l'adsorption de n'importe quel gaz univalent sur un support cubique centré. Le tableau II-4 réunit les données pour cinq autres cas. Le tableau II-5 indique les résultats obtenus par notre méthode pour le potentiel $\Delta\phi$, la valeur du coefficient k à saturation et les caractéristiques des liaisons mises en jeu.

(x) L'hypothèse $k=1$ qui correspondrait à un recouvrement total, mais avec déformation notable de l'atome de potassium, conduit à des valeurs de $\Delta\phi$ différentes de la valeur expérimentale (3,42 V.). Cette hypothèse est donc à écarter.

Système	d_{oi}	d_{oc}	2a	α $\times 10^{24}$	x_g	x_m
Cs/W	1,69	2,35	3,16	2,46	0,8	1,4
Ba/W	1,53	1,98	3,16	2,5	1	1,4
Sr/W	1,32	1,91	3,16	1,6	1	1,4
H/W	2,08	0,30	3,16	0	2,1	1,4
H/Fe	2,08	0,30	2,86	0	2,1	1,6

Tableau II-4

Système	C_i %	$\Delta\phi$ exp.	$\Delta\phi$ calculé	k	$\mu(D)$	ϵ	point de sortie	d_o
Cs/W	22	2,8 ^a 3 ^b	2,93	2	4,6	1	N	2,20
Ba/W	15	2,4 ^c 1,9 ^d	2,28	2	2,3	1	ω	1,91
Sr/W	12	2,2 ^e	1,74	2	2,8	1	ω	1,84
H/W	4	-1,04 ^f -1,26 ^g -0,48 ^h	-1,08	1	0,15	1	M	0,37
H/Fe	2,5	-0,19 ⁱ	-0,08	1	0,18	1	M	0,34

Tableau II-5

(a)	voir référence	(22 et 23)
(b)	" " "	(24)
(c)	" " "	(25)
(d)	" " "	(26)
(e)	" " "	(26)
(f)	" " "	(27)
(g)	" " "	(20)
(h)	" " "	(28)
(i)	" " "	(29)

L'accord des valeurs expérimentales et calculées pour $\Delta\phi$ est généralement satisfaisant. On notera, cependant, un écart dans le cas de l'adsorption de l'hydrogène sur le fer. Ceci peut provenir du faible rayon de l'atome d'hydrogène qui donne la possibilité à cet atome de s'adsorber sur d'autres sites que les atomes superficiels, par exemple, au point ω . Une telle adsorption entraînerait une valeur pour k inférieure à 1 et augmente ainsi la valeur du potentiel.

III - DETERMINATION DES CHALEURS INITIALES D'ADSORPTION

Les calculs précédents concernant la modification du potentiel d'extraction lors de l'adsorption ont permis de construire un modèle satisfaisant pour la couche adsorbée. La détermination des chaleurs initiales d'adsorption va nous permettre de confirmer ce modèle.

A - Méthode de calcul

Considérons l'adsorption d'un gaz diatomique G_2 sur un métal M et admettons que cette adsorption se fasse sous forme atomique (voir chapitre 3). On appelle chaleur initiale d'adsorption, la quantité de chaleur mise en jeu lors de la fixation de la première molécule de gaz. Cette grandeur peut être déterminée expérimentalement par extrapolation de la courbe donnant la chaleur différentielle d'adsorption en fonction du degré de recouvrement de la surface. Par suite de cette extrapolation, la valeur mesurée comporte une incertitude importante.

Au cours de l'adsorption, il y a rupture d'une liaison G-G qui met en jeu l'énergie E_G et formation de deux liaisons G-M mettant en jeu l'énergie $2E$. En outre, il est probable que les deux atomes G se fixeront sur deux atomes M voisins. L'énergie d'interaction entre atomes G n'est alors pas rigoureusement nulle. Soit E_{Gr} cette énergie résiduelle d'interaction. D'après le principe de l'état initial et de l'état final, la chaleur d'adsorption de la molécule est donnée par :

$$Q_o = 2E - E_G + E_{Gr}$$

Q_o représente bien la chaleur initiale, car on ne fait pas intervenir la présence d'autres molécules adsorbées.

Si le gaz adsorbé est monoatomique, on a évidemment directement :

$$Q_o = E$$

Il faut donc calculer les grandeurs E , E_G et E_{Gr} qui interviennent dans ces relations.

1°) Détermination de E

On sait que Pauling (19) a exprimé la différence des électronégativités de deux éléments M et G dans un composé binaire MG par la relation :

$$23,06 (x_G - x_M)^2 = E - \frac{E_G + E_M}{2}$$

E_G a la signification déjà vue, E_M représente l'énergie de la liaison M-M en kcal/mole. On déduit de cette expression :

$$2E = E_G + E_M + 2.23,06 (x_G - x_M)^2$$

2°) Détermination de E_M :

Nous utiliserons la méthode de Higuchi et de ses collaborateurs (18). E_M peut s'exprimer en fonction de la chaleur de vaporisation V_M du métal ; dans son réseau un métal est directement lié à n voisins immédiats. On aura :

$$E_M = \frac{2V_M}{n}$$

n est égal à 8 pour les métaux cubiques centrés et à 12 pour les métaux cubiques.

3°) Détermination de E_G :

Dans le cas des gaz diatomiques, E_G est en général connu. Si l'adsorbat est un métal, la vapeur est généralement monoatomique. E_G n'intervient donc pas dans l'expression de Q_0 , mais il est nécessaire de connaître sa valeur pour évaluer E d'après Pauling. Nous le calculerons de la même façon que E_M à partir des chaleurs de vaporisation.

4°) Détermination de E_{Gr} :

Désignons par 2a le paramètre cristallin du support, et admettons que les deux atomes G se fixent sur deux atomes M contigus. E_{Gr} représente l'énergie de la molécule G_2 lorsque la distance internucléaire est 2a. Cette valeur se calcule à partir de la relation de Morse (30) (voir chapitre 3).

$$E_{Gr} = E_G e^{-2\beta(2a-r_0)} - 2e^{-\beta(2a-r_0)}$$

r_0 est la distance internucléaire de la molécule G_2 dans son état fondamental. β est une constante donnée par :

$$\beta = 0,245 \frac{\omega}{2} \frac{m}{\sqrt{2 E_G}}$$

si ω est le nombre d'ondes de vibration normale de G_2 et m la masse de G.

B - Applications à quelques systèmes

Nous avons repris les systèmes étudiés précédemment à l'exception du système potassium/tungstène pour lequel nous ne possédions aucune valeur expérimentale de comparaison pour la chaleur d'adsorption. Les chaleurs de vaporisation rassemblées ci-dessous ont permis le calcul de E_M et celui de E_G dans le cas des vapeurs métalliques.

Le seul gaz diatomique étudié ici est l'hydrogène. La figure II-9 donne la courbe de Morse de la molécule H_2 , les valeurs $r_0 = 0,75 \text{ \AA}$, $\omega = 4405 \text{ cm}^{-1}$ et $E_G = 103 \text{ kcal}$ sont fournies par Herzberg (32). Cette courbe permet de calculer E_{Gr} pour l'adsorption sur le tungstène ($2a = 3,16 \text{ \AA}$) et sur le fer ($2a = 2,86 \text{ \AA}$).

Le tableau (II-7) rassemble les valeurs nécessaires aux calculs ainsi que les valeurs de Q_0 calculées et expérimentales.

La comparaison des résultats expérimentaux et des valeurs calculées conduit à distinguer deux cas :

Métal	V (a) kcal/at.g.	Système cristallin (b)	n	E_G ou E_M kcal/liaison
Na	26,35	c.c	8	6,6
Cs	18,8	c.c	8	4,7
Ba	46	c.c	8	11,5
Sr	40,6	c.f.c	12	6,8
W	183	c.c	8	46
Fe	95,2	c.c	8	23,8

Tableau II-6 (a) voir référence (31)
(b) voir référence (21)

Système	E_G	E_M	x_G	x_M	E_{Gr}	E	$Q_{calculé}$	$Q_{exp.}$
Na/W	6,6	46	1	1,4	0	30	30	32 (a)
Cs/W	4,7	46	0,7	1,4	0	36,6	36,6	67,8 (b)
Ba/W	11,5	46	0,9	1,4	0	34,5	34,5	80 à 86 (c)
Sr/W	6,8	46	1	1,4	0	30,1	30,1	75 à 82 (d)
H/W	103	46	2,1	1,4	2,5	88,8	71,1	45 (e)
H/Fe	103	23,8	2,1	1,6	5	72,5	41,0	32 (f)

Tableau II-7 (a) voir référence (33) (b) voir référence (34)
(c) voir référence (26) (d) voir référence (26)
(e) voir référence (35) (f) voir référence (36)

1°) l'adsorbat est peu encombrant par rapport à l'adsorbant
C'est le cas des systèmes Na/W, H/W, et H/Fe, le coefficient de remplissage à saturation est égal à 1. L'accord, compte tenu des approximations, est acceptable.

2°) l'adsorbat est très encombrant.
C'est le cas des systèmes Cs/W, Ba/W et Sr/W. Le coefficient de remplissage à saturation est plus petit que 1. Les valeurs calculées sont sensiblement moitié des valeurs expérimentales. Ceci peut s'expliquer par des interactions non négligeables entre l'atome fixé et les atomes du support non directement liés. Dans le cas du tungstène pour la face (1,0,0), il s'agit des quatre atomes les plus voisins.

une valeur meilleure que Q_0 serait donnée par la relation :

$$Q_0 = E + 4E'$$

E' étant l'énergie d'interaction négligée.

Théoriquement, E' se calcule par la courbe de Morse des molécules binaires : Cs-W, Ba-W et Sr-W, mais notre ignorance des fréquences de vibration nous interdit l'emploi de cette relation.

En définitive, les calculs des modifications des potentiels de surface et des chaleurs initiales d'adsorption confirment les modèles choisis pour les structures des couches adsorbées. Il en résulte que la présence des atomes superficiels voisins n'influe pratiquement pas sur le caractère de la liaison adsorbat-adsorbant, les deux éléments constituant une molécule superficielle comparable à une molécule isolée.

Nous n'avons pas envisagé ici le cas des gaz polyvalents.

Nous avons, cependant, au cours de notre travail, abordé ces cas, mais les résultats obtenus, notamment pour l'adsorption de l'oxygène et de l'azote sur le tungstène et le fer laissent entrevoir qu'il faut considérer une liaison multiple entre l'atome de gaz et plusieurs atomes du support, chacun d'eux n'échangeant vraisemblablement qu'une seule valence avec l'adsorbat. Le modèle devient alors plus délicat à traiter.

Chapitre III

ETUDE ENERGETIQUE DU SYSTEME FORME PAR UNE MOLECULE DE GAZ

AU VOISINAGE D'UN METAL.

APPLICATION AU SYSTEME HYDROGENE - SODIUM.

I - RAPPELS SUR L'ENERGIE POTENTIELLE DES MOLECULES DIATOMIQUES

Heitler et London (37) ont étudié, à partir de l'équation de Schrödinger, les caractéristiques de la molécules d'hydrogène. Ils ont montré que l'énergie potentielle de cette molécule était représentée par la courbe déjà rencontré (fig. II-9). Leur calcul fait apparaître que cette énergie peut, au moins formellement, être considérée comme la somme de deux termes. D'une part l'énergie dite coulombienne due à des interactions électrostatiques, d'autre part une énergie dite d'échange. La figure III-I représente d'après Hirschfelder - Daniels (43), la courbe qui donne la proportion d'énergie coulombienne en fonction de la distance internucléaire. On voit que cette proportion varie dans des limites relativement étroites surtout à partir de 1 Angström. (La position d'équilibre se situe à 0,75 Å).

Ces résultats ont permis la mise au point d'une méthode de calcul approximative pour le traitement des molécules binaires plus complexes. On admet que l'énergie potentielle totale E est la somme de deux termes : A, énergie coulombienne et a, énergie d'échange.

$$E = A + a$$

On considère comme constant, pour une molécule donnée, le rapport r défini par :

$$r = \frac{A}{A + a}$$

rapport qui représente la fraction coulombienne de l'énergie.

Bartlett et Furry (39) ont montré que ce rapport dépend surtout du nombre quantique principal n des électrons engagés dans la liaison. Pour les molécules homonucléaires dans lesquelles la liaison est assurée par des électrons s, ils ont dressé le tableau III-I qui donne r en fonction de n.

n	1	2	3	4
r	0,12	0,22	0,32	0,40

Tableau III-1

On voit que, si on peut calculer E, et si on connaît r, il sera possible de calculer les deux contributions A et a.

Rydberg (40) a donné une méthode pour construire point par point la courbe donnant l'énergie potentielle E en fonction de la distance internucléaire à partir des états de rotation et de vibration observés en spectroscopie. Cependant, il est plus pratique de posséder une expression analytique, même approchée, de cette courbe. Il en existe un certain nombre. Celle de Morse (30) est sans doute la plus utilisée. Cet auteur a cherché une forme pour E qui satisfasse aux conditions suivantes, déduites des courbes expérimentales de Rydberg.

- I - La courbe doit être asymptotique à une valeur finie si la distance internucléaire tend vers l'infini.
- 2 - Elle doit posséder un seul minimum pour $d = d_0$ (position d'équilibre).
- 3 - Elle doit donner les énergies permises de l'oscillateur anharmonique.
- 4 - Elle doit devenir infinie ou tout au moins prendre des valeurs élevées pour $d = 0$.

En prenant comme origine des énergies l'état des deux atomes au repos infiniment éloignés l'un de l'autre, la fonction :

$$E = D \left[e^{-2\beta(d-d_0)} - 2e^{-\beta(d-d_0)} \right]$$

satisfait aux conditions précédentes.

D représente l'énergie de dissociation de la molécule. β est constante reliée à la fréquence de vibration fondamentale ω_0 (exprimée en cm^{-1}), à D (exprimé en cm^{-1}) et à la masse moyenne μ (en grammes) par la relation :

$$\beta = 0,245 \left(\frac{\mu \omega_0^2}{4 D} \right)$$

avec :

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

m_1 et m_2 sont les masses des atomes en grammes. La figure III-2 donnée par Herzberg (32) montre la bonne concordance entre la courbe expérimentale de Rydberg et celle calculée par Morse pour la molécule d'hydrogène.

Les grandeurs D et ω_0 sont déduites des données spectroscopiques.

II - ENERGIE POTENTIELLE D'UN SYSTEME DE QUATRE ATOMES/FORMULE DE LONDON.

Soit un système de quatre atomes susceptibles de se lier simplement par l'intermédiaire d'électrons deux à deux. Les énergies de chaque couple d'atomes sont (figure III-3) :

$$E_{MN} = A_1 + a_1 \quad ; \quad E_{MP} = B_1 + b_1 \quad ; \quad E_{MQ} = C_1 + c_1$$

$$E_{PQ} = A_2 + a_2 \quad ; \quad E_{NQ} = B_2 + b_2 \quad ; \quad E_{NP} = C_2 + c_2$$

$A_1, A_2, B_1, B_2, C_1, C_2$, sont les fractions coulombiennes de ces énergies.

$a_1, a_2, b_1, b_2, c_1, c_2$, sont les fractions d'échange.

A partir des postulats de la mécanique ondulatoire, par utilisation de la méthode des variations, London (57) a établi la relation qui permet de calculer l'énergie potentielle totale E du système à partir des grandeurs ci-dessus. En posant :

$$E_c = A_1 + A_2 + B_1 + B_2 + C_1 + C_2 \quad (\text{énergie coulombienne})$$

$$a = a_1 + a_2 \quad ; \quad b = b_1 + b_2 \quad ; \quad c = c_1 + c_2$$

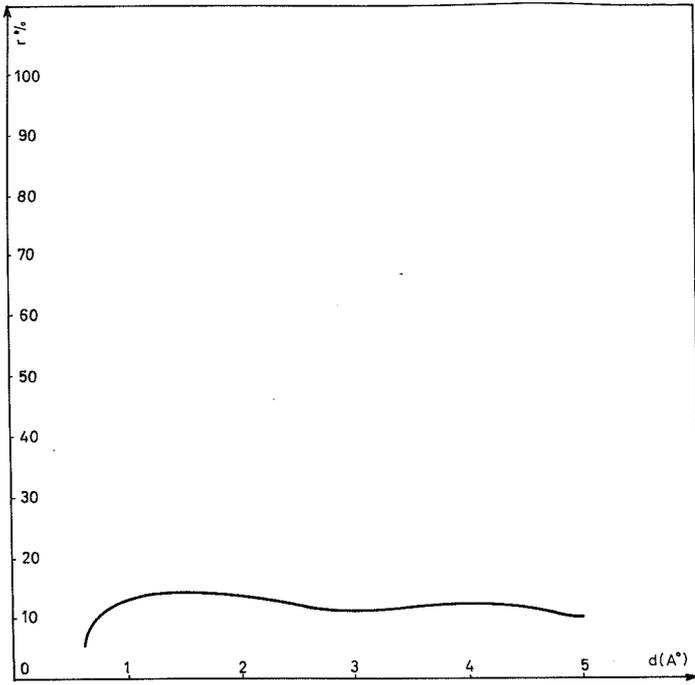


Fig. III-1

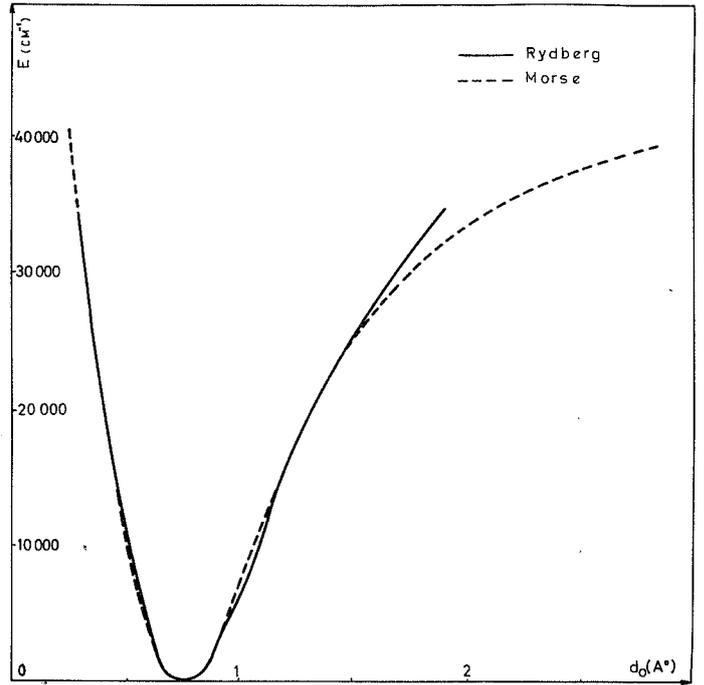


Fig. II-2

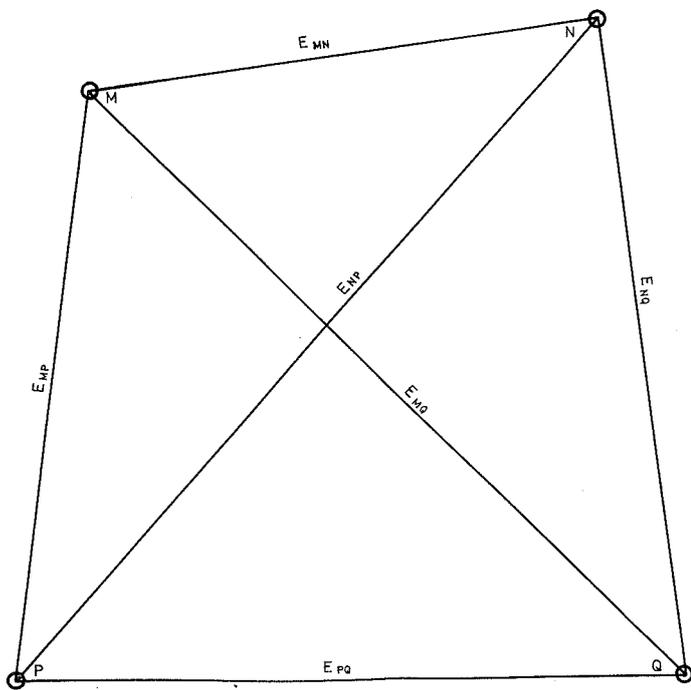


Fig. III-3

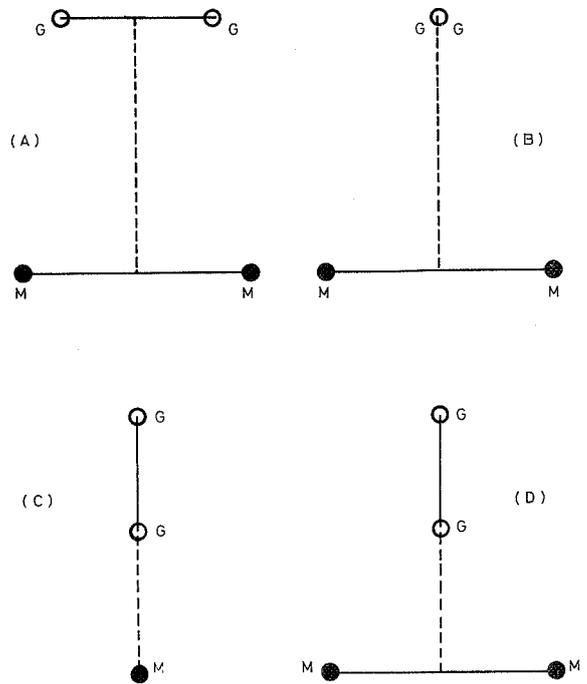


Fig. III-4

La relation de London s'écrit :

$$E = E_c - \left\{ \frac{1}{2} \left[(a-b)^2 + (b-c)^2 + (c-a)^2 \right] \right\}^{1/2}$$

Connaissant les courbes d'énergie potentielle des molécules MN, PQ, MQ, NP, NQ et MQ, ainsi que les fractions coulombiennes r correspondantes, il est théoriquement possible de calculer E pour toutes les valeurs des différentes distances internucléaires.

III- ETUDE ENERGETIQUE D'UN SYSTEME GAZ-METAL AU COURS DE L'ADSORPTION.

Nous envisageons ici l'étude du comportement d'une molécule d'un gaz diatomique au cours de son adsorption sur la face (I, 0, 0) d'un métal appartenant au système cubique centré.

Le chapitre précédent nous a montré que les liaisons entre adsorbat et adsorbant étaient très voisines des liaisons chimiques classiques rencontrées dans les molécules isolées et que, dans la mesure où l'encombrement stérique de l'adsorbat le permet, on peut admettre qu'un atome de gaz se fixe sur chaque atome du support. Nous admettrons avec Pauling qu'une liaison dont le caractère ionique est inférieur à 50% peut pratiquement être considérée comme une liaison covalente ; ce qui nous permettra d'appliquer les résultats des paragraphes précédents. Ceci constitue évidemment une approximation, mais nous nous intéresserons surtout aux résultats qualitatifs de cette étude.

L'adsorption d'une molécule diatomique sur un métal sera considérée comme un problème à quatre atomes : les deux atomes de la molécule gazeuse et les deux atomes du support sur lesquels se fixeront les atomes de gaz. Il faut en outre envisager l'influence des atomes voisins du support. Pour les deux atomes métalliques, cette influence se traduit par le fait que leur distance reste pratiquement fixe. Sur la molécule de gaz, cette influence est négligeable pendant la plus grande partie de l'opération surtout si le paramètre cristallin du support est beaucoup plus grand que la distance internucléaire entre les atomes de gaz à l'état fondamental de la molécule.

Pour étudier le déroulement du processus, nous tracerons les équipotentielles en fonction des coordonnées du système. Dans le cas le plus général la représentation d'un système de quatre atomes requiert six paramètres indépendants (les six distances internucléaires par exemple). Dans le cas présent, nous allons voir qu'il est possible de diminuer de nombre de paramètres par des considérations de symétrie.

On peut imaginer plusieurs dispositions relatives de la molécule de gaz et des atomes du support avant la fixation. Nous envisagerons seulement celles qui respectent au maximum les éléments de symétrie communs. Ceci conduit à conserver uniquement les quatre modèles présentés par la figure III-4. Sur les modèles (a) et (b), la ligne G-G qui joint les noyaux des atomes de gaz reste parallèle à la surface du support, soit dans le même plan vertical que la droite M-M (a), soit dans un plan perpendiculaire (b). Sur le modèle (c) la ligne G-G est perpendiculaire à la surface du support, à la verticale d'un atome M. Sur le modèle (d), la droite G-G est encore perpendiculaire à la surface du support, mais est portée par la médiatrice du segment M-M.

En pratique, compte tenu du fait qu'à l'état adsorbé les atomes M et G sont directement en regard, seul le modèle (a) sera conservé.

La distance d_0 étant imposée par les interactions entre atomes métalliques, la définition du système ne requiert plus que deux paramètres indépendants. Nous avons choisi la distance d_1 entre les deux atomes de gaz et la distance d_2 entre la molécule et la surface (figure III-5). Les autres grandeurs de la figure III-5 sont calculables, en fonction des paramètres choisis, par les relations :

$$d'^2 = d_2^2 + \left(\frac{d_o + d_I}{2} \right)^2 ; \quad \text{tg } \alpha = \frac{2 d_2}{d_o - d_I}$$

$$d = \frac{d_o - d_I}{2 \cos \alpha} = \frac{d_2}{\sin \alpha}$$

En définitive, pour chaque couple de valeurs (d_I, d_2), on pourra, à l'aide de la formule de London, calculer l'énergie potentielle E du système ; à condition de connaître les courbes de Morse des molécules G_2 et GM ainsi que les fractions coulombiennes des énergies correspondantes. A partir des valeurs de E ainsi calculées, on tracera les lignes équipotentielles sur un diagramme en portant d_I en ordonnée et d_2 en abscisse. Le chemin suivi par le système sera le lieu des points d'énergie minimale, la ligne d'évolution suivant une "vallée" d'énergie potentielle.

IV - APPLICATION AU SYSTEME HYDROGENE-SODIUM

Les atomes de sodium constituent le réseau du support, leur distance sera donc supposée constante et égale à $d_o = 4,3 \text{ \AA}$ (21).

La courbe de Morse de la molécule d'hydrogène a déjà été tracée (figure II-9). Celle de la molécule NaH (figure III-6) est construite à partir des données rassemblées dans le tableau III-2 (32).

<u>Origine des énergies</u> : les deux atomes infiniment éloignés.		
<u>Valeurs des constantes</u> :		
$d_o = 1,9 \text{ \AA}$;	$\omega_o = 1172,2 \text{ cm}^{-1}$; $\beta = 1,06$
$D = 48,9 \text{ Kcal. ou } 17234 \text{ cm}^{-1}$;	$\mu = 0,96 \text{ g.}$

Tableau III-2

Remarquons qu'en appliquant la formule de Morse à la molécule NaH, on admet implicitement sa structure covalente. Cette hypothèse est ici justifiée. En effet, à partir des électro-négativités de Pauling (19) qui sont de 2,1 pour l'hydrogène et de 0,9 pour le sodium, on calcule un caractère ionique de 30%. Comme nous l'avons admis plus haut, le caractère ionique étant inférieur à 50%, la molécule peut bien être considérée comme covalente. Ceci n'implique pas qu'il en soit de même pour la liaison Na-H dans l'hydrure solide car alors l'enveloppement des atomes est très différent.

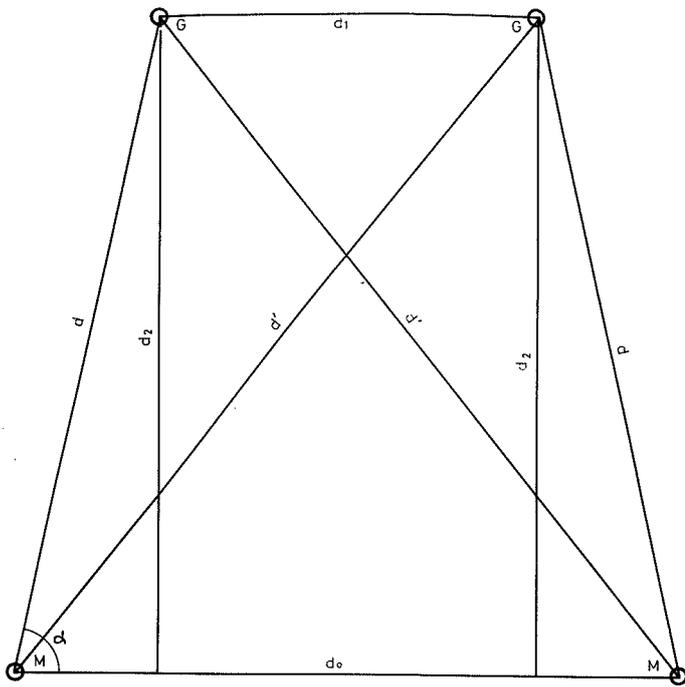


Fig. III-5

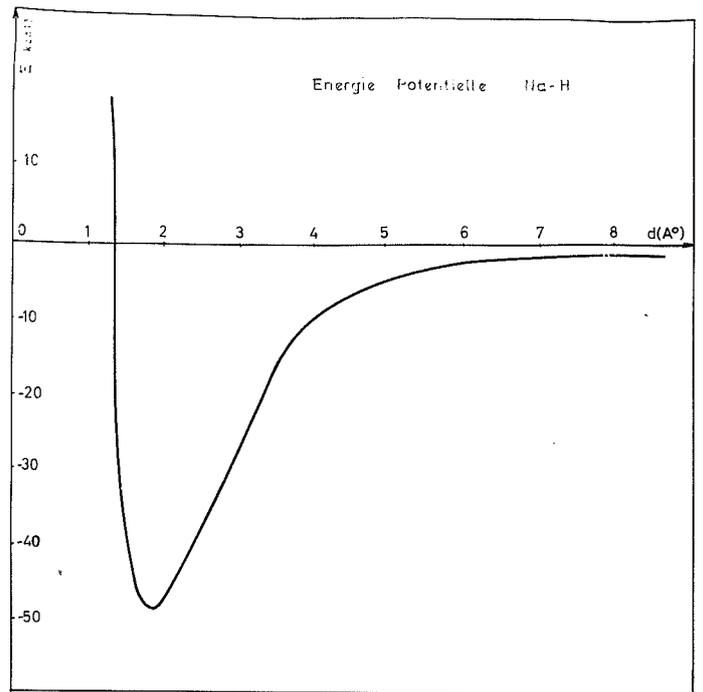


Fig. III-6

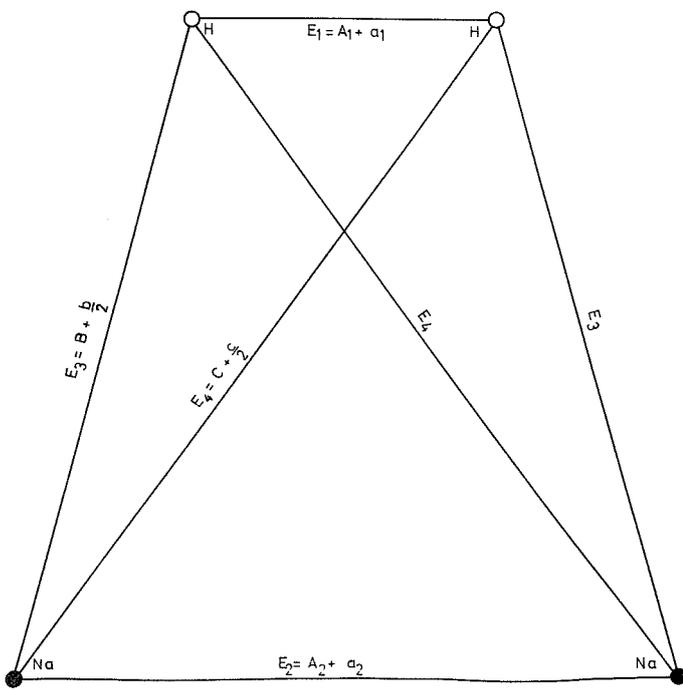
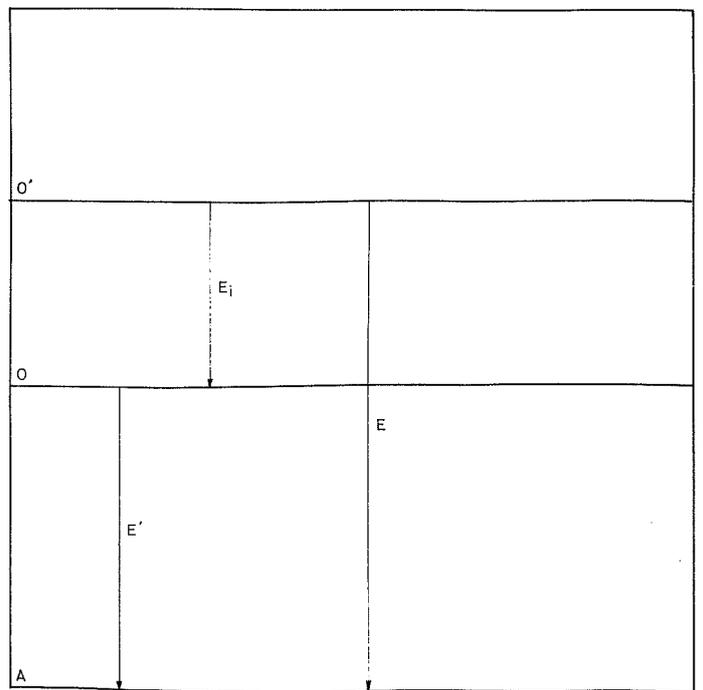


Fig. III-7



Examinons maintenant les fractions coulombiennes des énergies de liaison. La molécule d'hydrogène est homonucléaire, la liaison est assurée par des électrons. Is. D'après le tableau III-I la fraction coulombienne est de 12%. Pour simplifier nous avons choisi la valeur de 10% indiquée par Sugiura (41). La liaison Na-Na est aussi homonucléaire, mais les électrons de liaison sont au niveau 3s ; le tableau III-2 donne alors la valeur de 32% ; Rosen (42) indique 28%. Nous nous sommes arrêtés à la valeur moyenne de 30%. La molécule NaH n'étant pas homonucléaire, la fraction coulombienne de son énergie de liaison ne peut pas, théoriquement, se déduire du tableau III-2. Cependant, la liaison est encore assurée par des électrons. Nous avons choisi la valeur de 15%, comprise entre 10 et 30. Remarquons que cette valeur a été prise inférieure à la moyenne (20%) pour tenir compte de la proximité des électrons de liaison du noyau de l'hydrogène, proximité qui renforce le caractère "Is" de la liaison.

Par suite de la symétrie du système, la formule de London se simplifie. (La figure III-7 indique les notations utilisées), en particulier :

$$b_1 = b_2 = \frac{b}{2} \quad ; \quad c_1 = c_2 = \frac{c}{2}$$

$$B_1 = B_2 = B \quad ; \quad C_1 = C_2 = C$$

Les valeurs E_1 , E_3 et E_4 se déduisent des courbes de Morse pour un couple de valeurs (d_1, d_2) donné. D'après les valeurs des fractions coulombiennes choisies plus haut, on a :

$$A_1 = 10\% E_1 \quad ; \quad A_2 = 30\% E_2 \quad ; \quad B = 15\% E_3 \quad ; \quad C = 15\% E_4$$

$$a_1 = 90\% E_1 \quad ; \quad a_2 = 70\% E_2 \quad ; \quad b = 2.85\% E_3 \quad ; \quad c = 2.85\% E_4$$

$$\text{Posons } a = a_1 + a_2$$

Le terme coulombien E_c de la formule de London devient alors :

$$E_c = A_1 + A_2 + 2B + 2C$$

Le terme d'échange E_r reste exprimé par :

$$E_r = - \left\{ \frac{1}{2} \left[(a-b)^2 + (b-c)^2 + (c-a)^2 \right] \right\}^{1/2}$$

La relation de London s'écrit donc :

$$E = E_c + E_r$$

Elle donne l'énergie E du système pour tout couple de valeurs (d_1, d_2), l'origine de cette énergie étant celle du système lorsque les atomes sont infiniment éloignés les uns des autres. Dans le problème présent, il est plus intéressant de prendre comme origine l'état dans lequel se trouve le système lorsque la molécule d'hydrogène est infiniment éloignée de la surface du sodium. Par rapport à l'origine précédente l'énergie E_i de cet état est :

$$E_i = E_{H_2} + E_{Na_2}$$

E_{H_2} est l'énergie de dissociation de la molécule d'hydrogène soit -103 Kcal.

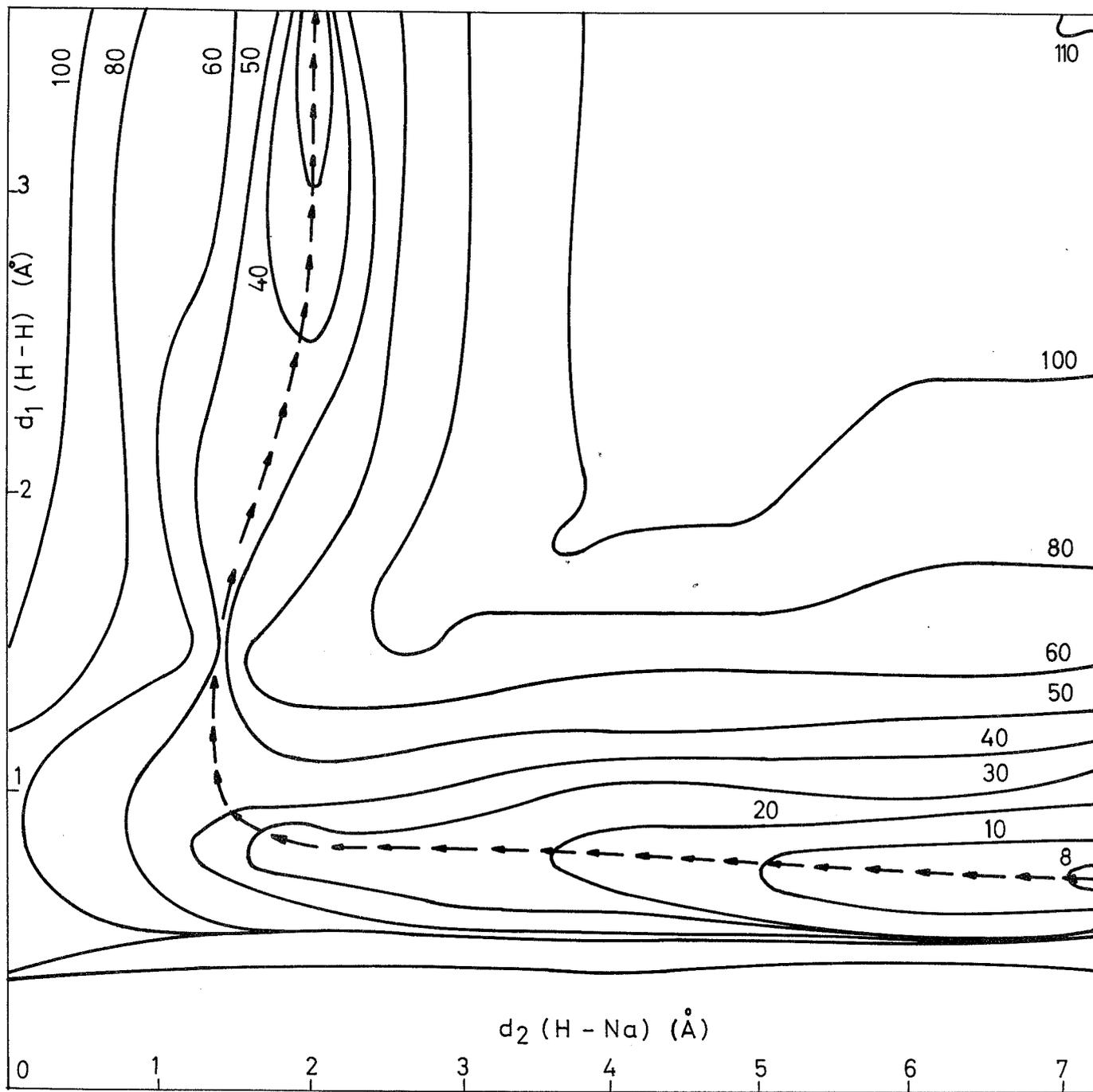


Fig. III-9

E_{Na_2} est l'énergie de rupture de la liaison Na-Na (égale à E_2) ; on peut l'évaluer à partir des chaleurs de vaporisation comme nous l'avons fait dans le chapitre précédent. Cette évaluation donne -6 Kcal.

d'où :

$$E_i = - 109 \text{ Kcal.}$$

le schéma de la figure III-8 montre que l'énergie du système pour un couple de valeurs (d_1, d_2), par rapport à la nouvelle origine est :

$$E' = E - E_i$$

soit :

$$E' = E + 109$$

Les calculs de E' ont été effectués à la machine I.B.M. en considérant tout les couples de valeurs (d_1, d_2) construits à partir des suites suivantes. (l'unité de longueur est l'angström). On a choisi pour d_1 les termes de la progression arithmétique de premier terme 0,2, de dernier 4,5 et de raison 0,1. Pour d_2 on a pris les termes de la même progression, avec comme premier terme 0,1 et dernier terme 8. En définitive on a calculé 3120 valeurs de E' . A partir de ces résultats, on a résolu le problème inverse, qui consiste à déterminer, par interpolation linéaire, les couples de valeurs (d_1, d_2) correspondant à une valeur donnée de E' multiple de 5 Kcal.

Les résultats obtenus ont permis le tracé du diagramme de la figure III-9. Ce diagramme met en évidence la "vallée" de potentiel suivie par la molécule et l'existence d'un "col" correspondant au complexe activé d'adsorption.

V - INTERPRETATION DU DIAGRAMME D'ENERGIE POTENTIELLE

On a fait figurer, en fléché, le trajet énergétique suivi par le système au cours de l'adsorption de la molécule d'hydrogène. Il apparaît que la molécule s'approche de la surface sans se dissocier jusqu'à une distance de 1,4 Å environ. La dissociation commence ensuite, en même temps, les atomes d'hydrogène s'écartent légèrement des atomes de sodium. La figure III-10 donne le trajet suivi par les deux atomes H.

Remarquons que le calcul développé ci-dessus ne permet pas d'évaluer l'énergie du système jusqu'à l'état final correspondant à $d_2 = 4,3$, car il faudrait alors tenir compte de l'interaction entre l'atome d'hydrogène et les trois autres atomes de sodium voisins. Cette interaction se traduirait évidemment par un puit de potentiel correspondant à l'état final. Dans cet état, la distance entre atomes H est de 4,3 Å, distance pour laquelle l'énergie résiduelle de la molécule d'hydrogène est nulle comme le montre la figure II-9.

D'autre part, à l'état adsorbé, la distance H-Na est environ de 2 Å. Ce résultat est en bon accord avec ceux du chapitre précédent. En effet, si on calcule cette distance par la méthode indiquée dans ce chapitre, à partir des rayons ioniques et covalents (tableau III-3) et du caractère ionique supposé de la liaison (30%), on obtient $d_2 = 2,2$ Å.

Tableau III-3

	d_{oi}	d_{oc}
Na	0,95	1,57
H	2,08	0,30

En conclusion, les résultats obtenus confirment le caractère purement chimique de la liaison adsorbat-adsorbant, et montrent que le processus d'adsorption est une véritable réaction accompagnée de la destruction de la molécule gazeuse.

DEUXIEME PARTIE

SYSTEMES HYDROGENE-

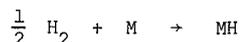
METAUX ALCALINS SOLIDES

Chapitre IV

DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

L'action de l'hydrogène sur les métaux alcalins a surtout été étudiée au point de vue chimique. Dès 1811, Gay-Lussac et Thenard (44) montrent que le sodium et le potassium se combinent à l'hydrogène à une température supérieure à 300°C. En 1874, Troost et Hautefeuille (45), reprenant les expériences des précédents, essayent d'établir la structure des composés formés et leur attribuent la formule MH_2 . En 1902, Moissan (46) fait passer un courant d'hydrogène pur et sec sur du sodium à une température comprise entre 360 et 430°C. Une partie de l'hydrure formée reste en solution dans le métal liquide dont on le sépare en dissolvant le métal par l'ammoniac liquide à -70°. Le même auteur étudie la chimie des hydrures auxquels il attribue la formule MH adoptée aujourd'hui. Il faut attendre 1951 pour voir Herold (47) s'intéresser à la vitesse des réactions ; encore le fait-il d'un point de vue pratique sans déterminer les régimes cinétiques. Cependant, il montre que l'hydrogène est consommé, bien que très lentement, à partir de 80°C. Pour le sodium, 37° pour le potassium, 20° pour le rubidium et 15° pour le césium. Hérold construit d'autre part, les courbes donnant la pression de dissociation en fonction de la température pour ces quatre hydrures. En 1962, Mikkeeva et Shkrabkina (48) étudient les procédés catalytiques permettant d'obtenir l'hydrure le plus rapidement possible avec un bon rendement. Le cas du lithium a toujours été étudié à part. Troost et Hautefeuille (49) affirment qu'à 500°, sous la pression normale, le métal absorbe 17 fois son volume de gaz. Dafert et Micklauz (50) prétendent qu'il n'y a pas réaction à la température ordinaire. Moissan (51) ne donne pas de précision de température. Ephraïm et Michel (52) décrivent une absorption de caractère différent suivant le domaine de température. Dans un premier domaine, commençant à 300°, on pourrait hydrurer le lithium en grande proportion, mais avec une vitesse assez faible ; un deuxième domaine "au rouge", donne lieu à une réaction assez vive. En 1933, Rémy-Gennete (53) dans son étude sur l'hydruration des métaux alcalino-terreux indique, qu'à condition de prendre un métal propre, l'hydrogène se combine au lithium dès 20° environ, mais la réaction est lente.

Un certain nombre de données thermodynamiques concernant les réactions :



sont rassemblées dans le tableau IV-1 qui donne pour chaque produit les valeurs connues des enthalpies et entropies standard à 298°, ainsi que les coefficients a, b, c, d, du développement des capacités calorifiques suivant :

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^{-2}$$

Ces données nous permettent de calculer la variation d'enthalpie libre seulement dans les cas du sodium, du potassium et du lithium ; et même dans ces cas, l'ignorance des variations des capacités calorifiques avec la température ne permet le calcul qu'à 298°K.

On déduit les enthalpies libres de formation suivante :

Pour NaH : $\Delta G = - 18,7$ kcal/mole

Pour KH : $\Delta G = - 19,8$ kcal/mole

Pour LiH : $\Delta G = - 16,7$ kcal/mole

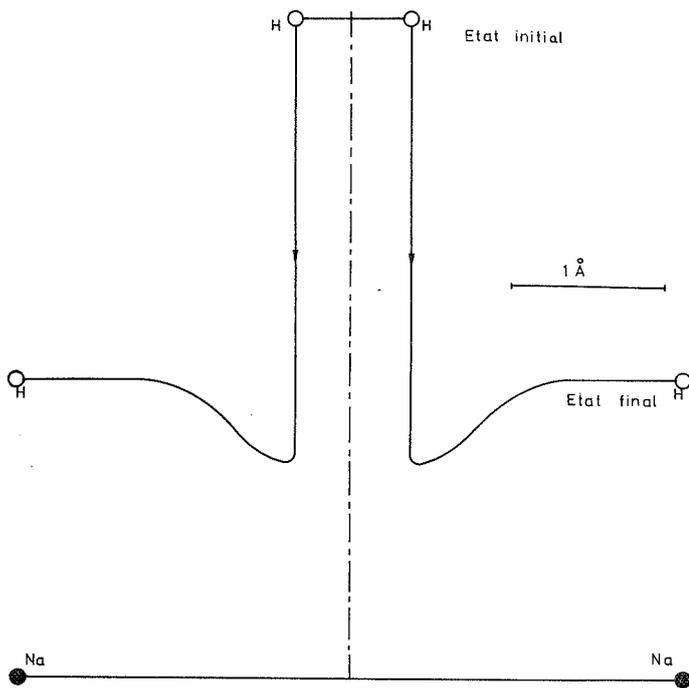
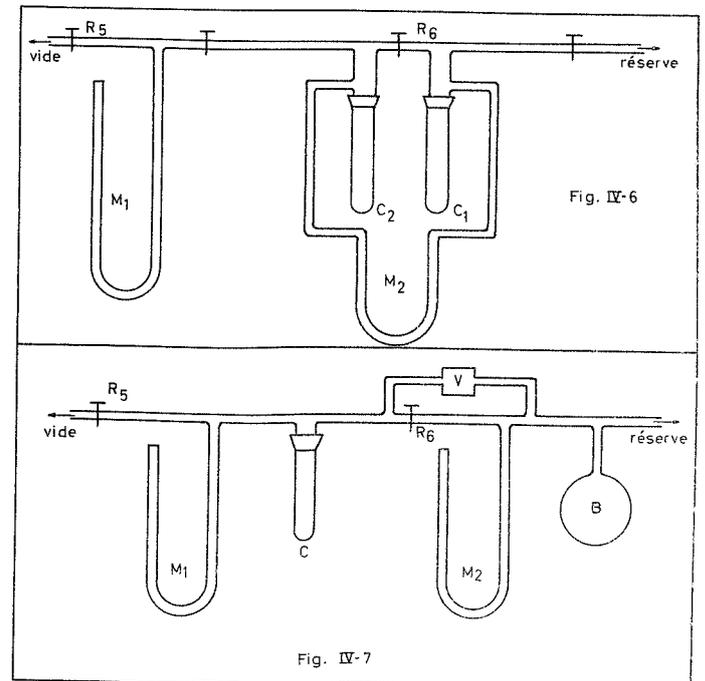
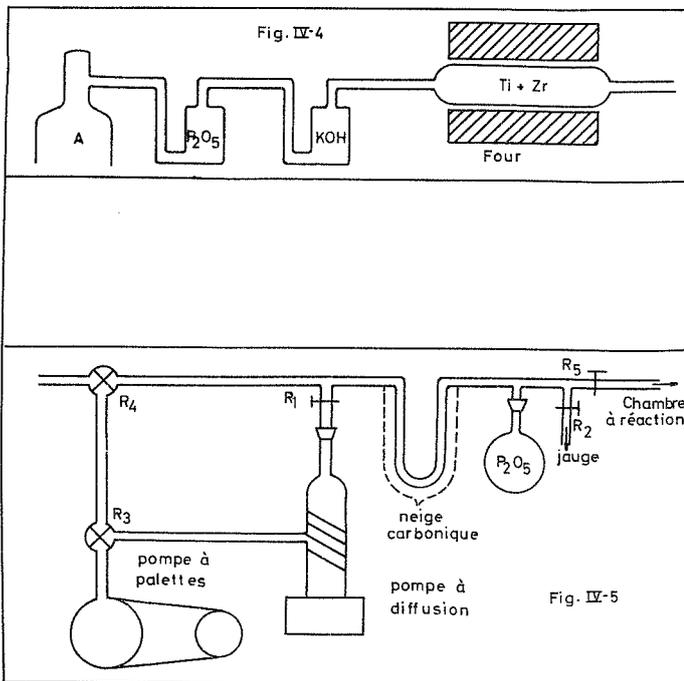
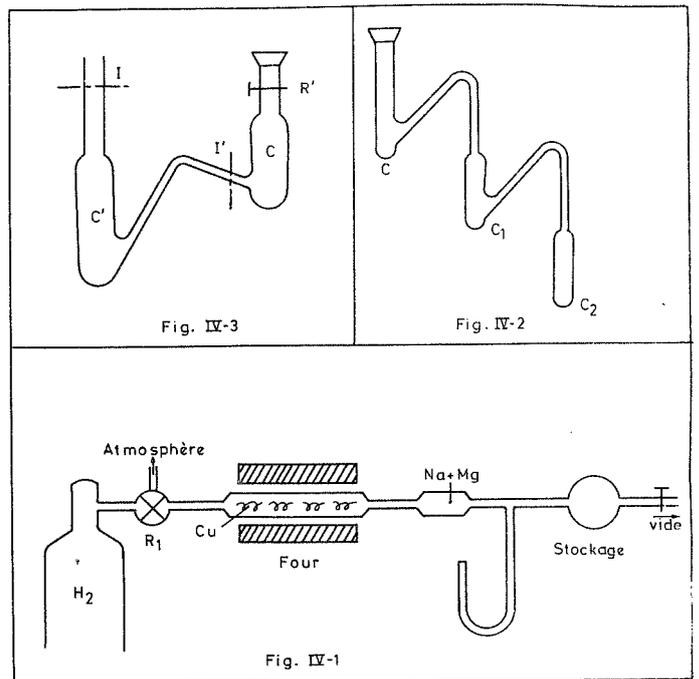


Fig. III-10



Dans les trois cas, les variations d'enthalpie libre sont négatives ce qui indique que les réactions correspondantes sont thermodynamiquement possibles à la température de 20°C, sous pression normale. Nous remarquerons que l'affinité de la réaction croît avec le numéro atomique du métal, ce qui semblerait indiquer que les affinités, non calculables, du rubidium et du césium sont encore plus grandes.

Tableau IV-1

Corps	H(kcal/mole) 298	S(cal/mole) 298	a	b.10 ³	c.10 ⁶	d.10 ⁻⁵
H ₂	0	31,21	6,52	0,78		0,12
	0	6,75	3,05	8,60	--	--
<LiH>	- 21,61	5,9	--	--	--	--
<Na>	0	12,3	5	5,36	0,578	--
<NaH>	- 13,6	44,95	--	--	--	--
<K>	0	15,3	6,04	3,12	--	--
<KH>	- 15,0	47,25	--	--	--	--
<Rb>	0	18,3	3,27	13,1	--	--
<RbH>	--	--	--	--	--	--
<Cs>	0	21,2	7,42	--	--	--
<CsH>	--	--	--	--	--	--

Le fait qu'une telle réaction soit thermodynamiquement possible, n'implique qu'elle se produise réellement, car sa cinétique peut être trop lente. Il convient donc d'en faire l'étude expérimentale.

Cette étude consistera en la détermination des lois cinétiques d'hydruration des métaux alcalins, la recherche de l'influence des différents facteurs (pression, température, présence d'un gaz inerte), afin de déduire si possible les mécanismes mis en jeu.

I - MATIERES PREMIERES UTILISEES.

Hydrogène : le gaz utilisé est de l'hydrogène pur avec la fiche analytique suivante :

Oxygène : moins de 1 p.p.m.
Azote : moins de 4 p.p.m.
Eau : moins de 10 p.p.m.

Malgré les faibles quantités d'impuretés indiquées par le fournisseur, il nous a semblé préférable de faire subir au gaz une nouvelle purification pour diminuer sa teneur en oxygène et en eau. Pour cela, le gaz passe sur du cuivre chauffé à 450° qui permet la combinaison de l'oxygène avec de l'hydrogène, puis sur du sodium qui retient l'eau.

L'appareil purificateur comprend successivement (figure IV-1) : un robinet à vide à trois voies R_1 , un tube placé dans un four et contenant des copeaux de cuivre, un tube desséchant à sodium, un manomètre, un ballon de stockage et un robinet de sortie R_2 . Ces diverses parties sont soudées entre elles de façon à constituer un ensemble rigide, rigoureusement étanche. Le tube à sodium est réalisé suivant la technique préconisée par Hérold (47) : On introduit alternativement dans un tube en "pyrex" des copeaux de magnésium et des petits morceaux de sodium. Après avoir monté l'ensemble de purification, on y fait le vide et on vaporise au chalumeau le sodium qui se dépose en couches minces de grande surface sur les copeaux de magnésium.

Métaux alcalins : Le sodium et le potassium commerciaux sont préalablement bidistillés sous vide à l'aide de l'appareil de la figure IV-2. Celui-ci est constitué de trois chambres en verre "pyrex" C, C_1 et C_2 , reliées entre elles par du tube "pyrex" de forte épaisseur. La chambre C, qui sera la chambre réactionnelle, est terminée par un rodage conique s'adaptant sur le reste de l'installation. Le métal impur est introduit par le fond, dans la chambre C_2 qui est ensuite fermée. Après avoir fait le vide, une première distillation le fait passer dans C_1 et une seconde dans C. On coupe alors en l (sous vide), on refond l'échantillon de façon à déterminer l'aire de sa surface par la section de C. Nous pouvons admettre que cette surface est plane, le ménisque étant très peu marqué si la section de C est suffisante.

Le rubidium et le césium sont préparés par réduction de leur chlorure par le calcium à 800° suivant la méthode Hackspill (54). L'appareil utilisé est celui décrit par l'auteur. Cependant, pour permettre une distillation sous vide du métal, directement sur l'installation de mesure, la capsule de condensation C' (figure IV-3) est reliée à la chambre réactionnelle C fermée par le robinet R' et terminée par un rodage conique s'adaptant sur le reste de l'installation. Lorsque le métal est condensé en C', on coupe sous vide en l, on transporte l'ensemble sur l'appareil de mesure, on y fait le vide, on ouvre alors R' et on redistille le métal de C' en C. On coupe ensuite en l' et on refond l'échantillon pour fixer sa surface.

Le lithium utilisé titre 99,99%, mais est recouvert d'une couche d'oxyde. Pour obtenir une surface propre, l'échantillon, placé dans une capsule en acier inoxydable, est chauffé dans un four à 500°, température nécessaire pour obtenir la fusion de la couche protectrice. Il est maintenu une heure à cette température, l'oxyde se rassemble au fond de la capsule, le métal apparaît brillant en surface. La capsule est ensuite sous atmosphère d'argon, placée dans une chambre C munie d'un robinet et d'un rodage. L'ensemble est transporté sur l'appareil de mesure où, en ouvrant le robinet, on y fait le vide.

Argon : On a utilisé, pour étudier l'influence d'un gaz inerte, de l'argon "U" qui titre plus de 99,99%. La fiche d'analyse signale moins de 3 p.p.m. d'oxygène et moins de 10 p.p.m. d'eau.

Le gaz est purifié par passage dans une colonne (figure IV-4) contenant du pentoxyde de diphosphore qui retient l'eau, puis dans une deuxième colonne contenant de la potasse, enfin, dans un tube en silice chauffé à 800° et contenant des copeaux d'alliage titane-zirconium qui retient les dernières traces d'oxygène et l'azote éventuellement présent.

II - APPAREILLAGE

Nous avons utilisé la méthode de mesures manométriques. L'installation comporte dans l'ordre : un ensemble de pompage destiné à faire le vide, l'enceinte réactionnelle accompagnée du dispositif de mesure et l'ensemble de purification de l'hydrogène déjà décrit.

A - ENSEMBLE DE POMPAGE (figure IV-5)

Il est constitué d'une pompe à palettes à deux étages de vide limite $5 \cdot 10^{-3}$ millimètre de mercure, d'une pompe à diffusion d'huile, refroidie par eau, de vide limite 10^{-6} millimètre de mercure, d'un ballon contenant du pentoxyde de diphosphore captant la vapeur d'eau afin d'éviter l'obstruction par la glace d'un piège à neige carbonique arrêtant les vapeurs de mercure. Les robinets R_1 et R_3 permettent d'isoler la pompe à diffusion afin d'éviter d'y casser le vide à chaud. Le robinet R_4 , à trois voies, en liaison avec l'atmosphère permet de casser le vide dans toute l'installation. Le robinet R_2 isole une jauge de mesure du vide du type Mac-Leod. Le robinet R_5 isole l'ensemble de vide du reste de l'appareil.

B - DISPOSITIFS DE MESURES

La méthode manométrique utilisée, mesure à chaque instant la pression d'hydrogène au-dessus de l'échantillon. Suivant l'importance de la vitesse de consommation du gaz, nous avons été amenés à employer deux dispositifs de sensibilités différentes. L'un pour les faibles vitesses, utilise une mesure différentielle. Il possède une grande sensibilité et tient compte, en outre, de la dilatation du gaz ; l'autre (mesure absolue) moins sensible suffit pour les vitesses plus élevées et permet de maintenir la pression constante.

1°) Dispositif à mesures différentielles

a) Description : L'appareil est représenté par la figure IV-6.

Il comprend deux chambres identiques C_1 et C_2 , séparées par le robinet R_6 , chauffées par un bain d'huile ou un four. Le métal étudié est placé dans C_2 .

Le chauffage du bain d'huile est assuré par circulation d'eau dans deux serpentins en cuivre plongeant dans le bain. Cette eau est mise en mouvement par une pompe thermostatique ; sa température est réglée à $\pm 0,1^\circ$ par un thermomètre à contact.

Le four est à chauffage électrique ; la température est réglée à $\pm 0,5^\circ$ par une tige dilatable (type Chévenard).

La température est contrôlée soit par un thermomètre à mercure au-dessous de 120° , soit par un couple thermoélectrique chromel-alumel pour les températures plus élevées.

Le manomètre M_1 , à mercure, permet la mesure de la pression initiale d'hydrogène, le robinet R_6 étant ouvert.

Le manomètre différentiel M_2 , contenant de l'huile au silicone de très faible tension de vapeur (on a utilisé de l'huile de pompe à diffusion) mesure la différence de pression entre les chambres C_1 et C_2 , le robinet R_6 étant fermé, ce qui annule en même temps l'effet dû à la dilatation du gaz dans C_2 .

L'ensemble ainsi formé, est relié d'un côté au robinet R_5 de l'ensemble de pompage, de l'autre à la réserve de gaz purifié.

b) Sensibilité de l'appareil : La lecture de la différence des niveaux d'huile dans le manomètre M_2 est faite avec un cathétomètre qui permet de déceler une différence Δp_h de $0,1$ mm d'huile. Cette huile a une masse spécifique, mesurée par la méthode du flacon, de $1,06$ g/cm³.

Le volume de la chambre C_2 est environ de $0,1$ litre. L'aire apparente de l'échantillon est fixée par la section du tube C_2 soit : $2,2$ cm².

Le nombre d'atomes d'hydrogène disparus par cm² d'échantillon pour une dénivellation de $0,1$ mm

$$n = \frac{1,06 \cdot 0,1}{760 \cdot 13,6} \cdot \frac{0,1 \cdot 2}{0,082 \cdot 300} \cdot \frac{6,02 \cdot 10^{23}}{2,2} = 23,10^{15}$$

Le rayon de l'atome d'hydrogène étant de $0,5 \text{ \AA}$, chaque cm^2 peut fixer en monocouche au maximum :

$$\frac{10^{16}}{(0,5)^2 \pi} \text{ soit } 1,28 \cdot 10^{16} \text{ atomes d'hydrogène.}$$

Le nombre de couches minimal décelable par l'appareil est donc :

$$\frac{23 \cdot 10^{15}}{1,28 \cdot 10^{16}} = 1,8$$

En fait, on doit remarquer que nous avons choisi l'aire apparente de l'échantillon qui est certainement très inférieure à l'aire spécifique. Si on admet un rapport de 1 à 20, concevable, entre ces deux aires on obtient une sensibilité de 0,1 couche. On remarquera en admettant cette valeur du rapport $S_{\text{réel}}/S_{\text{apparent}}$, que le nombre de couches de gaz fixées est donné par le même nombre que la dénivellation Δp_h exprimée en mm d'huile.

c) Erreur systématique du dispositif : La dénivellation dans le manomètre M_2 entraîne une variation de volume dans les compartiments C_1 et C_2 . La différence de niveaux h , lue doit être corrigée pour donner la variation de pression ΔP entre l'état initial et l'instant t dans la chambre C_2 .

Pour calculer cette erreur systématique, désignons par V_1 et V_2 les volumes des compartiments de C_1 et C_2 lorsque le robinet R_6 est ouvert. (le liquide manométrique est alors au même niveau des deux côtés : $h = 0$).

Le robinet R_6 étant fermé, au bout d'un certain temps, le métal contenu dans C_2 a fixé du gaz. Le liquide est donc monté du côté de C_2 et descendu du côté de C_1 . La chambre C_1 a alors un volume $V_1 + v$ sous la pression P'_1 , la chambre C_2 a un volume $V_2 - v$ sous la pression P'_2 .

Si dans C_2 , le volume était resté V_2 , la pression serait P telle que :

$$PV_2 = P'_2 (V_2 - v)$$

Dans C_1 la quantité de gaz est restée constante, la pression P'_1 est telle que :

$$P_0 V_1 = P'_1 (V_1 + v)$$

Si h est la dénivellation lue, on a :

$$h = P'_1 - P'_2$$

Le volume v est relié à h par : $v = sh$, s désignant la section du manomètre M_2 .

Alors :

$$\Delta P = P_0 - P = P_0 - \frac{P'_2 (V_2 - v)}{V_2}$$

où

$$\Delta P = P_0 - \frac{P_0 V_1}{V_1 + v} + h + \frac{P_0 sh V_1}{(V_1 + v) V_2} - \frac{h^2 s}{V_2}$$

En général, h est faible et s le plus petit possible (on ne peut cependant prendre des tubes capillaires qui provoqueraient une trop grande perte de charge) donc sh est très inférieure à V_1 et $\frac{h^2 s}{V_2}$ est petit devant h .

L'expression précédente donne alors :

$$\Delta P = h \left(I + \frac{P_0 s}{V_2} \right)$$

Cette relation permet de corriger la lecture h pour obtenir ΔP en connaissant la section du manomètre M_2 , le volume du compartiment C_2 et la pression initiale P_0 de l'expérience.

2°) Dispositif à mesures absolues :

Si la vitesse de consommation du gaz est suffisante, il n'est plus nécessaire de travailler en différentiel, et on peut aussi négliger la dilatation thermique. Par contre, comme la consommation du gaz est appréciable, il devient indispensable de travailler à pression constante. Pour cela nous avons utilisé l'appareil schématisé sur la figure IV-7.

La chambre réactionnelle C contenant le métal plonge dans l'enceinte de chauffage. La pression de l'expérience est fixée à l'aide du manomètre à mercure M_1 . Celui-ci porte deux pointes de tungstène qui plongent dans le mercure, l'une au fond du "U" du manomètre, l'autre à la hauteur qui correspond à la pression de l'expérience. Ces pointes sont reliées électriquement, par l'intermédiaire d'un relais, à une vanne électromagnétique V qui met en communication un ballon B contenant de l'hydrogène et la chambre C . On suit la réaction par la lecture de la pression dans B indiquée par le manomètre à mercure M_2 .

Le robinet permet d'établir la pression initiale dans le réacteur. L'ensemble est relié, d'une part au robinet R_5 du groupe de pompage d'autre part, à la réserve de gaz purifié.

Par un choix judicieux du volume de B et de la différence de pression initiale entre les deux enceintes, il est possible de maintenir constante la pression dans C à 1 mm près.

On remarquera que les méthodes manométriques, pas plus que les méthodes gravimétriques d'ailleurs, ne permettent pas de distinguer le gaz combiné du gaz absorbé à la surface du métal ; en fait, toutes les mesures sont des mesures d'adsorption.

III - REMARQUE SUR LA DETERMINATION DES ENERGIES D'ACTIVATION APPARENTES

On sait, qu'en cinétique homogène, la vitesse de réaction obéit le plus souvent à la loi d'Arrhenius. On détermine l'énergie d'activation par l'étude des variations de la constante de vitesse avec la température. Cette constante de vitesse étant définie à partir de la relation de Vant'Hoff relative à l'influence des concentrations sur la vitesse.

Depuis Dunn (55), on s'est aperçu que les vitesses des réactions hétérogènes du type :



obéissent aussi, très souvent, à la loi d'Arrhenius. En cinétique hétérogène, la réaction résulte toujours de la superposition de plusieurs mécanismes élémentaires [Cf (1)] dont chacun possède une énergie d'activation vraie. Pour l'ensemble de la réaction, on ne pourra donc définir qu'une énergie d'activation expérimentale que nous appellerons dans ce qui suit "énergie d'activation apparente".

De plus, il n'est plus possible de définir une "constante de vitesse" au sens de la cinétique homogène. Malgré tout, on utilise souvent encore l'expression "constante de vitesse" définie à partir de la loi cinétique ; loi qui donne la diminution de pression de la phase gazeuse, par exemple, en fonction du temps. Nous allons voir que l'énergie d'activation apparente calculée à partir de cette

constante peut, dans certains cas, être erronée.

Soit, donc la loi cinétique :

$$P = k.f(t) \quad (1)$$

On sait que cette forme est fréquemment trouvée dans les cas de cinétiques simples. k est une constante qui dépend de la température et éventuellement de la pression. C'est cette constante que l'on appelle souvent "constante de vitesse" et on déduit, de ses variations avec la température une énergie d'activation apparente E' . Cette énergie E' n'est égale à l'énergie apparente réelle E que si les variations de la vitesse avec la température se confondent avec celles de k . Nous avons vu (voir introduction) que cette vitesse devait être définie pour un degré d'avancement ΔP_0 donné. On peut donc écrire, en désignant par f' la fonction dérivée par rapport au temps de f et par f^{-1} la fonction inverse de f :

$$v = \left| \frac{d(\Delta P)}{dt} \right|_{\Delta P_0} = k f' \left| f^{-1} \left(\frac{\Delta P_0}{k} \right) \right|$$

Il apparaît, ainsi, que la vitesse v ne varie pas forcément de la même façon que k . Dans la suite cette constante sera appelée "constante cinétique" et non constante de vitesse.

Nous allons, à titre d'exemple, envisager les principales lois de la cinétique hétérogène.

A - LOI LINEAIRE

Sous la forme (1), la loi linéaire s'écrit :

$$\Delta P = kt$$

et la vitesse $v = k$

Dans ce cas, la vitesse se confond avec k et les énergies d'activation E et E' sont évidemment identiques.

B - LOI PARABOLIQUE

Sous la forme (1), la loi parabolique s'écrit :

$$\Delta P = k \sqrt{t}$$

et la vitesse :

$$v = \frac{k}{2\sqrt{t}} = \frac{k^2}{2 \Delta P_0}$$

Cette vitesse varie comme k^2 . Avec les notations utilisées, il vient :

$$k = k_0 e^{-\frac{E'}{RT}}$$

et

$$v = \frac{k_0^2}{2 \Delta P_0} e^{-\frac{2E'}{RT}} = K_0 e^{-\frac{EE}{RT}}$$

alors

$$E = 2 E'$$

La véritable énergie d'activation, calculée à partir de la vitesse est le double de celle calculée à partir de k .

C - LOI "PUISSANCES"

Sous la forme (1), une loi puissance quelconque s'écrira :

$$\Delta P = k t^{1/n}$$

Le même raisonnement que celui fait pour la loi parabolique (qui est un cas particulier) montre que l'énergie d'activation E est n fois plus élevée que E'.

$$E = n E'$$

Par contre, si on exprime la loi puissance par la forme :

$$\Delta P^n = At$$

les énergies d'activation calculées à partir de la vitesse et de A se confondent.

D - LOI LOGARITHMIQUE

La loi cinétique logarithmique s'écrit ; en général, sous la forme :

$$\Delta P = k \ln \left(\frac{t + t_0}{t_0} \right)$$

la vitesse est alors :

$$v = \frac{k}{t_0} e^{-\frac{\Delta P_0}{k}}$$

Par suite de la présence de deux constantes ; k et t₀, on peut envisager un grand nombre de possibilités. Nous en considérerons trois.

1°) k obéit à la loi d'Arrhenius, t₀ est indépendant de la température

Alors on peut écrire :

$$k = k_0 e^{-\frac{E'}{RT}}$$

et

$$v = \frac{k_0}{t_0} e^{-\frac{E'}{RT}} \cdot e^{-\frac{\Delta P_0}{k_0 e^{-\frac{E'}{RT}}}}$$

La vitesse de la réaction n'obéit alors rigoureusement (*) plus à la loi d'Arrhenius et on ne peut plus définir une énergie d'activation.

2°) k est indépendant de T, t₀ obéit à la loi d'Arrhenius

Soit :

$$t_0 = B e^{-\frac{E''}{RT}}$$

(*) Il n'est cependant pas exclu que, étant données les propriétés bien connues des coordonnées d'Arrhenius (log v, $\frac{1}{T}$), cette relation ne soit quand même représentée par une droite. On pourra encore alors parler d'énergie d'activation expérimentale, mais celle-ci perd toute signification physique.

alors la vitesse devient :

$$v = \frac{k}{B_0} e^{-\frac{\Delta P_0}{k}} \cdot e^{+\frac{E''}{RT}} = K e^{-\frac{E}{RT}}$$

Elle obéit donc à la loi d'Arrhenius et l'énergie d'activation de vitesse apparaît comme égale à :

$$E = - E''$$

3°) k et t_0 varient tous les deux en fonction de la température

Il est évident, d'après le 1°), que si k obéit à la loi d'Arrhenius, la vitesse ne suivra plus cette loi.

Si nous adoptons les lois de variation signalées par Low (15), soit :

$$\ln \frac{k}{t_0} = C + DT$$

et

$$1/k = A + BT$$

le calcul de la vitesse donne :

$$v = e^{(C - A \Delta P_0)} \cdot e^{-\frac{B \Delta P_0 - D}{T}}$$

On peut alors définir une énergie d'activation de la forme :

$$E = R (B \Delta P_0 - D)$$

Ainsi l'énergie d'activation apparente varie avec le degré d'avancement de la réaction.

En définitive, on voit qu'il faut être très prudent dans le choix de l'expression utilisée pour le calcul de l'énergie d'activation apparente.

Chapitre V

HYDRURATION DES METAUX ALCALINS SOLIDES :

RESULTATS ET DISCUSSION

Nous avons étudié successivement les cinétiques de fixation de l'hydrogène par le sodium, le potassium, le rubidium, le césium et le lithium solides. Pour chaque métal, nous avons déterminé la loi cinétique, l'influence de la pression du gaz et celle de la température. Quelques mesures faites en présence d'argon complètent les résultats et justifient certaines interprétations.

I - CINETIQUE DE FIXATION DE L'HYDROGENE PAR LE SODIUM, SOLIDE

A - DETERMINATION DE LA LOI CINETIQUE :

La réaction est très lente, la surface métallique devenant simplement terne. Nous avons donc utilisé la méthode de mesures différentielles avec l'huile au silicone comme liquide manométrique. La courbe obtenue (figure V-1) représente les variations de ΔP en fonction du temps. Elle a été tracée à la température de 80°C., sous une pression d'hydrogène de 20 cm de mercure.

En fin d'expérience, après 250 minutes de réaction, ΔP est de 29,1 mm d'huile. D'après le calcul de sensibilité de notre appareil (voir chapitre IV), cette valeur correspond à la fixation de 29 couches d'atomes d'hydrogène environ.

La recherche de la loi cinétique, équation de la courbe V-1, a été effectuée de la manière suivante. Les résultats ont été portés dans un système de coordonnées logarithmiques. La courbe obtenue (figure V-2) n'est pas une droite dans tout l'intervalle de temps considéré. Il en résulte que la loi cinétique n'est pas une loi puissance de la forme

$$\Delta P^n = kt.$$

Cependant, on notera, que pendant les dix premières minutes de la réaction, la loi est bien représentée par l'équation, très sensiblement parabolique :

$$\log. \Delta P = 0,51 \log. t + 0,74$$

L'équation de la courbe cinétique n'étant ni une relation linéaire, ni une loi puissance, nous avons été amenés à rechercher une forme logarithmique du type :

$$\Delta P = \alpha \log. \frac{t + t_0}{t_0} + \beta$$

la détermination des constantes α et β conduit en définitive pour la courbe V-1 à l'équation :

$$\Delta P = 11,7 \log. \frac{t + 1,4}{1,4} + 2,7 \quad \left(\begin{array}{l} \Delta P \text{ mm huile} \\ t \text{ en minutes} \end{array} \right)$$

La valeur de t_0 a été calculée par la méthode de Decrue et Susz (56).

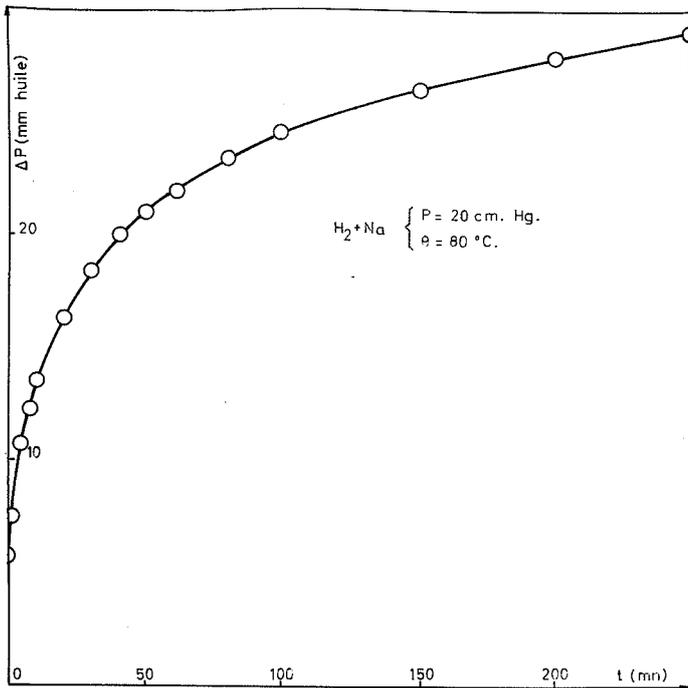


Fig. V-1

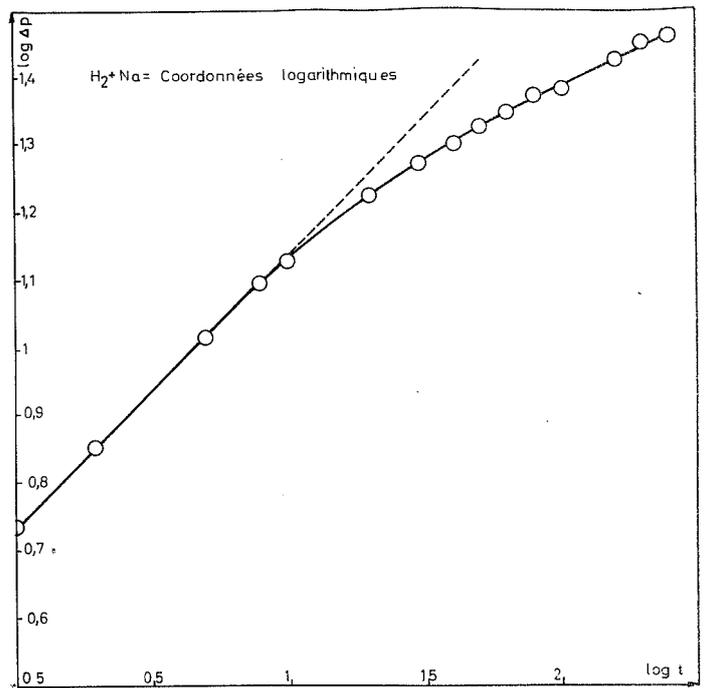


Fig. V-2

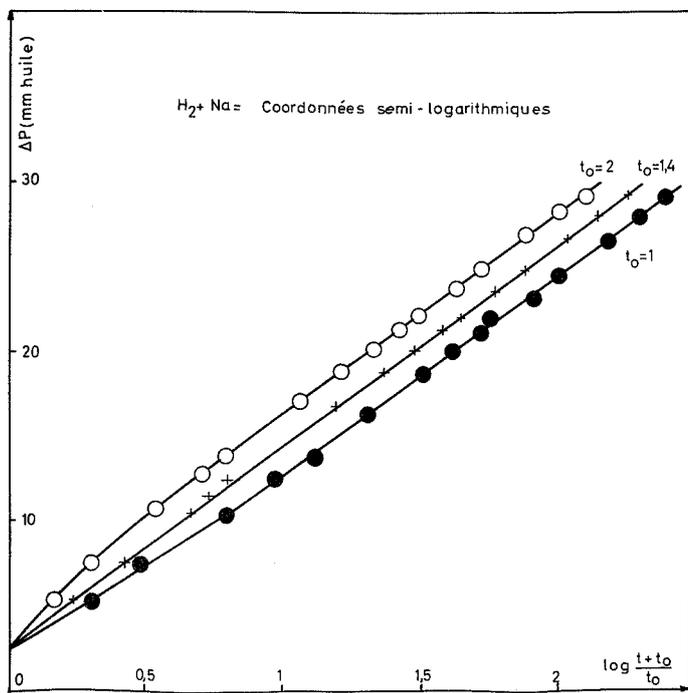


Fig. V-3

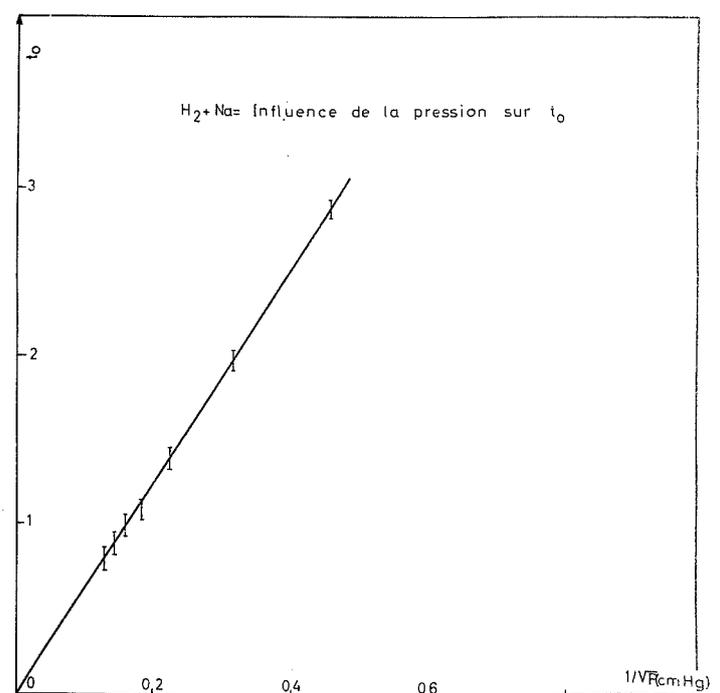


Fig. V-4

Mais, entre zéro et dix minutes, cette courbe est aussi bien représentée par la loi parabolique :

$$(\Delta P)^2 = 30,2 t$$

Remarque : La réaction étant très lente, la pression en fin d'expérience diffère de moins de 1% de la pression initiale. Ce résultat montre qu'il était inutile d'imaginer un dispositif qui permette de travailler à pression constante.

B - INFLUENCE DE LA PRESSION D'HYDROGENE

Pour des pressions d'hydrogène comprises entre 5 et 60 cm de mercure, à la température de 80°C, la loi cinétique garde la même forme que précédemment. La même méthode que ci-dessus permet de déterminer les courbes, en coordonnées semi-logarithmiques, obtenues pour les pressions de 5, 10, 20, 30, 40, 50 et 60 cm de mercure, les valeurs des constantes α , t_0 et β . Le tableau V-1 rassemble ces valeurs.

Tableau V-1

ΔP (cm de mercure)	α (mm d'huile)	β (mm d'huile)	t_0 (mn)
5	11,5	2,7	2,9
10	11,9	2,6	2
20	11,7	2,7	1,4
30	11,8	2,6	1,1
40	11,6	2,8	1
50	11,8	2,7	0,9
60	11,7	2,8	0,8

On voit que α et β sont indépendants de la pression d'hydrogène, dans l'intervalle considéré. Seul t_0 accuse une variation. La figure V-4 montre que si on porte t_0 en fonction de $1/\sqrt{P}$, la courbe représentative est une droite, compte tenu de l'imprécision sur t_0 . Son équation est :

$$t_0 = \frac{6,34}{\sqrt{P}} \quad \left(\begin{array}{l} t_0 \text{ en minutes} \\ P \text{ en cm Hg} \end{array} \right)$$

En dérivant la loi cinétique par rapport au temps, on obtient la vitesse pour un degré d'avancement ΔP_0 donné, soit :

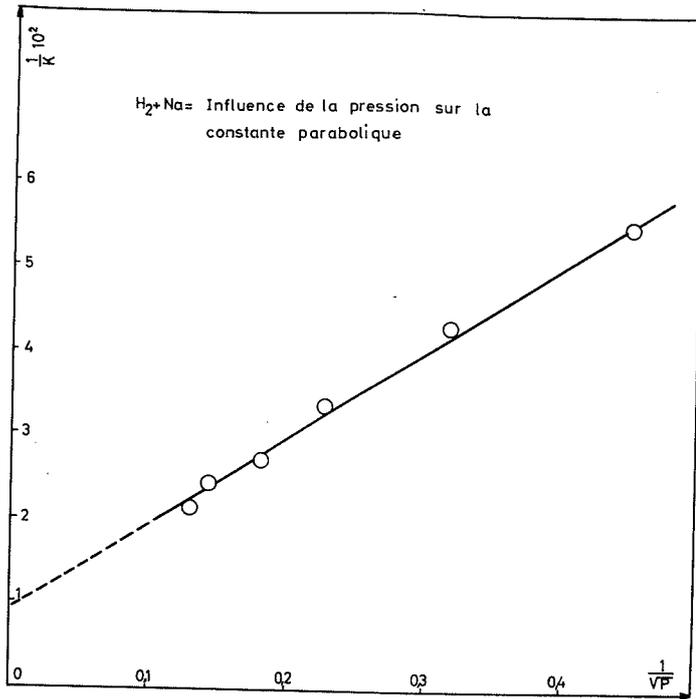


Fig. V-5

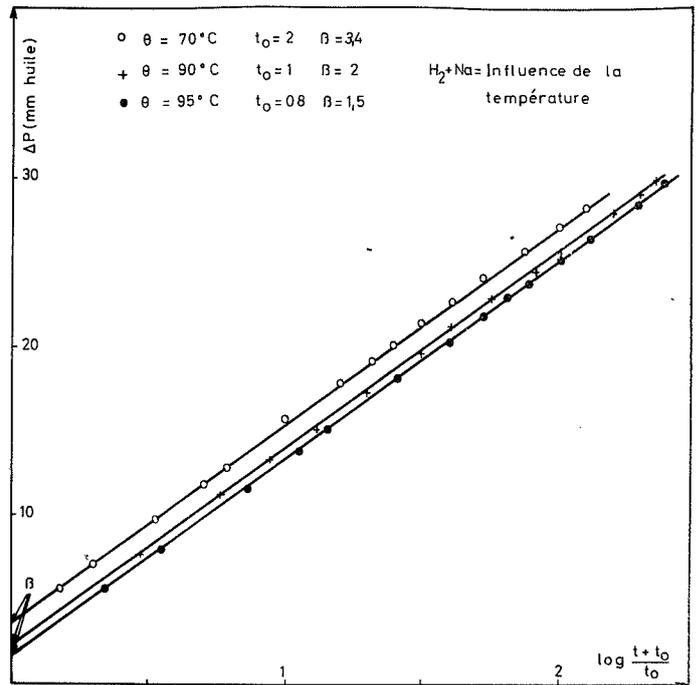


Fig. V-6

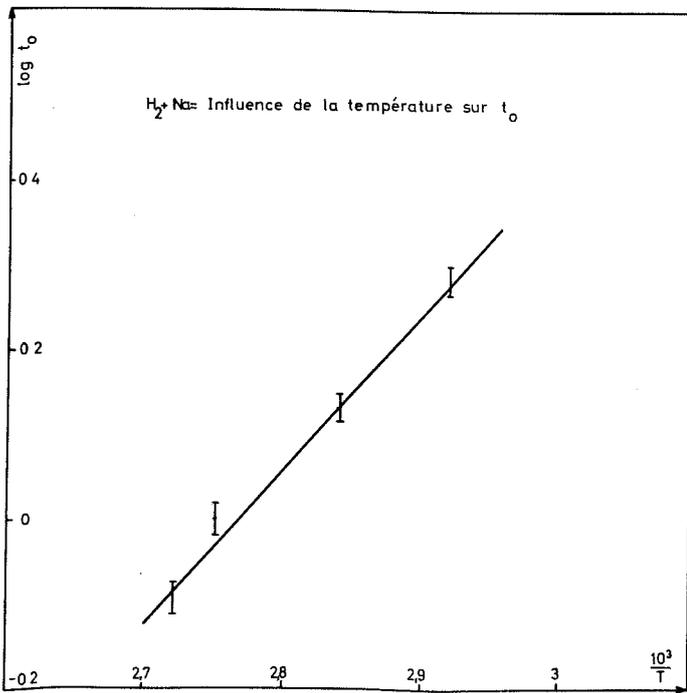


Fig. V-7

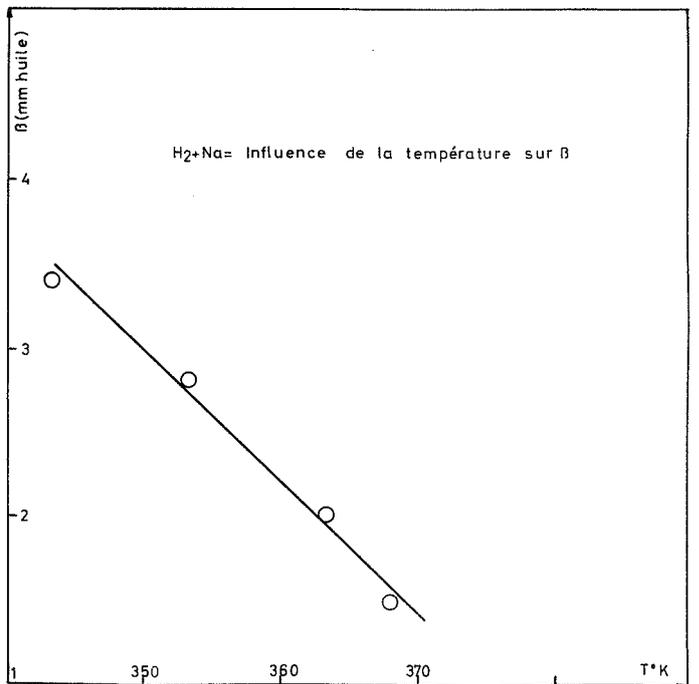


Fig. V-8

$$v = \left(\frac{d \Delta P}{dt} \right)_{\Delta P_0} = \frac{\alpha}{t_0} e^{-\frac{\Delta P_0 - \beta}{\alpha}}$$

Compte tenu des résultats précédents, on obtient pour l'équation de la vitesse en fonction de la pression :

$$v = \frac{\alpha \sqrt{P}}{6,34} e^{-\frac{\Delta P_0 - \beta}{\alpha}}$$

La vitesse de fixation de l'hydrogène sur le sodium solide est donc proportionnelle à la racine carrée de la pression.

Cette relation peut s'exprimer autrement pour la partie initiale de la courbe où la loi cinétique est sensiblement parabolique :

$$(\Delta P)^2 = kt$$

La vitesse de réaction pour un ΔP_0 donnée est alors (voir chapitre IV) :

$$v = \frac{k}{2 \Delta P_0}$$

Le calcul, pour chaque pression, de la constante k se fait à partir de la valeur de ΔP au bout d'une minute. Cette constante est donc entachée d'une erreur importante. Néanmoins, la figure V-5 donne les variations de $1/k$ en fonction de $1/\sqrt{P}$ et montre que cette variation est linéaire. On peut alors écrire :

$$\frac{1}{k} = \frac{a}{\sqrt{P}} = \frac{a}{\sqrt{P}} + b$$

Le calcul de a et b conduit à la relation :

$$k = \frac{10 \sqrt{P}}{1 + 0,09 \sqrt{P}} \quad \text{d'où} \quad v = \frac{10 \sqrt{P}}{1 + 0,09 \sqrt{P}} \times \frac{1}{2 \Delta P_0}$$

La constante de la loi parabolique suit une variation homographique en fonction de la racine carrée de la pression.

Cette loi se confond pratiquement avec la précédente étant donné la petitesse du coefficient de \sqrt{P} au dénominateur.

C - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

Nous avons recherché cette influence sous la pression de 20 cm de mercure. La figure V-6 donne les courbes cinétiques expérimentales, en coordonnées semi-logarithmiques respectivement pour les températures de 70,90 et 95°C. La forme de la loi cinétique reste identique. Le tableau V-2 rassemble les valeurs des constantes α , β et t_0 obtenues.

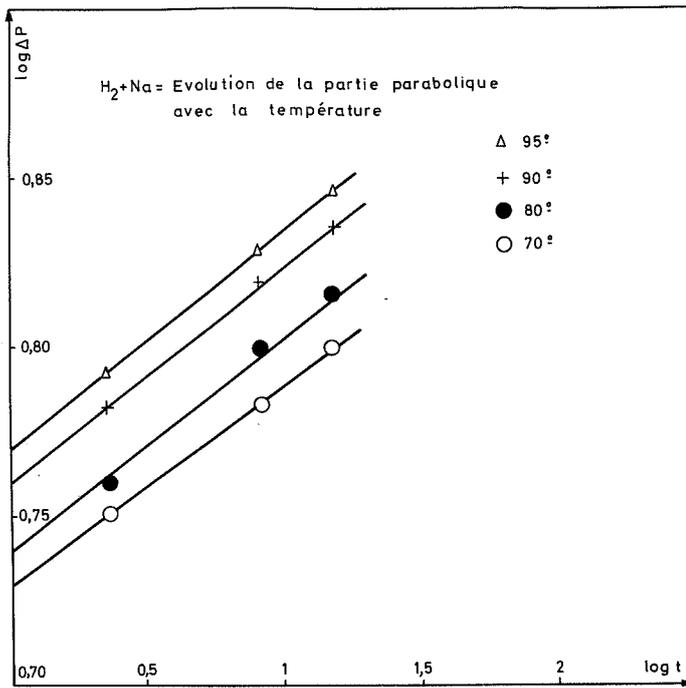


Fig. V-9

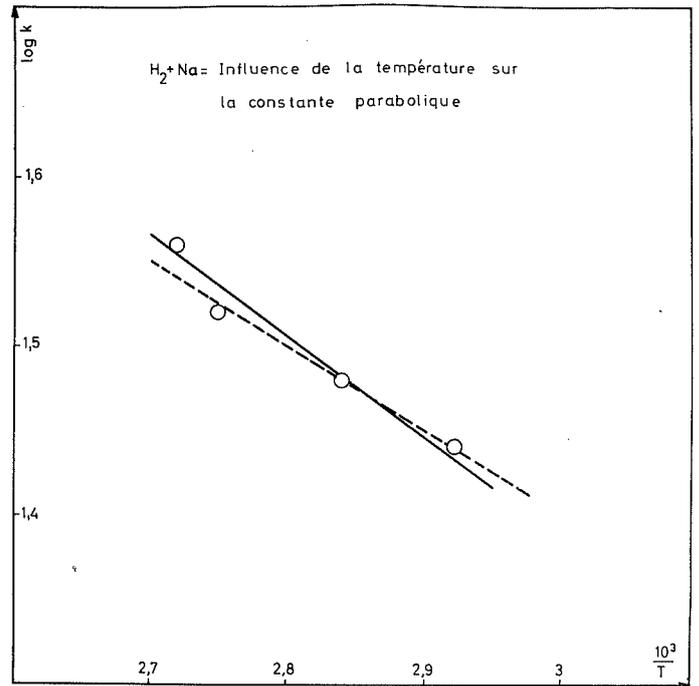


Fig. V-10

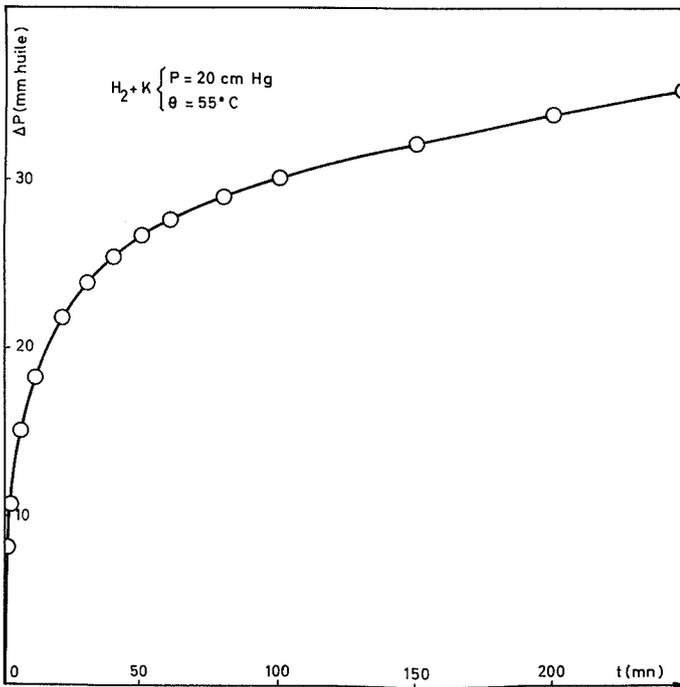


Fig. V-11

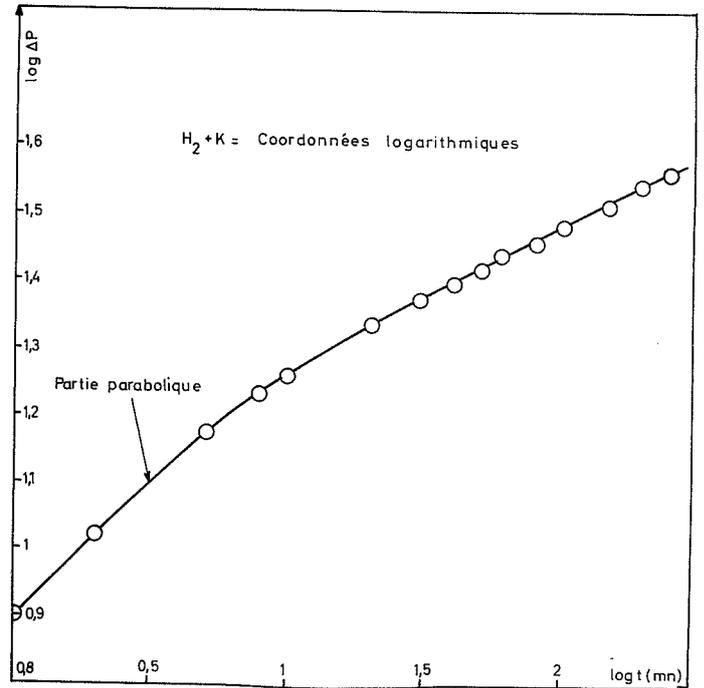


Fig. V-12

Tableau V-2

θ (°C.)	α (mm d'huile)	β (mm huile)	t_o (mn)
70	11,75	3,4	2
80	11,7	2,8	1,4
90	11,7	2	1
95	11,7	1,5	0,8

On voit immédiatement que α ne dépend pas de la température. La figure V-7 montre que les variations du logarithme de t_o en fonction de $1/T$ (T : température absolue en °K) sont sensiblement linéaires, compte tenu des approximations.

On peut donc écrire :

$$\ln t_o = A + \frac{B}{T}$$

avec $B = 4,4 \cdot 10^3 \text{ °K}$.

La figure V-8 montre que pour β , on peut admettre une loi linéaire :

$$\beta = C - DT \quad \text{avec } D = 7,6 \text{ mm d'huile/°K}$$

Si on reporte ces résultats dans l'expression de la vitesse, il vient :

$$V = \frac{\alpha}{e^A} e^{-\frac{\Delta P_o - C}{\alpha}} e^{-\frac{B}{T}} e^{-\frac{D}{\alpha} T}$$

La vitesse ne suit pas en général la loi d'Arrhenius. Cependant, si B est grand devant D/α , ce qui est le cas ici, les variations de la troisième exponentielle avec la température seront faibles devant celles de la deuxième. Alors la loi d'Arrhenius sera sensiblement suivie, l'énergie d'activation apparente sera :

$$E = 2B = 8,8 \pm 3 \text{ Kcal/mole}$$

Il convient, évidemment, d'examiner l'influence de la température sur la partie initiale parabolique. La figure V-9 montre que la loi reste sensiblement parabolique.

Les valeurs de la constante sont indiquées dans le tableau V-3.

Tableau V-3

θ (°C.)	k (mm huile) ² /mn
70	27,6
80	30,2
90	33,1
95	36,5

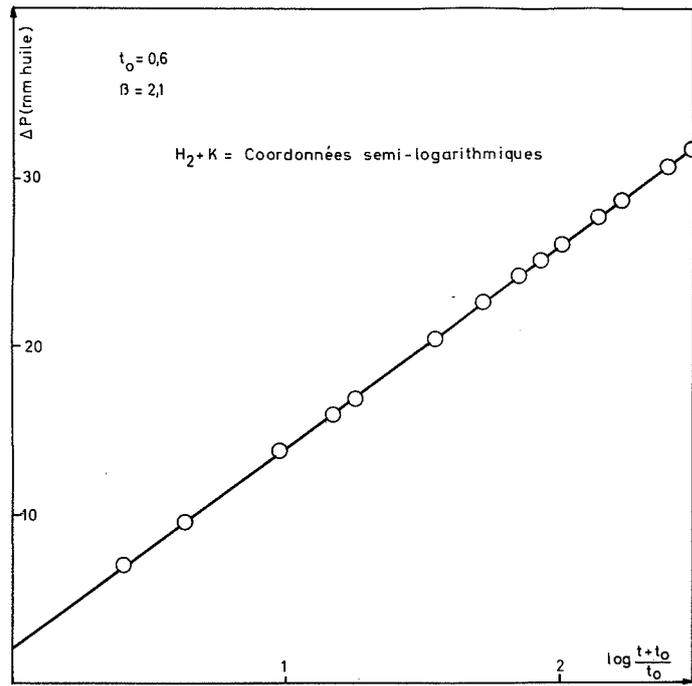


Fig. V-13

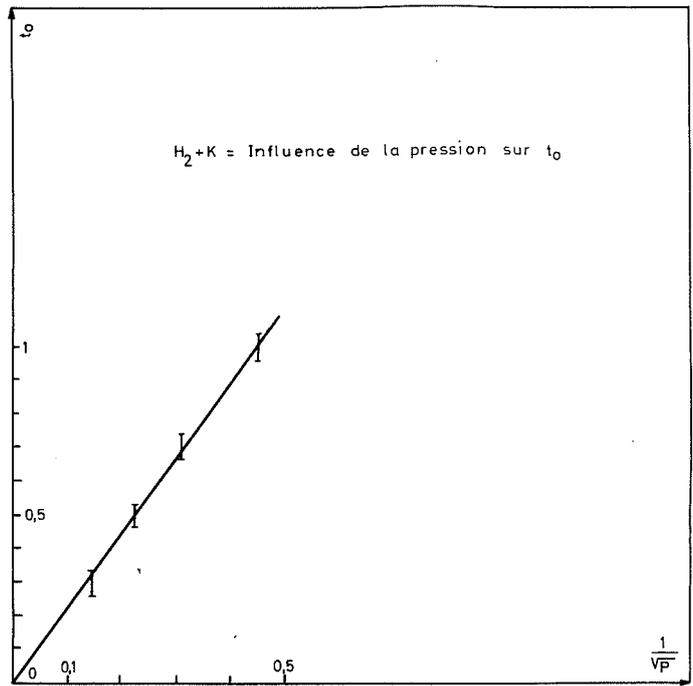


Fig. V-14

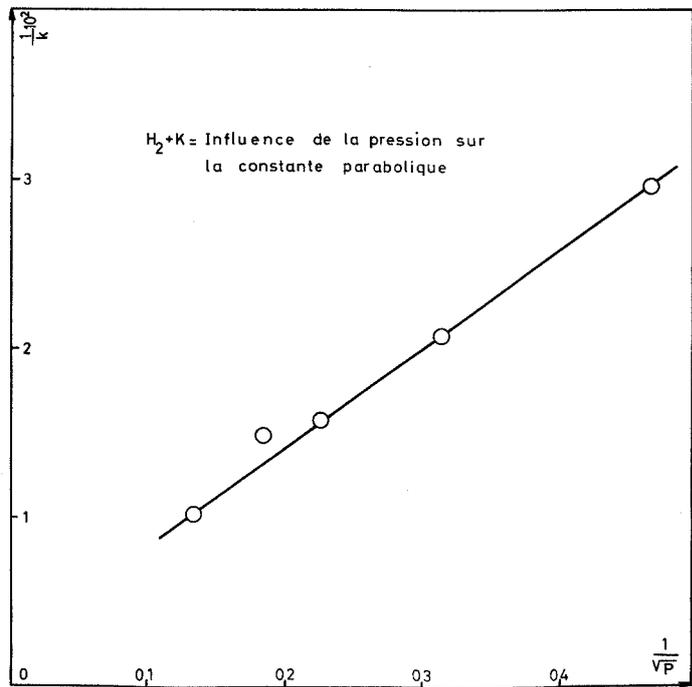


Fig. V-15

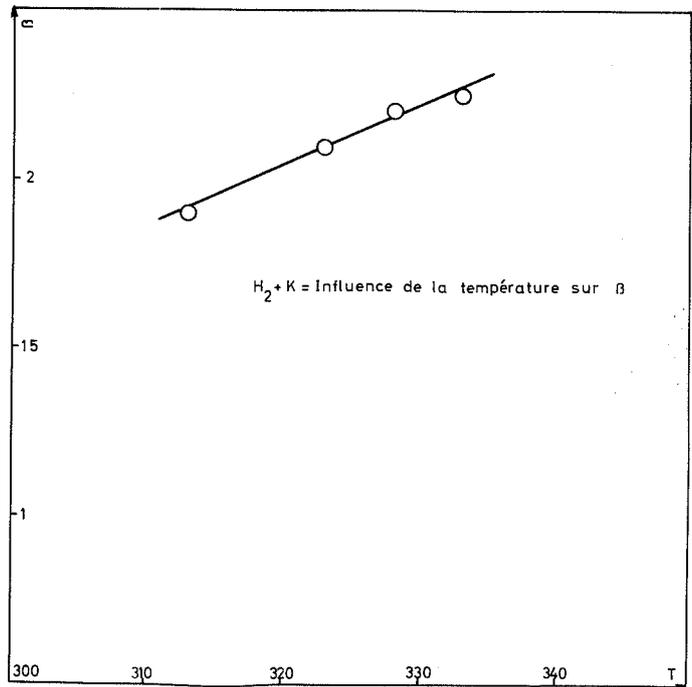


Fig. V-16

La courbe de la figure V-10 donne les variations de $\log k$ en fonction de $1/T$, et montre que la vitesse parabolique obéit à la loi d'Arrhenius. L'énergie apparente d'activation est de 3 ± 3 Kcal/mole, qui, compte tenu de l'imprécision, recouvre la valeur précédente.

II - CINETIQUE DE FIXATION DE L'HYDROGENE PAR LE POTASSIUM SOLIDE

A - DETERMINATION DE LA LOI CINETIQUE

Les résultats obtenus sont très proches des précédents, la réaction étant cependant plus rapide à températures égales, qu'avec le sodium. On a utilisé le même appareillage de mesures différentielles. Le tracé de la courbe cinétique a été effectué à 55°C, sous une pression d'hydrogène de 20 cm de mercure (figure V-11). La courbe en coordonnées logarithmiques (figure V-12) présente encore une partie initiale parabolique de constante $k = 64$ (mm d'huile)² par minute, donc plus rapide que pour le sodium. La courbe en coordonnées semi-logarithmiques (figure V-13) conduit à la loi cinétique :

$$\Delta P = \alpha \log \frac{t + t_0}{t_0} + \beta \quad \text{avec} \quad \begin{cases} \alpha = 12,2 \text{ mm d'huile} \\ \beta = 2,2 \text{ mm d'huile} \end{cases}$$

La pression en fin d'expérience diffère peu de la pression initiale, puisque l'on mesure un ΔP total de 34,8 mm d'huile, cette valeur correspond à la fixation d'environ 35 couches d'atomes d'hydrogène.

B - INFLUENCE DE LA PRESSION

Lorsque l'on fait varier la pression d'hydrogène, la loi cinétique garde la même forme. Le tableau(V-4) donne les valeurs des constantes α , β et t_0 de la loi logarithmique ainsi que la constante k de la partie initiale parabolique.

Tableau V-4

P (cm Hg)	α (mm huile)	β (mm huile)	t_0 (minutes)	k (mm huile) ² /mn
5	12,3	0,22	1	34
10	12,0	0,22	0,7	48
20	12,2	0,22	0,5	64
30	12,2	0,22	0,4	67,5
50	12,1	0,23	0,3	98

Comme dans le cas précédent, α et β semblent indépendants de la pression. La figure V-14 montre que les variations de t_0 en fonction de $\frac{1}{\sqrt{P}}$ sont linéaires et obéissent à l'équation :

$$t_0 = \frac{2,2}{\sqrt{P}}$$

Le même raisonnement que plus haut permettrait de montrer que la vitesse est proportionnelle à \sqrt{P} . Les variations de $\frac{1}{k}$ en fonction de $\frac{1}{\sqrt{P}}$ sont données par la figure V-15. La droite obtenue permet d'écrire la relation :

$$k = \frac{15,3 \sqrt{P}}{1 + 0,025 \sqrt{P}}$$

La vitesse parabolique varie ainsi avec la racine carrée de la pression, de manière homographique, sensiblement proportionnelle à \sqrt{P} .

C - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE.

Pour des températures inférieures à 63°5, point de fusion du potassium, la loi cinétique reste identique. Le table V-5 indique les valeurs des constantes :

Tableau V-5

θ (°C)	α mm huile	β mm huile	t_0 minutes	k (mm huile) ² /mm
40	12,05	1,9	1,1	28,2
50	12,1	2,1	0,6	51
55	12,2	2,2	0,5	64
60	12,05	2,3	0,3	100

α ne varie pratiquement pas avec la température. β semble varier linéairement comme le montre la figure V-16. On constate que ces variations sont en sens inverse de celles obtenues pour le sodium. Mais les valeurs de β , obtenues par extrapolation, sont telles que leurs variations sont du même ordre de grandeur que la précision de la mesure.

t_0 varie avec la température suivant la même loi que dans le cas précédent (figure V-17). On peut écrire :

$$\ln t_0 = A + \frac{B}{T} \quad \text{avec } B = 5,94 \text{ } ^\circ\text{K}$$

Ceci conduit, pour la vitesse, à une énergie d'activation apparente de 11,88 soit sensiblement 12 Kcal/mole.

Les variations de la constante cinétique parabolique avec la température sont indiquées par la figure V-18. Elles permettent de calculer l'énergie d'activation apparente, 13,3 Kcal/mole, en bon accord avec la valeur précédente.

En conclusion, les résultats obtenus pour la fixation de l'hydrogène sur le potassium sont semblables à ceux obtenus dans le cas du sodium. La fixation apparaît cependant plus rapide, bien que la température soit moins élevée.

III - CINETIQUE DE FIXATION DE L'HYDROGENE PAR LE RUBIDIUM SOLIDE

A - DETERMINATION DE LA LOI CINETIQUE

Les résultats obtenus sont encore très voisins des précédents. On a utilisé la méthode différentielle. Cependant, comme les variations ΔP observées sont notablement plus rapides, on a doublé le volume de l'appareil. Le tracé de la courbe cinétique a été effectué à 37°C, sous une pression d'hydrogène de 5 cm de mercure (figure V-19).

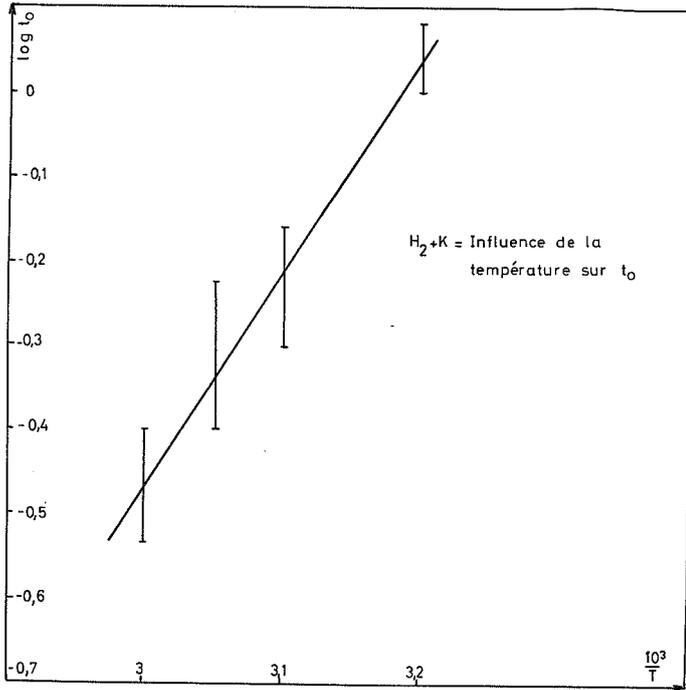


Fig. V-17

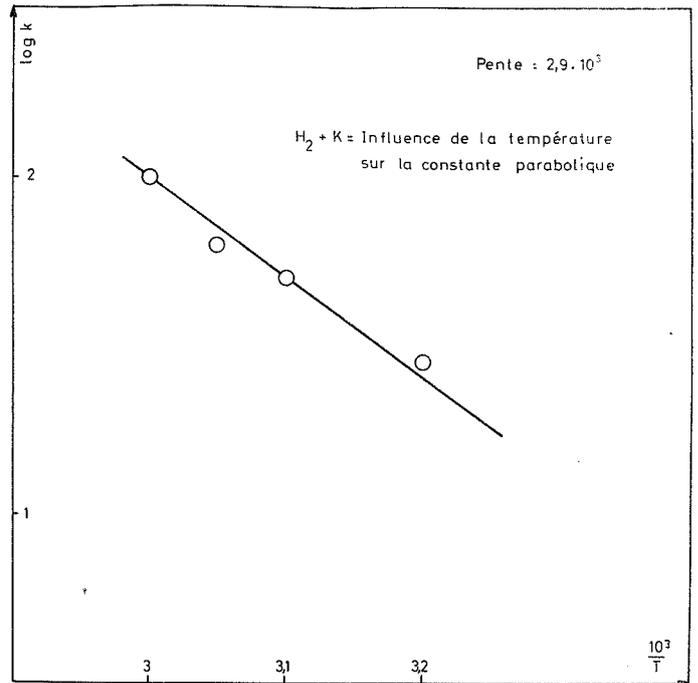


Fig. V-18

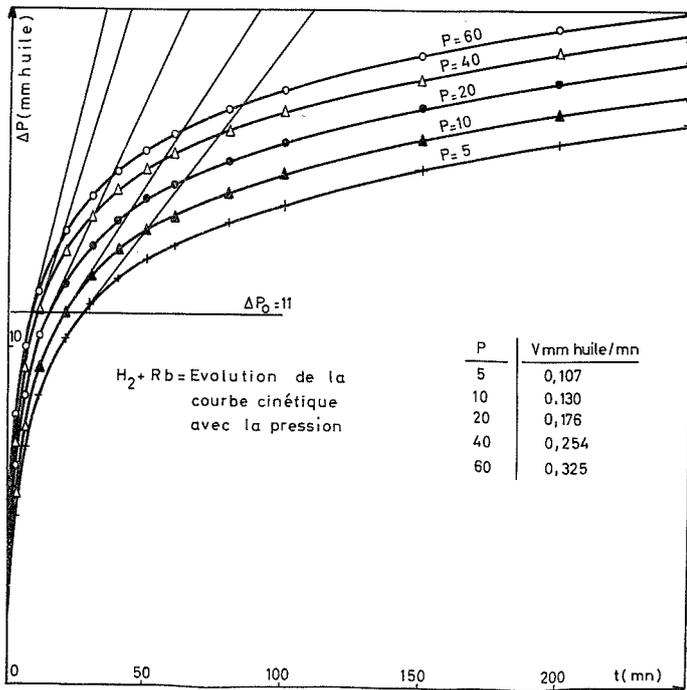


Fig. V-19

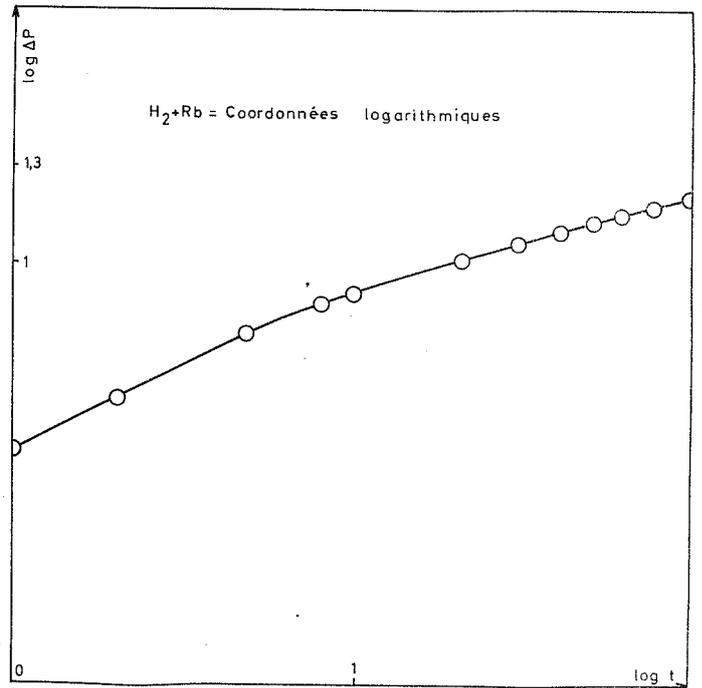


Fig. V-20

La courbe en coordonnées logarithmiques (figure V-20) présente encore une partie initiale rectiligne qui correspond sensiblement à une loi parabolique de constante $k = 12,3$ (mm d'huile)² par minute. La courbe tracée en coordonnées semi-logarithmiques (figure V-21) permet encore d'admettre la loi cinétique :

$$\Delta P = \alpha \log \frac{t + t_0}{t_0} + \beta \quad \text{avec} \quad \begin{array}{l} \alpha = 5,9 \text{ mm d'huile} \\ \beta = 1,4 \text{ mm d'huile} \\ t_0 = 0,7 \text{ mn} \end{array}$$

la différence de pression maximale en fin d'expérience est de 16,9 mm d'huile, ce qui correspondrait, compte tenu du nouveau volume de l'appareil, à la fixation de 34 couches d'atomes d'hydrogène environ.

B - INFLUENCE DE LA PRESSION

Lorsque l'on modifie la pression d'hydrogène, la loi cinétique garde la même forme. La figure V-21 permet la détermination de t_0 sous une pression de 60 cm de mercure. On voit que t_0 est voisin de 0,2 mn. La différence entre les deux valeurs de t_0 obtenues pour les deux pressions extrêmes de 5 et 60 cm de mercure, différence qui est de l'ordre de 0,5, est ici trop faible étant donnée la précision avec laquelle t_0 est connu. Cette détermination ne permet donc pas l'étude valable en fonction de la pression. Aussi, avons-nous préféré déterminer graphiquement la vitesse par le calcul de la pente de la tangente à la courbe cinétique pour un degré d'avancement ($\Delta P_0 = 11 \text{ mm}$) donné. (figure V-19). Le tableau V-6 rassemble les valeurs obtenues pour la vitesse.

Tableau V-6

P (cm Hg)	V (mm huile/mn)
5	0,107
10	0,130
20	0,176
40	0,254
60	0,325

La figure V-22 montre que la vitesse reste proportionnelle à la racine carrée de la pression suivant l'équation :

$$V = 0,041 \sqrt{P}$$

En ce qui concerne la partie parabolique, la constante k varie avec la pression comme l'indiquent les valeurs du tableau V-7 :

Tableau V-7

P (cm Hg)	k (mm huile) ² /mn
5	12,3
10	17,7
20	24
40	31,5
60	37,5

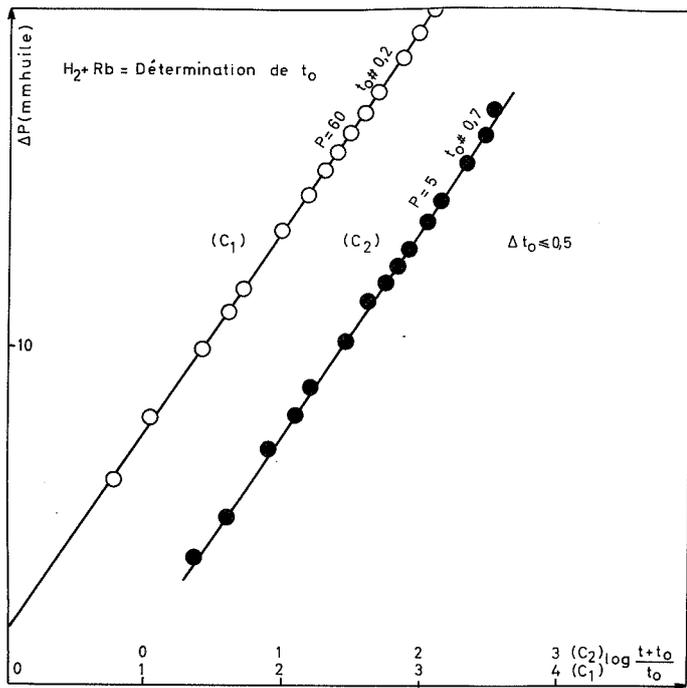


Fig. V-21

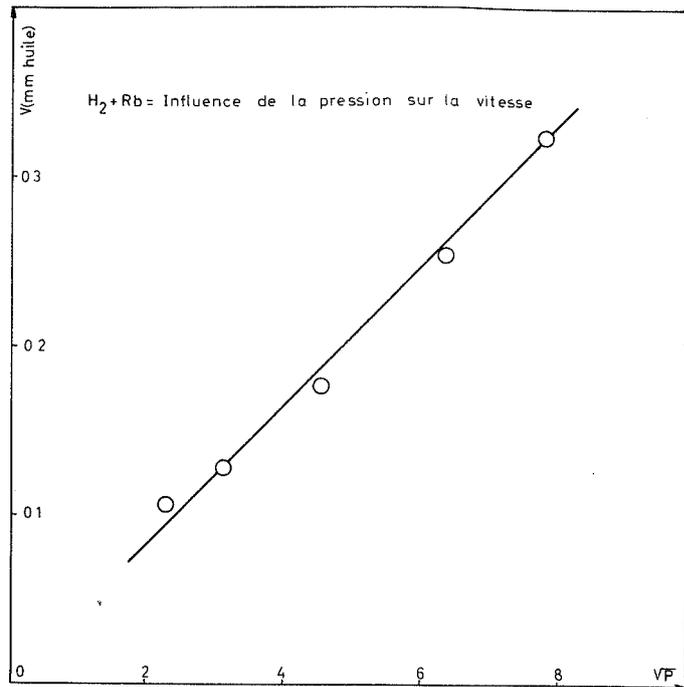


Fig. V-22

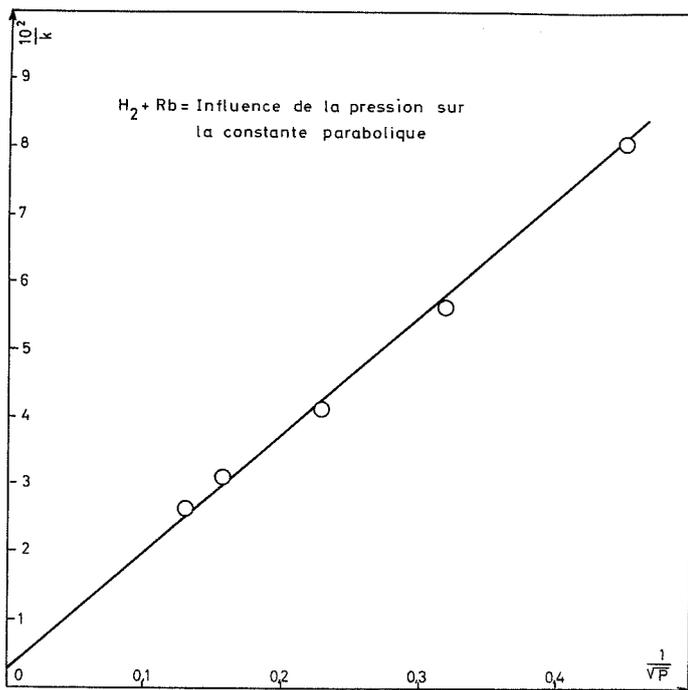


Fig. V-23

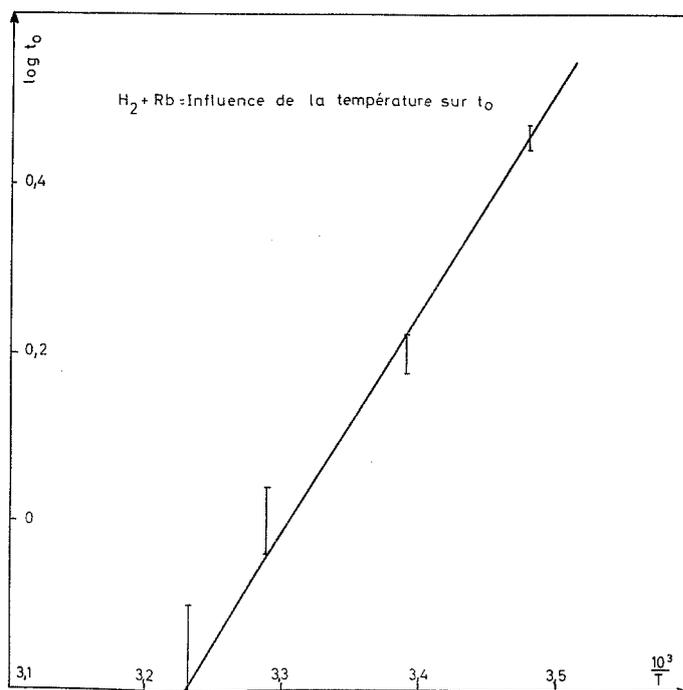


Fig. V-24

La figure V-23 montre que cette variation est bien représentée par l'équation :

$$k = \frac{5,90 \sqrt{P}}{1 + 0,176 \sqrt{P}}$$

Remarquons que cette expression ne peut être comparée à celle obtenue graphiquement, car le degré d'avancement choisi pour celle-ci n'entre pas dans le domaine parabolique.

En définitive, les variations de v et k avec les pressions sont semblables à celles obtenues précédemment.

C - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

Pour différentes températures inférieures à 39°C, point de fusion du rubidium, les valeurs obtenues pour les constantes sont rassemblées dans le tableau (V-8).

Tableau V-8

θ (°C)	α (mm huile)	β (mm huile)	t_0 (minutes)	k (mm huile) ² /mn
15	6	1,4	2,9	4,85
22	6,1	1,4	1,6	6,75
31	6	1,3	1	9,60
37	5,9	1,4	0,7	12,30

Les constantes α et β apparaissent comme sensiblement indépendantes de la température. Les variations de t_0 sont représentées sur la courbe de la figure V-24. Elles permettent de calculer une énergie d'activation de $12,5 \pm 2$ Kcal/mole. La figure V-25 donnant les variations de $\log k$ en fonction de $\frac{1}{T}$ d'où une énergie d'activation de 7 ± 3 Kcal/mole.

En conclusion, le rubidium se distingue du sodium et du potassium par les caractères suivants :

1. A températures égales, la consommation d'hydrogène est plus importante.
2. L'imprécision avec laquelle les valeurs de t_0 sont connues empêche l'étude de l'influence de la pression sur cette grandeur. Cependant, la vitesse est toujours proportionnelle à la racine carrée de la pression.
3. La constante β est indépendante de la température, alors qu'elle augmentait avec elle pour le potassium et qu'elle diminuait pour le sodium.

IV - CINETIQUE DE FIXATION DE L'HYDROGENE PAR LE CESIUM SOLIDE

A - DETERMINATION DE LA LOI CINETIQUE

La courbe cinétique a été tracée à 25°C. La consommation de gaz est beaucoup plus importante que pour les expériences précédentes, et on aperçoit nettement le changement de coloration signalant la présence d'hydrure. Nous avons donc utilisé la méthode manométrique absolue avec dispositif pour maintenir la pression constante.

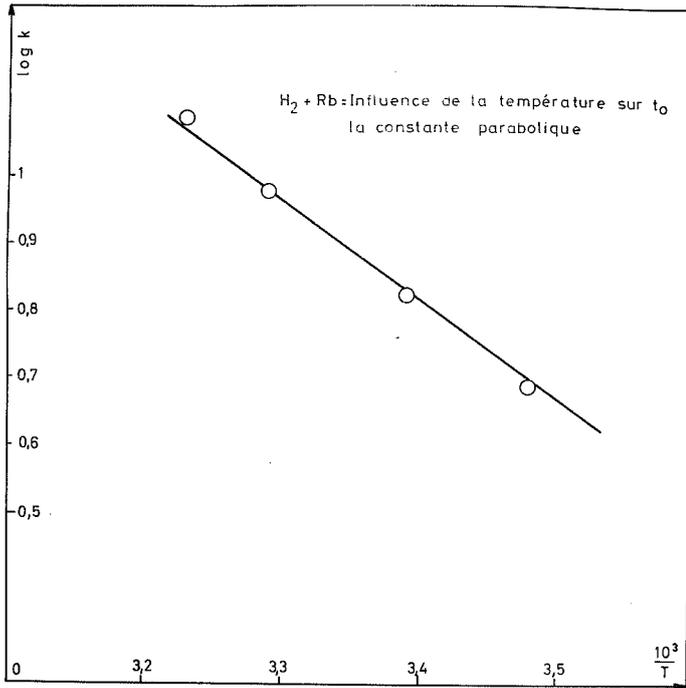


Fig. V-25

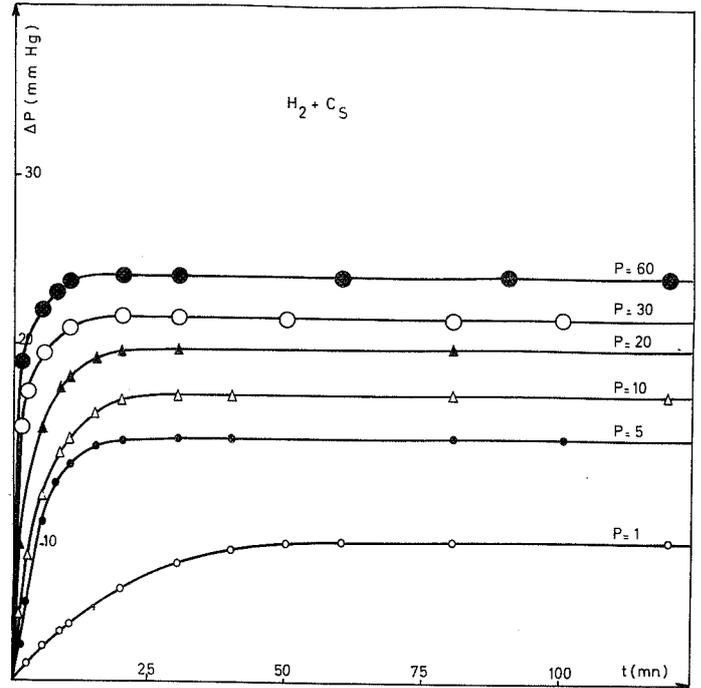


Fig. V-26

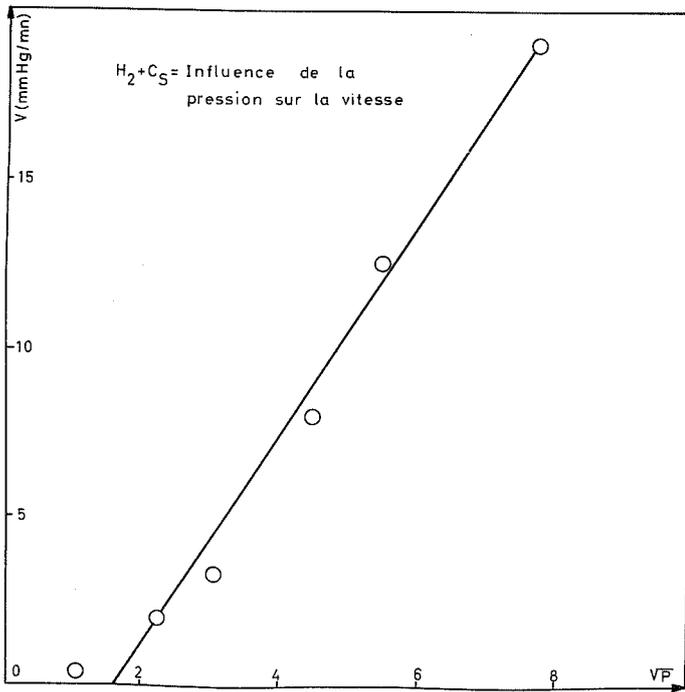


Fig. V-27

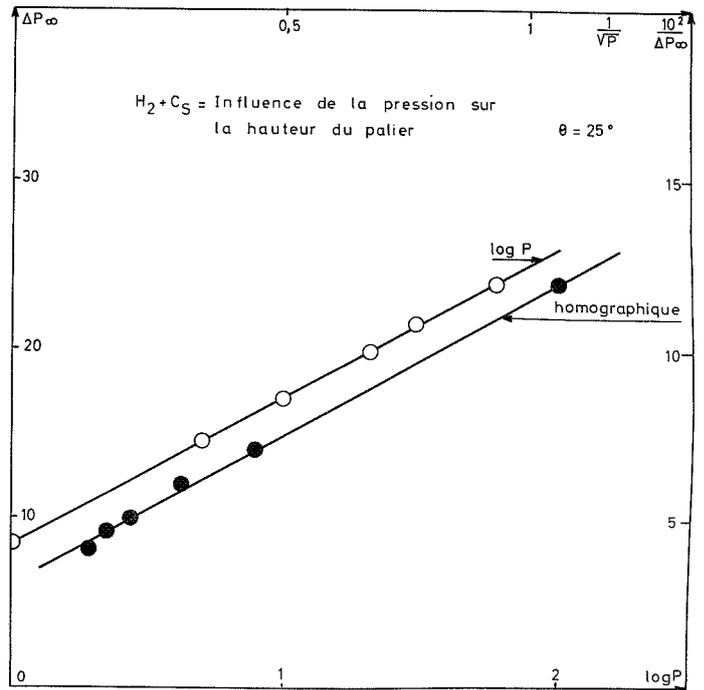


Fig. V-28

Les courbes obtenues à différentes pressions sont tracées sur la figure V-26. On constate, sur ces courbes, l'existence d'un palier, dont la stabilité a été vérifiée pendant 24 heures. Sous la pression de 20 cm de Hg, ce palier correspondrait à la fixation de 300 couches d'hydrogène.

Il n'a pas été possible de représenter ces courbes par une équation simple. Toutes les vitesses ont dû être ainsi déterminées graphiquement.

B - INFLUENCE DE LA PRESSION

Comme le montre la figure V-26, la forme générale des courbes n'est pas affectée pour une modification de la pression. On constate seulement que le palier est atteint d'autant plus vite et est d'autant plus élevé que la pression est plus forte. La détermination graphique des vitesses, pour le degré d'avancement $\Delta P_{\infty} = 3 \text{ mm Hg}$, conduit aux valeurs rassemblées dans le tableau V-9.

Tableau V-9

P (cm Hg)	ΔP_{∞} (mm Hg)	v (mm Hg/mn)
1	8,4	0,35
5	14,5	1,9
10	17	3,2
20	19,8	8
30	21,6	15
60	24,1	19

ΔP_{∞} désigne la hauteur du palier.

On peut encore estimer (figure V-27), compte tenu de la grande imprécision sur la vitesse que celle-ci varie linéairement avec la racine carrée de la pression. Mais la droite ne passe plus par l'origine.

On a calculé l'équation :

$$v = 3,08 \sqrt{P} - 4,96$$

La figure V-28 donne les variations de ΔP_{∞} en fonction de la pression. On a porté d'une part $\frac{1}{\Delta P_{\infty}}$ en fonction de $\frac{1}{\sqrt{P}}$ et d'autre part, ΔP_{∞} en fonction de $\log P$. Les deux courbes ainsi obtenues sont des droites. Il ne nous est donc pas possible de choisir entre une variation homographique du type Langmuir.

$$\Delta P_{\infty} = \frac{a \sqrt{P}}{1 + b \sqrt{P}}$$

et une variation logarithmique du type Temkin :

$$\Delta P_{\infty} = k \log P$$

Comme l'adsorption de Langmuir suppose la formation d'une monocouche, nous conviendrons d'adopter plutôt la forme de Temkin. L'équation s'écrit alors :

$$\Delta P_{\infty} = 3,87 \ln P + 8,4$$

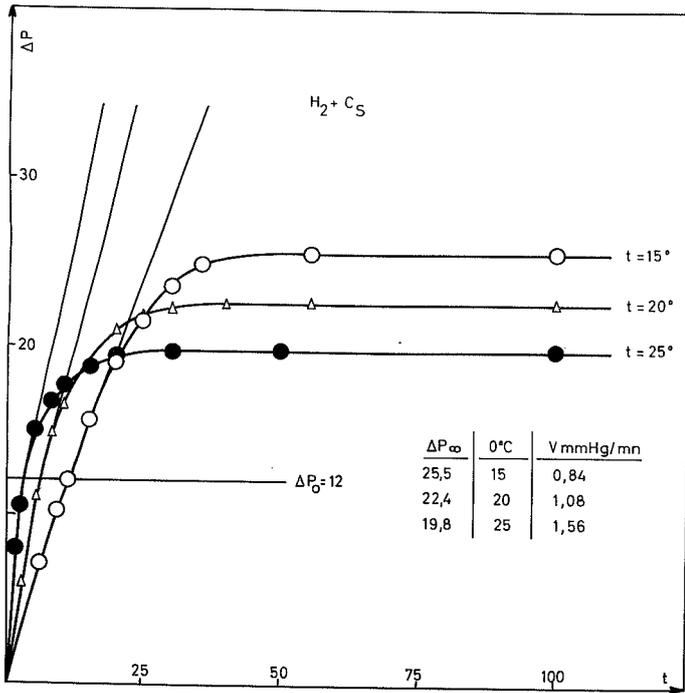


Fig. V-29

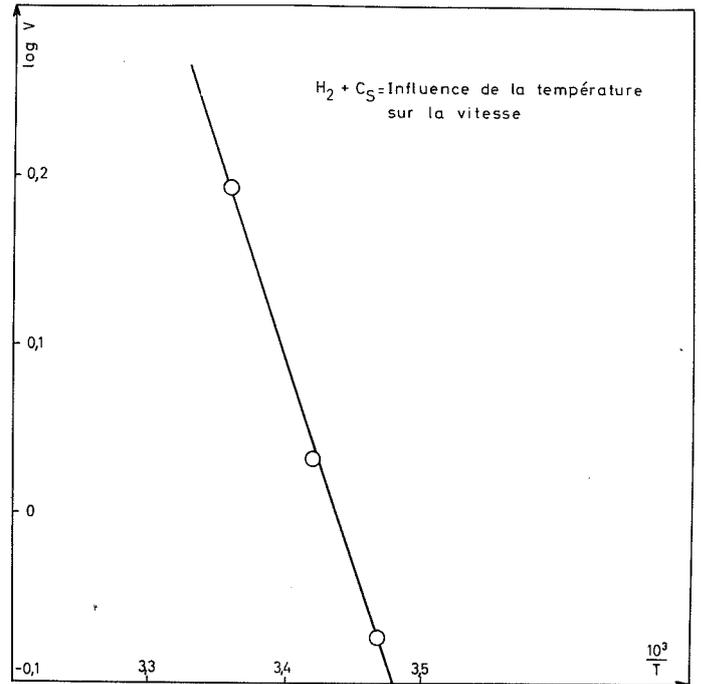


Fig. V-30

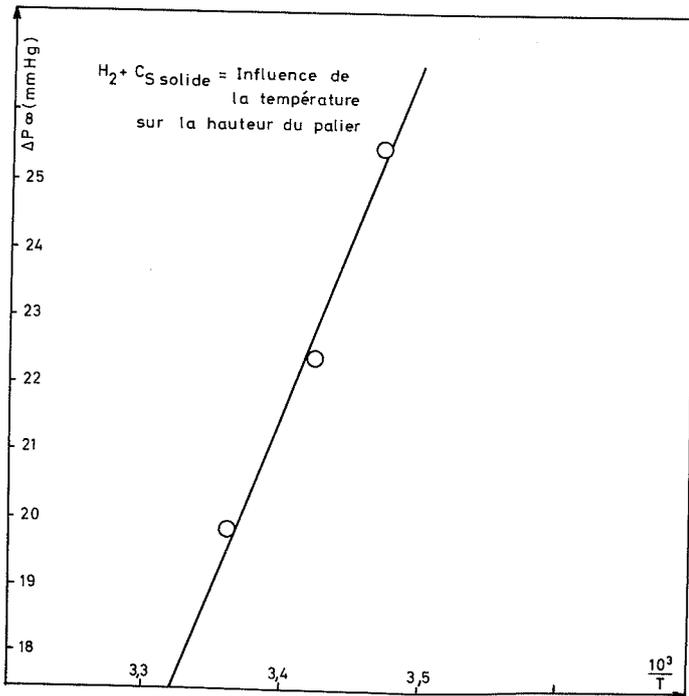


Fig. V-31

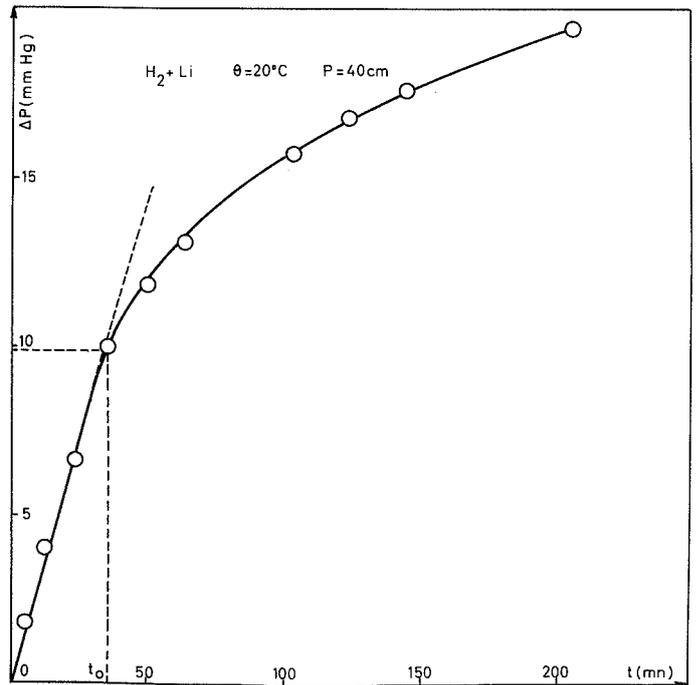


Fig. V-32

En définitive, la vitesse varie linéairement avec la racine carrée de la pression. On peut admettre une variation de la hauteur du palier comme $\log P$ (ou $\log \sqrt{P}$)

C - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

L'influence de la température a été déterminée sous la pression de 20 cm de mercure. La figure V-29 donne l'évolution des courbes cinétiques pour des températures inférieures à 28°3 (point de fusion du césium). Le tableau V-10 donne les valeurs de la vitesse, déterminées graphiquement pour un degré d'avancement $\Delta P_0 = 12$ mm Hg. On a également porté dans le tableau V-10 les hauteurs du palier ΔP_∞ .

Tableau V-10

θ °C	ΔP_∞ mm Hg	v mm Hg/mn
15	25,5	0,84
20	22,4	1,08
25	19,8	1,56

La figure V-30 montre que la vitesse obéit sensiblement à la loi d'Arrhenius. Le calcul de l'énergie d'activation apparente donne : 11 Kcal/mole.

La figure V-31 montre que ΔP_∞ varie linéairement avec l'inverse de la température absolue. Cette variation est représentée par l'équation :

$$\Delta P_\infty = \frac{5,43 \times 10^3}{T} + 8$$

En conclusion, le cas du césium présente avec les cas précédents les analogies suivantes :

1. variation linéaire de la vitesse avec la racine carrée de la pression,
2. loi d'Arrhenius pour la température,

On notera par contre les différences suivantes :

1. loi cinétique impossible à déterminer,
2. présence d'un palier de saturation,
3. la courbe $v(\sqrt{P})$ ne passe pas par l'origine,
4. les quantités de gaz fixées sont plus importantes (environ 10 fois plus que pour le sodium).

V - CINETIQUE DE FIXATION DE L'HYDROGENE PAR LE LITHIUM

A - DETERMINATION DE LA LOI CINETIQUE

La courbe cinétique a été tracée, par la méthode manométrique absolue, à la température de 20°C, sous une pression d'hydrogène de 40 cm de mercure (figure V-32). Cette courbe peut se diviser en deux parties :

1. Pendant les 35 premières minutes, environ, la courbe est une droite. Le degré d'avancement atteint correspond alors à $\Delta P_0 = 9,9$ mm de mercure.
2. Pendant le reste de l'expérience, la courbe est concave. Les différents essais, pour déterminer l'équation de cette partie, ont conduit à la figure V-33 qui montre que la courbe tracée en portant $(\Delta P - \Delta P_0)^3$ en fonction de $t - t_0$ ($t_0 = 35$ mn) est une droite, au moins à partir de $t = 50$ mn.

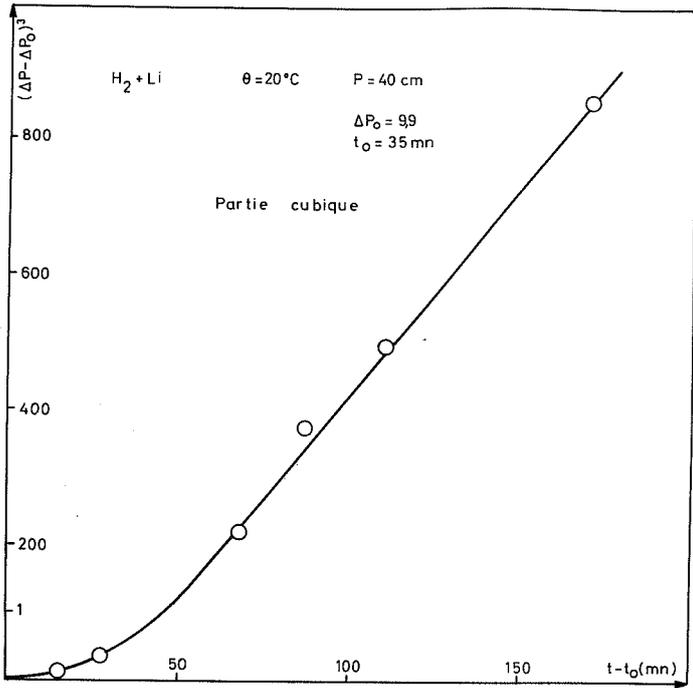


Fig. V-33

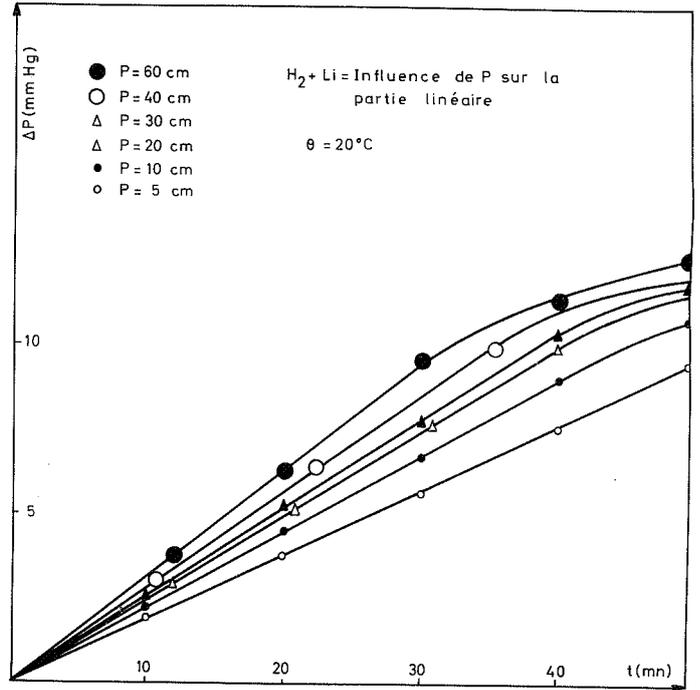


Fig. V-34

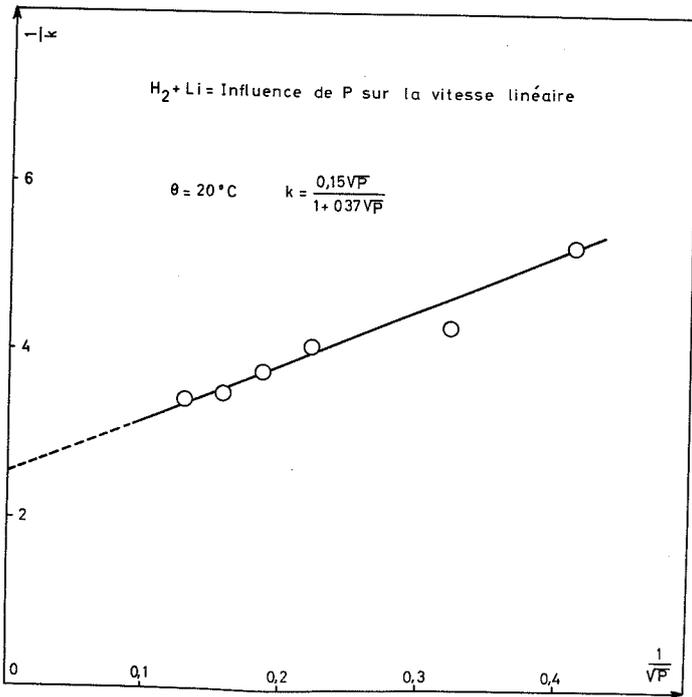


Fig. V-35

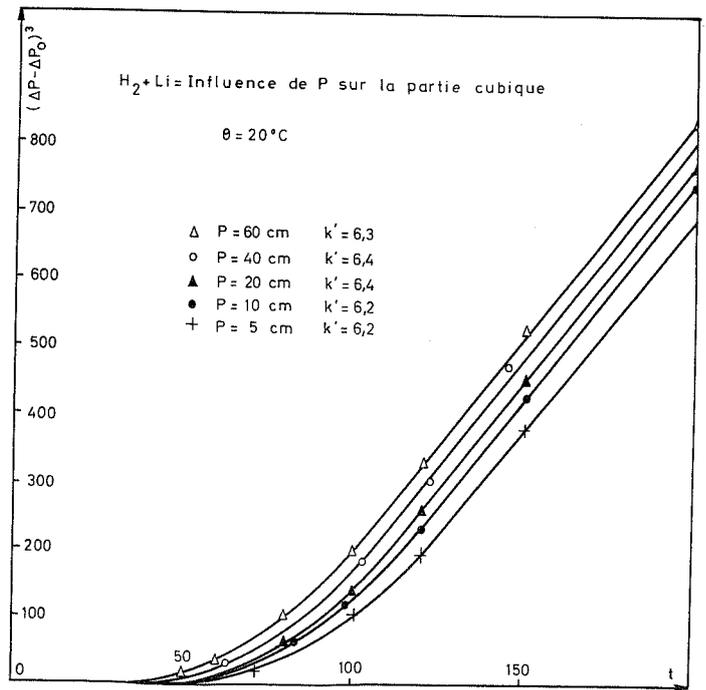


Fig. V-36

On déduit de ces résultats que la loi cinétique n'est pas simple. Elle est constituée en fait de deux lois, l'une linéaire, l'autre cubique, raccordées entre elles par une branche de courbe complexe.

On aura donc pour $\Delta P < \Delta P_0$: $\Delta P = k t$

pour $\Delta P > \Delta P_0$: $(\Delta P - \Delta P_0)^3 = k' (t - t_0) = k' t + C^{te}$

B - INFLUENCE DE LA PRESSION

La figure V-34 montre l'évolution de la partie linéaire de la courbe cinétique avec la pression. On voit que la pente augmente avec la pression, mais que ΔP_0 est pratiquement insensible aux modifications de ce paramètre.

La figure V-36 indique que la pente de la partie cubique est pratiquement indépendante de la pression. Le tableau V-11 donne les valeurs de k et k' déterminées à partir des figures précédentes.

Tableau V-11

P (cm Hg)	k mm Hg/mn	k' (mm Hg ³)/mn
5	0,19	6,2
10	0,23	6,2
20	0,25	6,4
40	0,28	6,4
60	0,30	6,3

La figure V-35 reproduit la courbe qui donne les variations de $\frac{1}{k}$ en fonction de $\frac{1}{\sqrt{P}}$. La droite obtenue permet d'écrire :

$$k = \frac{0,11 \sqrt{P}}{1 + 0,37 \sqrt{P}}$$

La vitesse de la partie linéaire varie homographiquement avec la racine carrée de la pression. La vitesse de la partie cubique, de même que le degré d'avancement de transition, entre ces deux parties ne sont pas modifiés par une variation de pression.

C - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

L'évolution de la courbe cinétique avec la température est indiquée par la figure V-37 tracée sous une pression d'hydrogène de 40 cm de mercure. L'allure générale de la courbe n'est pas modifiée. On constate que la vitesse de la partie linéaire croît, et que le degré d'avancement de transition croît également. Pour mieux mettre en évidence l'influence de la température sur la partie cubique, on a tracé la courbe de la figure V-38. Cette figure montre que dans ce domaine, la vitesse de la réaction croît avec la température.

Le tableau V-12 rassemble les valeurs de k, k' et ΔP_0 observées.

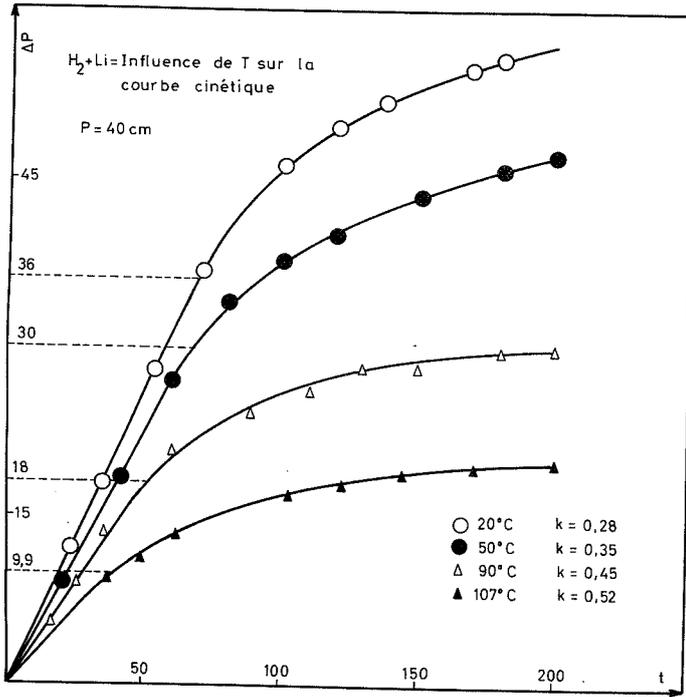


Fig. V-37

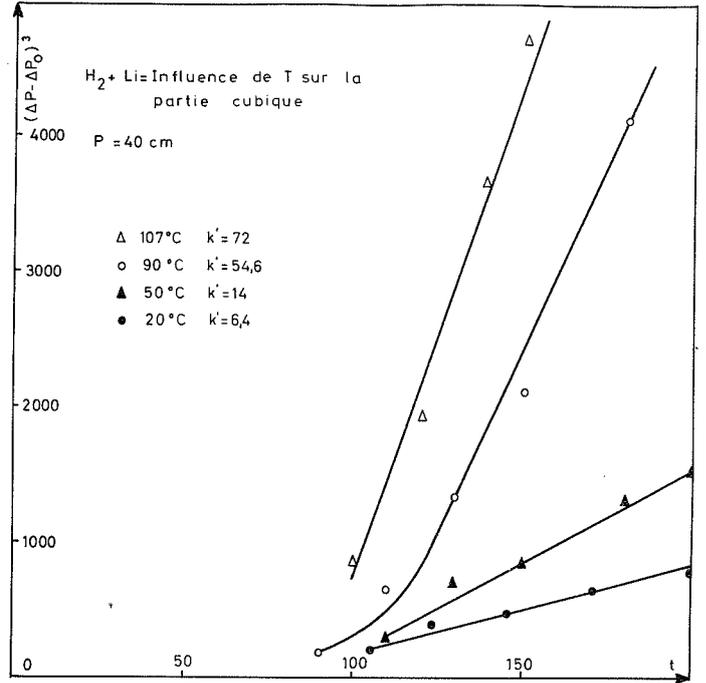


Fig. V-38

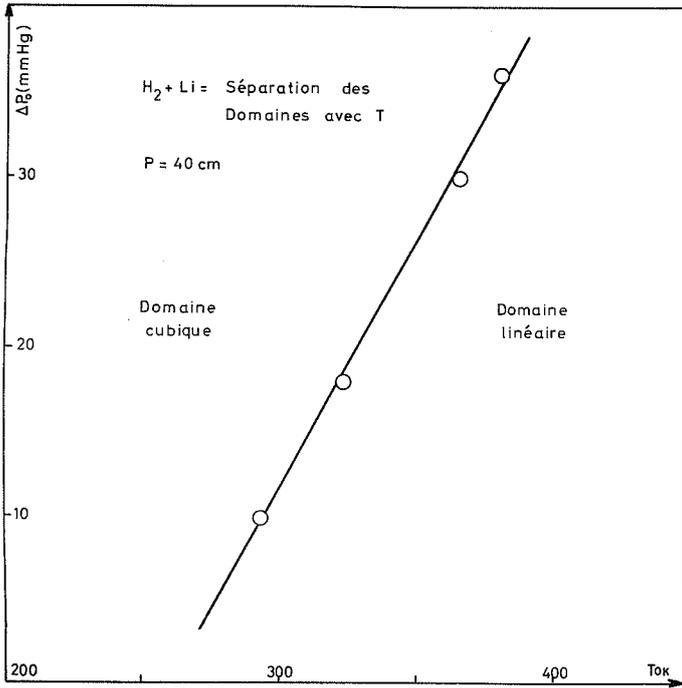


Fig. V-39

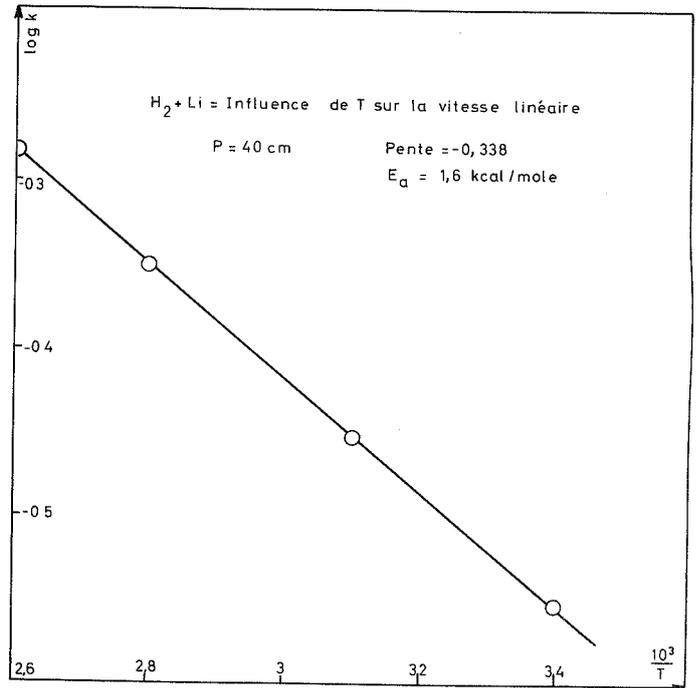


Fig. V-40

Tableau V-12

θ °C	k mm Hg/mn	k' (mm Hg) ³ /mn	ΔP_o mm Hg
20	0,28	6,4	9,9
50	0,35	14	18
90	0,45	54,6	30
107	0,52	72	36

La figure V-40 montre que la constante k obéit à la loi d'Arrhenius. L'énergie d'activation apparente ainsi calculée est de 1,6 Kcal/mole.

La figure V-39 donne l'évolution du degré d'avancement de transition entre les domaines linéaires et cubiques en fonction de la température.

La figure V-41 indique que la partie cubique suit également la loi d'Arrhenius. Il faut remarquer que les valeurs de k' du tableau V-12 sont entachées d'une imprécision importante.

L'énergie d'activation apparente qui en résulte est de 6,5 Kcal/mole environ.

En conclusion, les résultats obtenus dans le cas du lithium sont fondamentalement différents des cas précédents. La courbe cinétique se divise en deux parties :

1. une partie linéaire dont la vitesse varie de façon homographique avec la pression et qui obéit à la loi d'Arrhenius.
2. une partie cubique dont la vitesse n'est pas modifiée par une variation de pression et qui obéit également à la loi d'Arrhenius.

Le point de transition entre ces deux parties, ou plus exactement le degré d'avancement pour lequel la loi linéaire cesse d'être valable augmente avec la température, mais ne varie pas avec la pression.

Les quantités d'hydrogène fixées sont beaucoup plus importantes, environ 10 fois plus que celles fixées par le césium.

VI - INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous avons tenté d'interpréter les résultats expérimentaux en nous appuyant sur les études théoriques entreprises au laboratoire.

Le but de ces études était d'établir une corrélation simple entre les mécanismes d'une part et les lois cinétiques et l'influence de la pression d'autre part (1) (13) (59) (60).

Nous venons de voir que les résultats obtenus pour le lithium étaient très différents de ceux obtenus dans les autres cas ; aussi avons nous été conduits à dissocier le cas de ce métal.

A - HYDROGENATION DU SODIUM, DU POTASSIUM, DU RUBIDIUM et DU CESIUM

Rappelons que dans les quatre cas envisagés ici, nous avons obtenu une vitesse qui variait linéairement avec la racine carrée de la pression. Une telle influence a été trouvée lors de l'étude du mécanisme d'adsorption (chapitre 1). Montrons que les autres résultats sont compatibles avec cette hypothèse.

Dans le cas du sodium, du potassium et du rubidium, la loi cinétique logarithmique peut être

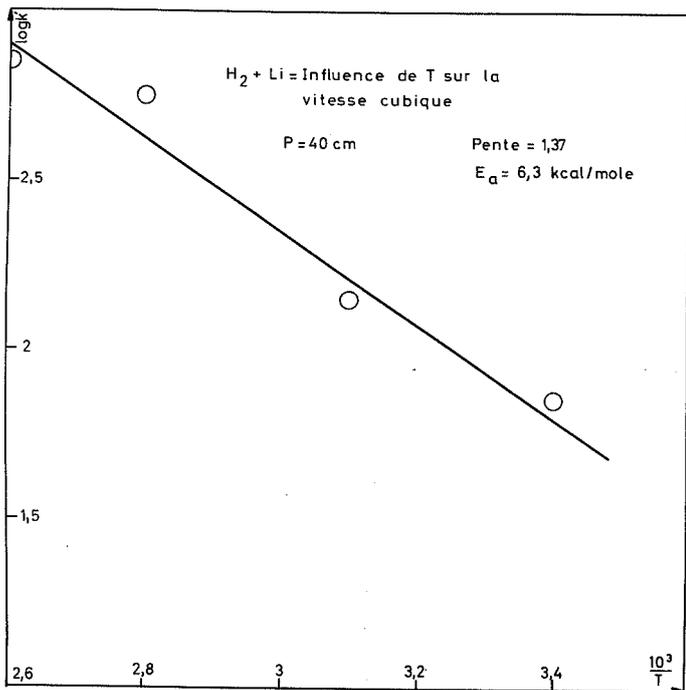


Fig. V-41

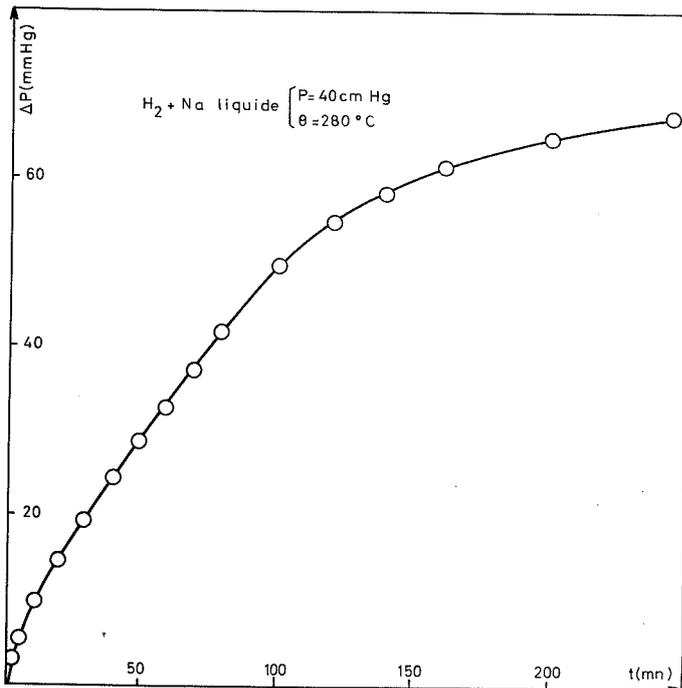


Fig. VI-1

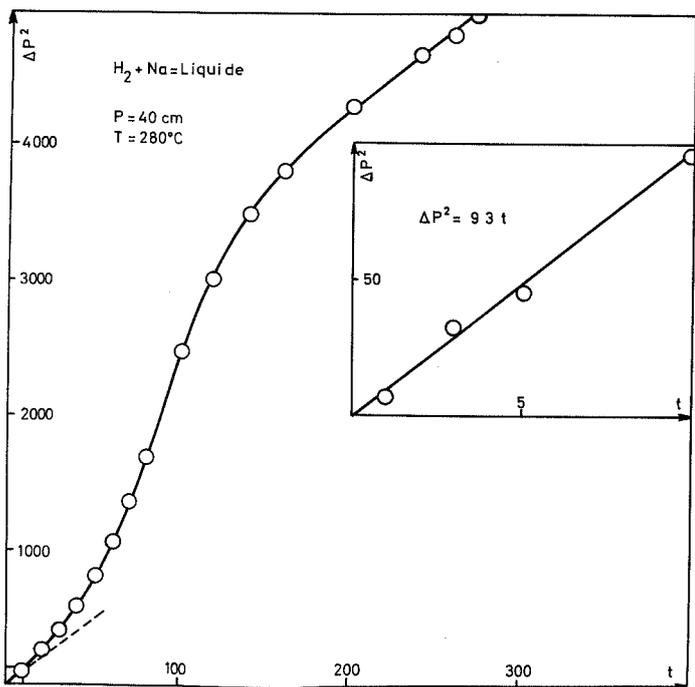


Fig. VI-2

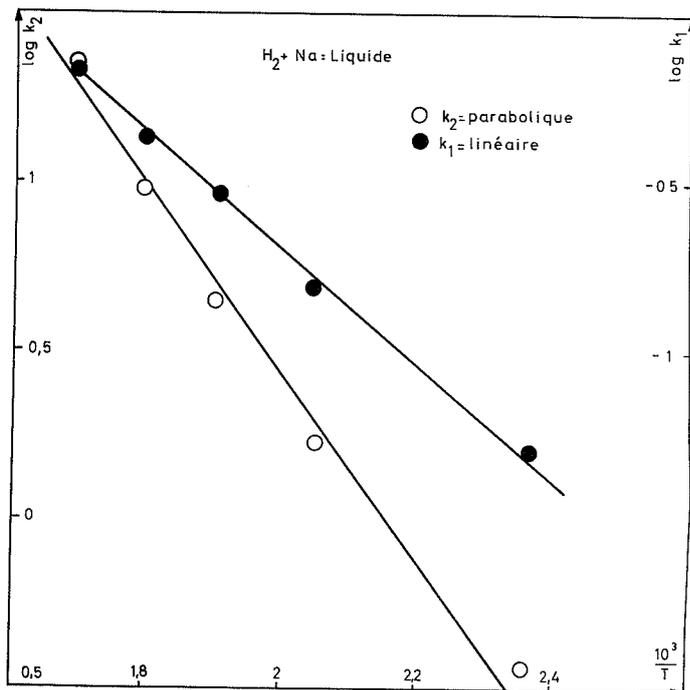


Fig. VI-3

regardée comme une loi d'Elovich. Nous avons vu (chapitre 1) que cette loi s'interprète en admettant une adsorption en pluricouches avec une fixation d'ordre 2 par rapport aux sites et une désorption négligeable, c'est à dire pour le phénomène loin de la saturation.

Nous avons démontré que la quantité adsorbée est donnée par la loi :

$$n_a = \frac{1}{b} \ln (1 + k N S_o b t)$$

En posant $t_o = \frac{1}{k N S_o b}$, cette forme peut s'écrire :

$$n_a = \frac{1}{b} \ln \left(\frac{t + t_o}{t_o} \right)$$

On voit que t_o est inversement proportionnel au nombre de chocs N lui-même proportionnel à la pression ou à une puissance fractionnaire de cette pression dans le cas d'une dissociation. Nos résultats expérimentaux nous permettent de conclure que l'hydrogène est prédissozié à l'absorption (influence en \sqrt{P}) ce qui est en accord avec le résultat de l'étude théorique du chapitre III.

t_o est de même inversement proportionnel à k , qui est la constante de vitesse de fixation. Ce qui confirme le fait que t_o obéisse à la loi d'Arrhenius avec une énergie d'activation négative (loi du type $t_o = A e^{\frac{B}{T}}$ avec $B > 0$).

Cependant le cas expérimental réel diffère du cas théorique par deux points importants :

1. la partie initiale de la courbe cinétique est bien représentée par une loi parabolique dont la vitesse subit une variation homographique avec \sqrt{P} .
2. la loi cinétique contient une constante β à l'origine des temps (pour $t + t_o = 0$).

Ces deux points peuvent s'interpréter de la façon suivante :

La partie parabolique de la courbe correspondant à une véritable réaction conduisant à la formation d'une couche d'hydrure, la cinétique étant réglée par une diffusion dans cette couche, les hydrures alcalins ne présentent pas, à la température envisagée, d'écarts notables à la stoechiométrie (61), il semble que l'on ait affaire à une diffusion directe du gaz, à l'état atomique, à travers l'hydrure, résultat compatible avec l'influence de la pression en \sqrt{P} . Ceci se conçoit quand on examine les valeurs du rapport d'expansion ρ , de Pilling et Bedworth (62) que donne le tableau V-13 dans les trois cas envisagés.

Tableau V-13

Métal	Na	K	Rb
ρ	0,7	0,58	0,59

D'après Pilling et Bedworth (62), étant donné la faible valeur de ces rapports, on devrait trouver une loi linéaire. Mais on sait tout l'empirisme de cette règle. En fait, on peut conclure seulement que le gaz a la possibilité de diffuser à l'état non ionisé.

Le deuxième point, soulevé plus haut, s'explique par le fait que la cinétique de diffusion précède de la cinétique d'adsorption logarithmique.

En conclusion, pour le sodium, le potassium et le rubidium, nous admettons le mécanisme suivant : lors de la mise en contact du gaz et du métal, une couche d'hydrure se forme par un processus diffusional. Cette diffusion n'étant pas ionique, les pores de l'hydrure se bouchent rapidement et la formation

d'hydrure se trouve bloquée. On assiste ensuite à une adsorption de l'hydrogène sur l'hydrure, adsorption à plusieurs couches vraisemblablement.

L'importance du phénomène d'adsorption est d'ailleurs bien mise en évidence par les deux expériences suivantes :

1. Si on introduit de l'argon environ 1/2 heure avant l'hydrogène, on observe une consommation d'hydrogène pratiquement nulle. Ce qui indique que tous les sites du métal sont bloqués par l'argon. Donc la réaction pour démarrer nécessite l'adsorption de l'hydrogène sur le métal.

2. Si on introduit un mélange argon-hydrogène sous une pression totale P_0 , on constate que la consommation de gaz ($Ar + H_2$) est pratiquement la même que pour l'hydrogène pur sous la même pression totale P_0 . Tout au plus note-t-on une légère différence qui ne peut s'expliquer que par la formation préalable d'hydrure. Cette influence de l'argon ne pourrait pas s'interpréter dans une cinétique de diffusion logarithmique, pas plus d'ailleurs que l'influence de la pression observée sur la vitesse.

D'autre part, la loi logarithmique est bien une loi d'adsorption et non une loi de diffusion dans des couches minces comme l'interprètent Mott et Cabrera (63).

En effet, une telle loi logarithmique d'après Mott et Cabrera (63) résulte d'une diffusion lente des électrons par effet tunnel, ce qui implique la possibilité d'une diffusion ionique d'une part et n'est nullement lié à la pression d'autre part. D'autres explications de lois logarithmiques ont été proposées (64) (65), mais elles font toutes intervenir une diffusion ionique qui ne peut être envisagée dans notre cas.

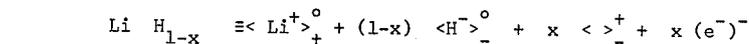
Les résultats obtenus pour le césium s'intègrent bien dans le mécanisme précédent. La différence étant que l'on ne peut plus négliger la désorption et que l'on a, alors, une loi complète d'adsorption avec une fixation d'ordre 2 et une désorption d'ordre 0. La loi cinétique obtenue dans ce cas est difficilement vérifiable expérimentalement. On note cependant une vitesse linéaire mais non proportionnelle en fonction de la racine carrée de la pression. La hauteur du palier de saturation obéit à la loi de l'isotherme de Temkin à une constante près, due sans doute à la couche d'hydrure formée. Les courbes cinétiques évoluent avec la température conformément aux résultats du chapitre I, en particulier en ce qui concerne l'inversion du palier de saturation.

B - HYDROGENATION DU LITHIUM

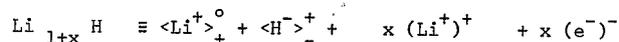
Nous avons vu que la courbe cinétique était constituée d'une partie linéaire avec influence de la pression, suivie d'une partie cubique sans influence de la pression.

Il a été montré que dès la température ordinaire, l'hydrure de lithium présente une légère sous stoechiométrie en hydrogène (conducteur type n) (61). Cependant, on ne sait pas de façon certaine si cet écart à la stoechiométrie est dû à la présence de cations interstitiels ou à celle de lacunes anioniques.

Le réseau de l'hydrure pouvant se formuler:



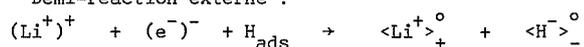
ou



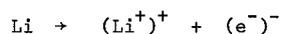
Les réactions d'interface à envisager ici sont les suivantes (60) :

1 - Cations interstitiels

Demi-réaction externe :

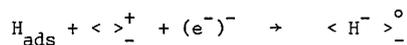


Demi-réaction interne :



2 - Défauts d'anions

Demi-réaction externe :



Demi-réaction interne :



Dans les deux cas, on vérifie que la somme des deux demi-réactions donne bien la réaction globale :



Pour la partie linéaire des courbes cinétiques, le travail déjà signalé (1) montre que, dans le premier cas, l'on rend compte des résultats expérimentaux en admettant que la cinétique est limitée par la demi-réaction externe. Des travaux en cours montrent qu'il en est de même dans le deuxième cas.

On peut rendre compte de la partie cubique des courbes en admettant que, quand la couche d'hydrure s'épaissit, c'est la diffusion qui devient le processus limitant. Divers travaux (63) (66) (67) montrent en effet, que moyennant des hypothèses, on aboutit à une telle loi. En fait, ces hypothèses sont souvent discutables et nous nous proposons dans un travail ultérieur de revenir sur cette question.

En définitive, la cinétique de la réaction d'hydrogénation du lithium peut s'interpréter en admettant la succession dans le temps :

- 1 - d'un régime linéaire de demi-réaction d'interface externe pure
- 2 - d'un régime mixte de réaction diffusion
- 3 - d'un régime cubique, vraisemblablement dû à la diffusion soit de cations interstitiels, soit de lacunes anioniques.

TROISIEME PARTIE

SYSTEMES HYDROGENE -

METAUX ALCALINS LIQUIDES

Chapitre VI

HYDROGENATION DES METAUX ALCALINS LIQUIDES - RESULTATS

Les études précédentes ont montré que la fixation d'hydrogène sur les métaux alcalins solides restait très limitée. Nous nous sommes donc proposés d'étudier la réaction à plus haute température pour le sodium, le potassium, le rubidium et le césium liquides.

Nous nous sommes limités à des températures pour lesquelles la vaporisation du métal sous vide reste négligeable. Cette température limite varie avec le métal étudié. Nous avons constaté qu'elle était toujours inférieure à la température pour laquelle la dissociation de l'hydrure devient notable sous une pression de 10 cm de mercure. Cette dernière température étant déterminée à partir des courbes données par Hérold (47).

I - FIXATION DE L'HYDROGENE PAR LE SODIUM LIQUIDE

1°) Loi cinétique :

La détermination de la loi cinétique a été effectuée à 280°C., sous une pression d'hydrogène de 40 cm de mercure. La réaction étant beaucoup plus rapide qu'à l'état solide, nous avons opéré par la méthode manométrique absolue. En fin de réaction, le métal est nettement recouvert d'une pellicule blanche d'hydrure de sodium. L'épaisseur de cette couche est évaluée à environ 0,02 mm.

La figure VI-1 donne l'allure de la courbe cinétique. On voit que cette courbe présente deux parties concaves reliées entre elles par une partie sensiblement linéaire.

Sur la figure VI-2 on a tracé ΔP^2 en fonction du temps. On constate alors que les deux parties concaves de la courbe cinétique correspondent à deux droites sensiblement parallèles.

Nous définirons donc la loi cinétique de la façon suivante :

Pour $0 < t < 10$ mm : loi parabolique $\Delta P^2 = k_2 t$

Pour $10 < t < 120$ mm : loi linéaire $\Delta P = k_1 t$

Pour $t > 140$ mm : loi parabolique $\Delta P^2 = k_2 t$.

Nous avons calculé pour les constantes k_1 et k_2 les valeurs suivantes : rappelons que ces valeurs sont relatives à une surface métallique de 2,2 cm².

$$k_1 = 0,44 \text{ mm Hg/mm}$$

$$k_2 = 9,3 \text{ (mm Hg)}^2/\text{mm}$$

2°) Influence de la pression et de la température :

Pour des pressions d'hydrogène comprises entre 10 et 60 cm de mercure, nous n'avons constaté aucune influence de la pression sur la courbe cinétique.

L'influence de la température a été étudiée sous la pression d'hydrogène de 40 cm de mercure, entre 150 et 320°C. La loi cinétique conserve la même forme. Seules les valeurs numériques des constantes k_1 et k_2 sont modifiées. Le tableau VI-1 rassemble ces valeurs.

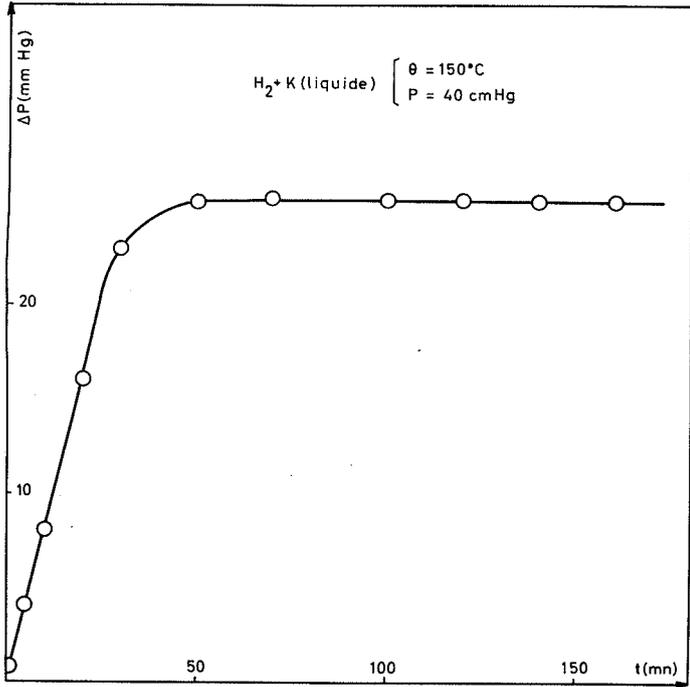


Fig. VI-4

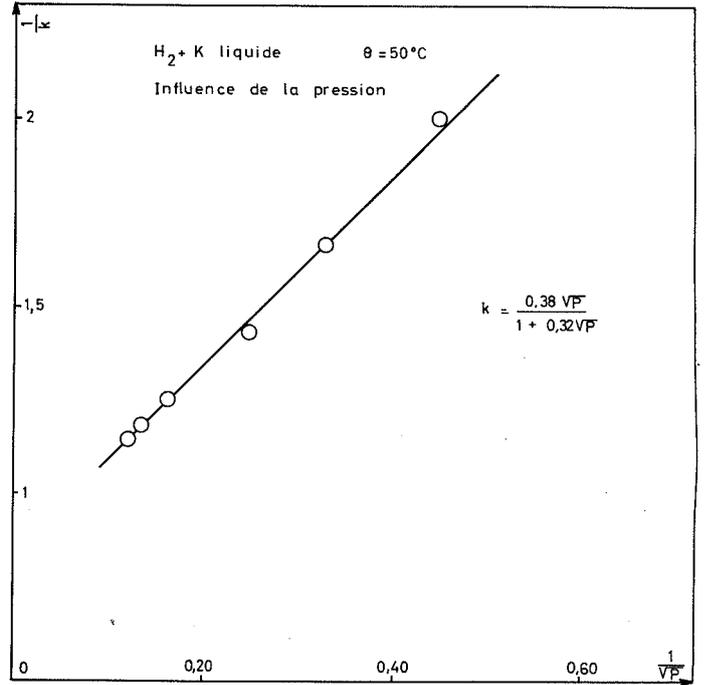


Fig. VI-5

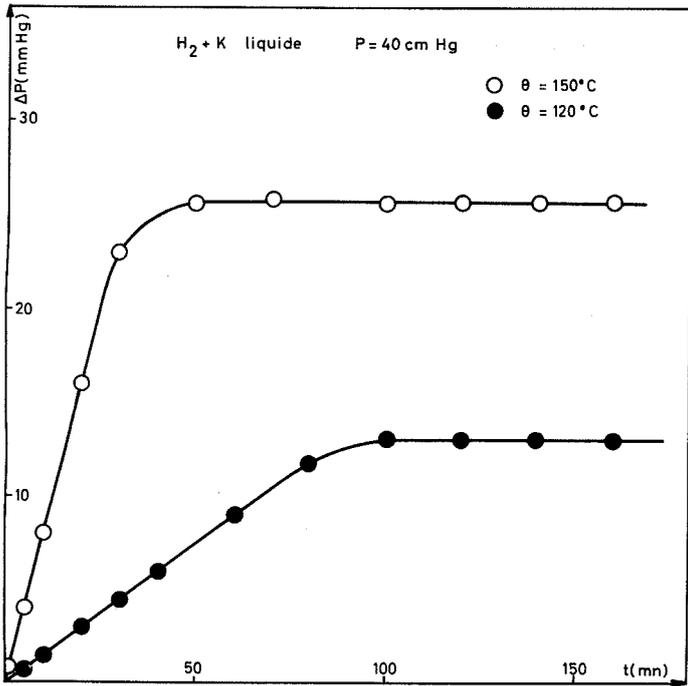


Fig. VI-6

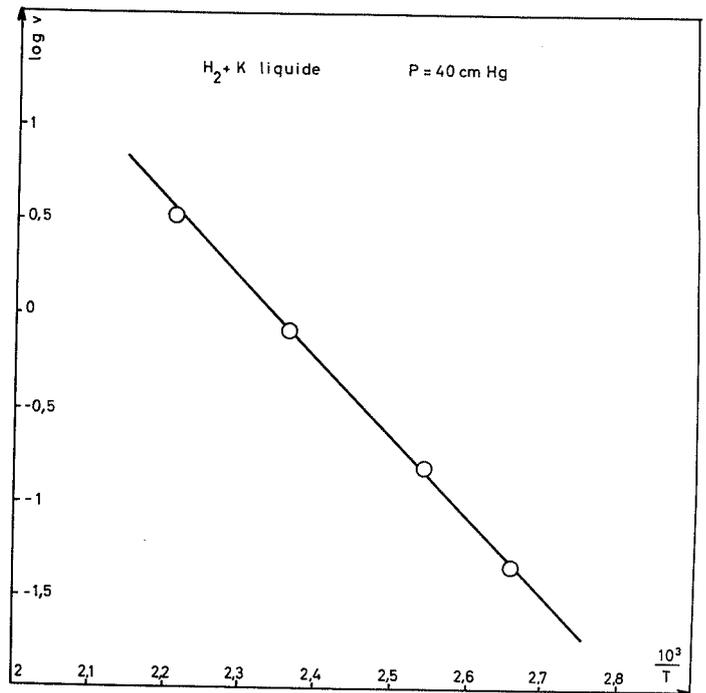


Fig. VI-7

Tableau VI-1

θ (°C)	k_1 (mm Hg/mn)	k_2 (mm Hg) ² /mn
150	0,05	0,36
215	0,15	1,7
250	0,28	4,4
280	0,44	9,3
320	0,70	22,4

La figure VI-3 montre que les constantes k_1 et k_2 obéissent à la loi d'Arrhenius. On en déduit les énergies d'activation apparentes respectives :

$$E_1 = 9 \pm 2 \text{ Kcal/mole.}$$

$$E_2 = 13 \pm 2 \text{ Kcal/mole.}$$

En conclusion, la cinétique de fixation de l'hydrogène par le sodium liquide suit une loi apparemment complexe, composée d'une partie sensiblement linéaire comprise entre deux parties paraboliques de même constante. La pression est sans influence sur la vitesse. La température influe conformément à la loi d'Arrhenius.

II - FIXATION DE L'HYDROGENE PAR LE POTASSIUM LIQUIDE

1°) Loi cinétique :

La loi cinétique a été étudiée à la température de 150°C, sous une pression d'hydrogène de 40 cm de mercure. On a utilisé pour cela la méthode manométrique absolue. En fin d'expérience, le métal est recouvert d'une pellicule noire dont l'épaisseur peut être évaluée à 0,01 mm.

La figure VI-4 donne l'allure de la courbe cinétique. Elle débute par une partie linéaire de pente $k = 0,8 \text{ mm Hg/mn}$; elle se termine par un palier horizontal stable atteint au bout de 50 minutes.

2°) Influence de la pression d'hydrogène :

A la température de 150°C, pour des pressions comprises entre 5 et 70 cm de mercure, la hauteur du palier de la courbe cinétique reste constant. Au contraire, la pente de la partie linéaire varie. Le tableau VI-2 rassemble les valeurs numériques obtenues pour k .

Tableau VI-2

P (cm Hg)	k (mm Hg/mn)
5	0,5
9	0,6
20	0,7
40	0,8
60	0,85
70	0,87

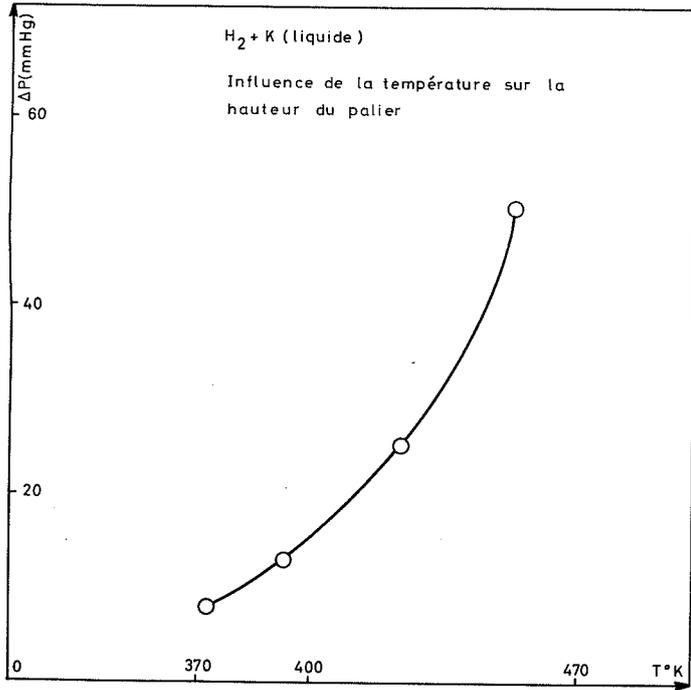


Fig. VI-8

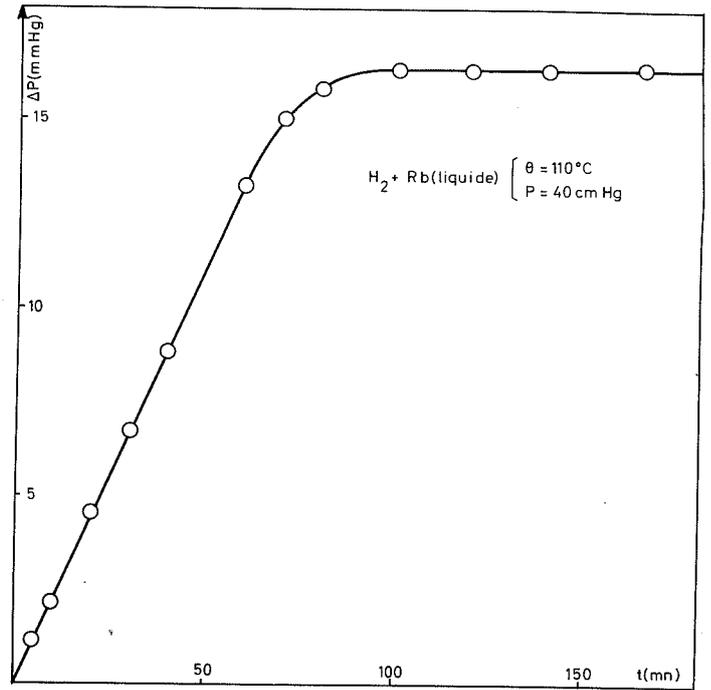


Fig. VI-9

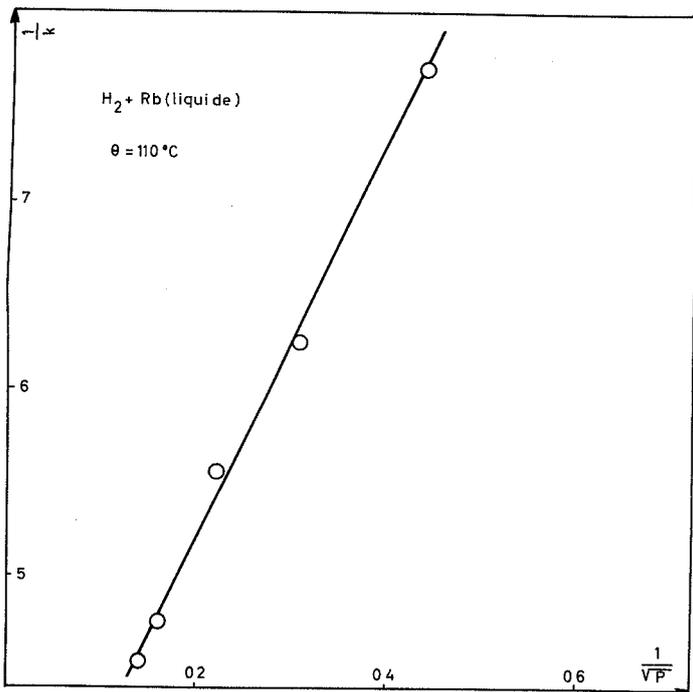


Fig. VI-10

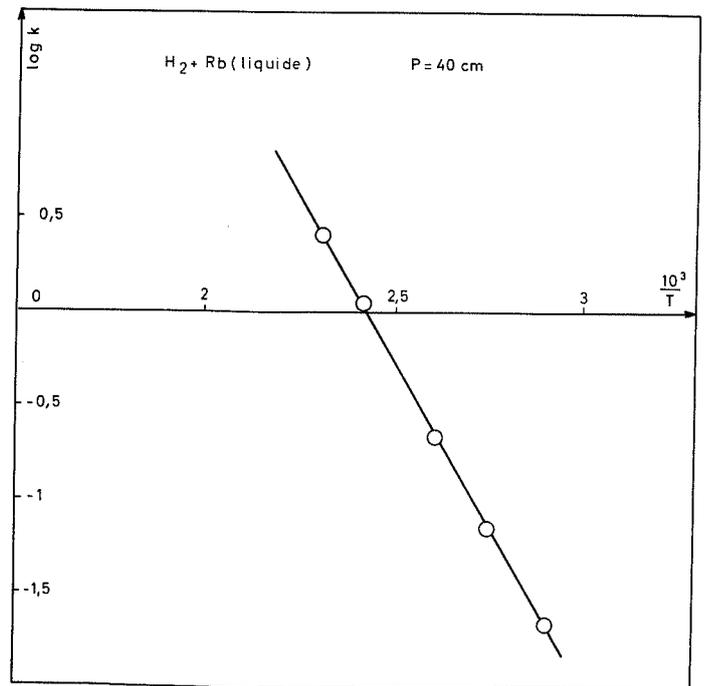


Fig. VI-11

La figure VI-5 montre, qu'en portant $1/k$ en fonction de $1/\sqrt{P}$, on obtient une droite. On en déduit une variation homographique de la vitesse avec la racine carrée de la pression :

$$k = \frac{a \sqrt{P}}{1 + b \sqrt{P}}$$

A 150°C, on a calculé pour a et b les valeurs suivantes :

$$a = 0,38 \text{ mm Hg/mm}^{-1} \cdot \text{cm Hg}^{-\frac{1}{2}}$$

$$b = 0,32 \text{ cm Hg}^{-\frac{1}{2}}$$

3°) Influence de la température

L'influence de la température a été étudiée entre 100 et 180°C, sous la pression d'hydrogène de 40 cm de mercure. Pour plus de clarté, la figure VI-6 ne donne que les courbes cinétiques obtenues à 120 et 150°C. On constate que lorsque la température croît, la pente de la partie linéaire et la hauteur du palier augmentent.

Le tableau VI-3 rassemble les valeurs de k et de ΔP_{∞} obtenues.

Tableau VI-3

θ (°C.)	k (mm Hg/mm)	ΔP_{∞} (mm Hg)
100	0,043	8
120	0,150	13
150	0,80	25,6
180	3,2	52

La figure VI-7 montre que la vitesse de la partie linéaire suit la loi d'Arrhenius. On en déduit une énergie d'activation apparente de 19 Kcal/mole.

La figure VI-8 représente les variations de ΔP_{∞} avec la température. La courbe obtenue n'est pas représentable par une équation simple.

En conclusion, l'hydrogène se fixe sur le potassium liquide suivant une loi cinétique linéaire, limitée à une certaine épaisseur de la couche formée. La vitesse de fixation varie de façon homographique avec la racine carrée de la pression et obéit à la loi d'Arrhenius. La quantité limite de gaz fixée est indépendante de la pression mais croît avec la température.

III - FIXATION DE L'HYDROGENE PAR LE RUBIDIUM LIQUIDE

Les résultats obtenus avec le rubidium sont en tout point comparables avec ceux obtenus pour le potassium. La courbe cinétique garde la même forme comme le montre la figure VI-9 obtenue à 110°C, sous la pression d'hydrogène de 40 cm de mercure.

La pente de la partie linéaire varie avec la pression. Le tableau VI-4 indique les valeurs de cette pente entre 5 et 60 cm de mercure.

Tableau VI-4

P (cm Hg)	k (mm Hg/mm)
5	0,13
10	0,16
20	0,18
40	0,21
60	0,22

La figure VI-10 montre que k suit une loi homographique en fonction de la racine carrée de la pression. Les valeurs des constantes a et b correspondantes sont :

$$a = 0,095 \text{ mm Hg mm}^{-1/2} \cdot \text{cm Hg}$$

$$b = 0,29 \text{ cm Hg}^{-1/2}$$

La hauteur du palier reste indépendante de la pression d'hydrogène. La constante k varie également avec la température, en prenant les valeurs indiquées dans le tableau VI-5.

Tableau VI-5

θ (°C.)	k (mm Hg/mm)
70	0,02
90	0,07
110	0,21
140	1,03
160	2,5

La figure VI-11 montre que la vitesse obéit à la loi d'Arrhenius et permet de calculer une énergie d'activation apparente de 16 Kcal/mole.

Comme précédemment, la hauteur du palier croît avec la température.

IV - FIXATION DE L'HYDROGENE PAR LE CESIUM LIQUIDE

1°) Loi cinétique :

La loi cinétique a encore été déterminée par la méthode manométrique absolue, à la température de 55°C, sous une pression d'hydrogène de 40 cm de mercure.

La courbe obtenue (figure VI-12) montre que cette loi est linéaire dans l'intervalle de temps considéré. La pente de la droite est :

$$k = 0,21 \text{ mm Hg/mm.}$$

2°) Influence de la pression d'hydrogène :

Entre 5 et 60 cm de mercure, la pente k de la courbe cinétique prend les valeurs indiquées par le tableau VI-6.

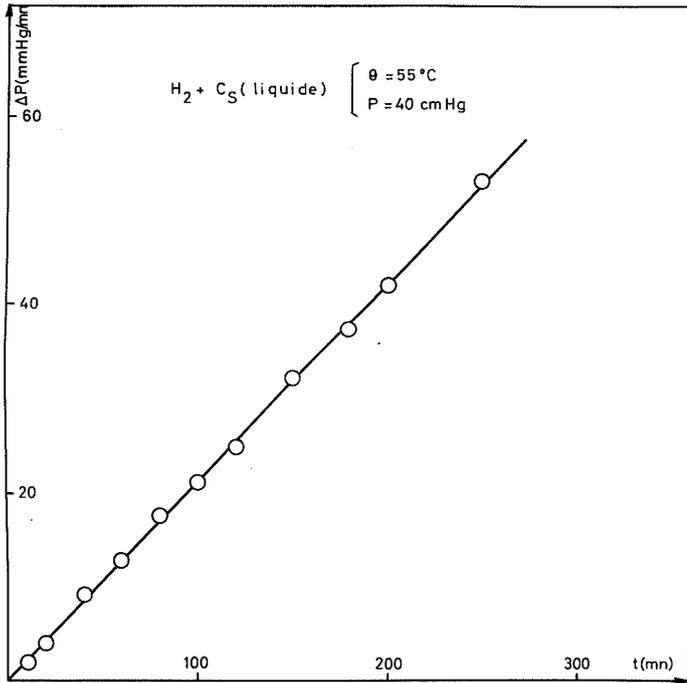


Fig. VI-12

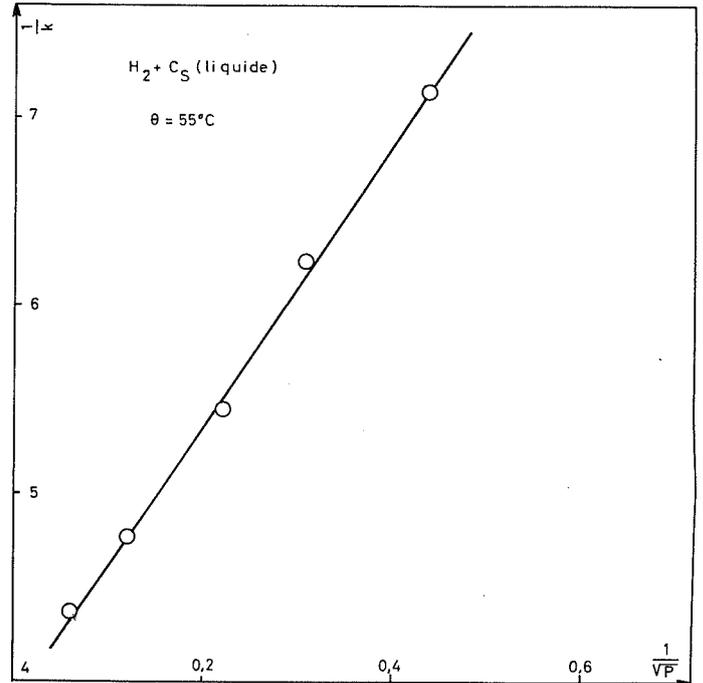


Fig. VI-13

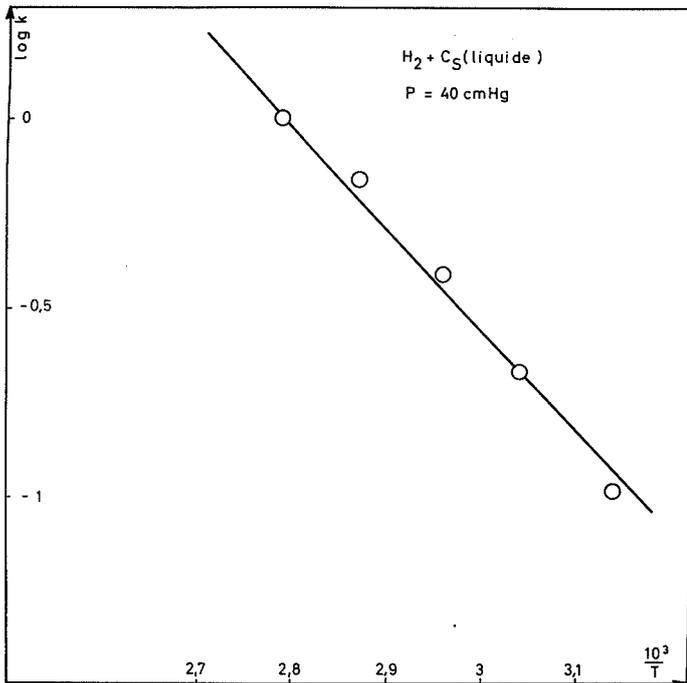


Fig. VI-14

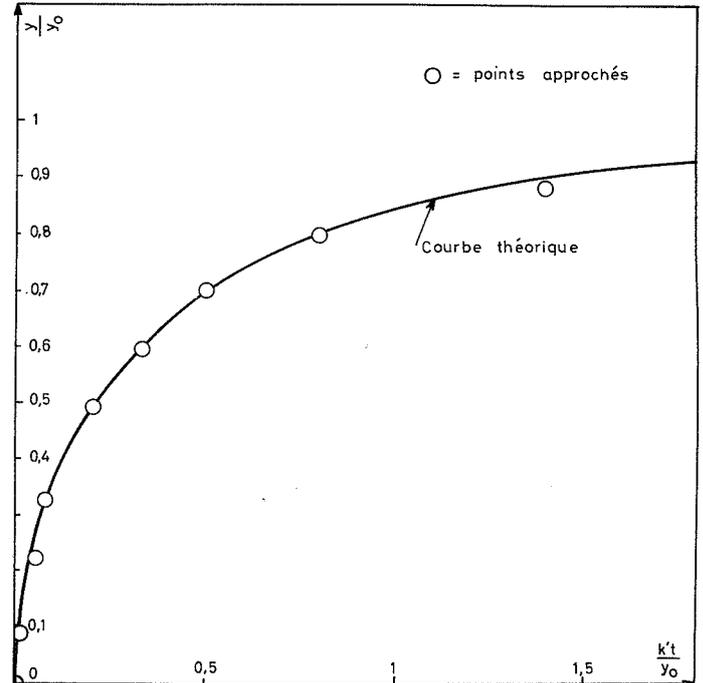


Fig. VII-1

Tableau VI-6

P (cm Hg)	k (mm Hg/mm)
5	0,14
10	0,16
20	0,18
40	0,21
60	0,23

La figure VI-13 montre qu'en portant $1/k$ en fonction de $1/\sqrt{P}$, on obtient une droite. D'où la variation de k avec P :

$$k = \frac{a \sqrt{P}}{1 + b \sqrt{P}}$$

$$a = 0,12 \text{ mm Hg. cm Hg}^{-\frac{1}{2}}$$

$$b = 0,40 \text{ cm Hg}^{-\frac{1}{2}}$$

3°) Influence de la température :

On constate qu'entre 45 et 85°C, la loi cinétique reste linéaire. Le tableau VI-7 groupe les valeurs obtenues pour k .

Tableau VI-7

θ (°C.)	k (mm Hg/mm)
45	0,10
55	0,21
65	0,39
75	0,68
85	0,99

La figure VI-14 montre que la vitesse obéit à la loi d'Arrhenius et permet de déterminer une énergie d'activation apparente de 12 Kcal/mole.

En conclusion, le césium liquide fixe l'hydrogène suivant une loi linéaire ; la vitesse varie de façon homographique avec la racine carrée de la pression et suit la loi d'Arrhenius.

Chapitre VII

ETUDE CINÉTIQUE DES RÉACTIONS.

GAZ - LIQUIDE

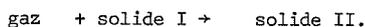
A - ETUDE THÉORIQUE

Nous ne considérerons que des liquides très loin de leur point d'ébullition. Nous pourrions ainsi négliger leur tension de vapeur et, par suite, la réaction homogène en phase gazeuse.

Le problème de la cinétique des réactions



n'est fondamentalement différent de celui des réaction :



Cependant, certains phénomènes dus au caractère liquide d'un des réactants, peuvent perturber le déroulement de la réaction et, par conséquent, en modifier la loi cinétique. A priori, on peut envisager trois causes de perturbation.

I - LE SOLIDE FORME NE FLOTTE PAS SUR LE LIQUIDE

Ce cas se produit si le solide est plus lourd que le liquide et s'il est mouillé par celui-ci.

Les mécanismes de diffusion n'interviennent plus puisque le gaz a constamment accès direct au liquide. On ne rencontrera alors que des régimes linéaires de réaction d'interface ou d'adsorption.

II - LE SOLIDE PEUT SE DISSOUDRE DANS LE LIQUIDE

Il est possible que la dissolution du solide dans le liquide modifie l'épaisseur de la couche formée sans toutefois la supprimer. Les lois de diffusion seront donc perturbées.

1) Position du problème

Soit à étudier la cinétique de réaction d'un gaz sur un liquide offrant une surface plane constante, le solide obtenu flottant à la surface du liquide dans lequel il se dissout en partie.

Deux phénomènes inverses interviennent pour fixer l'épaisseur y du solide.

- D'une part, la réaction, que nous supposons contrôlée par la diffusion, tend à faire grossir le film suivant une relation de la forme :

$$\left(\frac{dy}{dt}\right)_{\text{diff.}} = f(y) \quad (1)$$

- D'autre part, la dissolution tend à faire diminuer y suivant une loi du type :

$$-\left(\frac{dy}{dt}\right)_{\text{diss}} = g(t) \quad (2)$$

L'accroissement réel de y entre les instants t et $t + dt$ est donc donné par une relation de la forme :

$$\frac{dy}{dt} = f(y) - g(t) \quad (3)$$

La vitesse de disparition du gaz, mesurée manométriquement par la diminution de pression ΔP , est égale à la vitesse de diffusion. Donc :

$$\frac{d \Delta P}{dt} = A \cdot f(y) \quad (4)$$

A est une constante qu'il est aisé de calculer (voir plus loin). La combinaison des relations (3) et (4) donnera la loi cinétique $\Delta P(t)$.

2) Etude de la vitesse de dissolution ; g(t)

Nous nous en tinedrons ici à la dissolution d'un solide ionique MG qui présente avec le liquide M (métallique) un élément commun. Cette dissolution sera donc vraisemblablement une diffusion d'anions G^- dans le liquide M, avec une diffusion d'électrons en sens inverse pour assurer la neutralité électrique.

Considérons le film solide qui recouvre toute la surface unité du liquide. La dissolution se fera donc dans la seule direction verticale Ox' .

Si on désigne par C la concentration en anions G^- dans le liquide à la distance x' de l'interface M/MG, et par D le coefficient de diffusion supposé constant, la loi de Fick permet de déterminer le flux $j_{x'}$, de particules G^- qui diffusent dans le liquide M à la distance x' de l'interface :

$$j_{x'} = - D \left(\frac{\partial C}{\partial x'} \right)_{x'}$$

Nous supposons que la cinétique de dissolution est limitée par l'éloignement des particules G^- dans le liquide et non par le passage de G^- du solide dans le liquide. Dans ces conditions, la vitesse de diminution de l'épaisseur du film MG - $\left(\frac{dy}{dt}\right)$ est directement proportionnelle au flux j_0 au point $x' = 0$. Soit :

$$-\left(\frac{dy}{dt}\right)_{\text{diss.}} = j_0 V_e$$

V_e désignant le volume équivalent du produit MG.

L'épaisseur y' du liquide étant constante, on peut écrire en première approximation :

$$\left(\frac{\partial C}{\partial x'} \right)_0 = - \frac{C_0}{y'}$$

Dans notre hypothèse la pellicule liquide au contact du solide est complètement saturée en MG. C_0 représente donc la concentration de saturation.

La vitesse de dissolution sera donc :

$$-\left(\frac{dy}{dt}\right)_{\text{diss.}} = g(t) = \frac{V_e D C_0}{y'} = C^{\text{te}} = k' \quad (5)$$

3) Loi cinétique dans le cas d'une croissance parabolique

Nous allons étudier le cas où la fonction de croissance est du type parabolique. La relation (1) se met sous la forme :

$$f(y) = \frac{k}{y} \quad (6)$$

D'après les équations (3) et (5), il vient :

$$\frac{dy}{dt} = \frac{k}{y} - k' \quad (7)$$

Remarque : Les constantes k et k' , qui contiennent des coefficients de diffusion, doivent, si on néglige la variation de C_0 avec la température, suivre la loi d'Arrhenius avec les énergies d'activation correspondantes E et E' .

La résolution de l'équation (7), en posant $y_0 = \frac{k}{k'}$, avec les conditions initiales ($y = 0, t = 0$) donne :

$$k't = y_0 \ln \frac{y_0}{y_0 - y} - y \quad (8)$$

ou

$$- \frac{k't}{y_0} = \frac{y}{y_0} + \ln \left(1 - \frac{y}{y_0} \right) \quad (9)$$

La figure(VIII-1) donne la courbe correspondante obtenue en portant $\frac{y}{y_0}$ (inférieur à 1, sans dimension) en fonction de $\frac{k't}{y_0}$ (sans dimension).

D'après (4), la loi cinétique s'écrit sous la forme différentielle :

$$\frac{d\Delta P}{dt} = \frac{Ak}{y} \quad (10)$$

Il n'est, malheureusement, pas possible d'explicitier y de (8) pour le porter dans (10). Etant donné l'allure de la courbe (8), nous avons donc cherché à la représenter approximativement par une fonction homographique de la forme :

$$\frac{y}{y_0} = \frac{\alpha' \frac{k't}{y_0}}{1 + \beta' \frac{k't}{y_0}}$$

α' et β' étant déterminés à partir de deux points de la courbe réelle.

On voit que les deux courbes peuvent être considérées comme confondues. On pourra donc remplacer l'équation (9) par :

$$y = \frac{\alpha t}{1 + \beta t} \quad (11)$$

Dans ces conditions, la relation (10) conduit à :

$$\frac{d \Delta P}{dt} = \frac{Ak (1 + \beta t)}{\alpha t} \quad (12)$$

En intégrant à partir des valeurs initiales $\Delta P = 0$ et $t = 0$, la loi cinétique s'écrit :

$$\Delta P = \frac{Ak}{\alpha} \ln (t + 1) + \frac{Ak \beta}{\alpha} t \quad (13)$$

Détermination des constantes A, k et k'

Constante A : A représente en fait le facteur par lequel on doit multiplier le volume du solide (donc son épaisseur pour une surface unité) pour obtenir la quantité de gaz fixée, exprimée en ΔP . On montre aisément qu'en supposant le gaz parfait, et en désignant par S la section de l'interface, d la densité du solide formé, V le volume de l'enceinte réactionnelle et M la masse moléculaire du solide, on a :

$$A = \frac{R T d S}{M V}$$

Constante k : Reprenons l'équation (9) en supposant y petit devant y_0 , on peut développer suivant :

$$k't = \frac{y^2}{2 y_0}$$

or, $y_0 = \frac{k}{k'}$ d'où $y = \sqrt{2 kt}$

En tenant compte de la relation (10) et en intégrant, la loi cinétique devient :

$$\Delta P = A \sqrt{2 kt} \quad (14)$$

Cette équation représente la loi cinétique pour t petit. On voit que le tracé de ΔP^2 en fonction de t permet, si A est connue, de calculer k.

Remarquons que l'on retrouve la même loi pour t grand, lorsque le liquide est saturé ; la pente de la droite ΔP^2 en fonction de t vaut encore $2 A^2 k$.

Constante k' : Considérons les équations (8) et (11) qui représentent sensiblement la même courbe.

La première admet l'asymptote :

$$y = y_0 = \frac{k}{k'}$$

La deuxième admet l'asymptote :

$$y = \frac{\alpha}{\beta}$$

En identifiant ces deux valeurs, on a :

$$\frac{\alpha}{\beta} = \frac{k}{k'}$$

En admettant alors pour les courbes expérimentales une équation du type(13):

$$\Delta P = r \log (t + 1) + q t$$

On voit, en comparant avec (13), que :

$$q = \frac{A k \beta}{\alpha} = A k'$$

ce qui permet de calculer k'.

- Remarques :
- a) Si la vitesse de dissolution est nettement supérieure à celle de diffusion ($k' = \infty$) le solide ne se forme pas et le gaz a constamment accès direct au liquide ce qui laisse prévoir une cinétique linéaire.
 - b) Dans le cas général, aucune des deux constantes k et k' n'est infinie. Au temps $t = 0$, la vitesse de diffusion est supérieure à celle de dissolution ; mais la vitesse de diffusion diminuant, les deux vitesses tendent à devenir égales. L'épaisseur du film tend vers la limite y_0 qui vérifie bien :

$$\frac{k}{y_0} = k'$$

Ainsi y_0 représente l'épaisseur limite du film solide. Si l'asymptote est pratiquement atteinte, la loi cinétique devient linéaire par diffusion à travers une couche d'épaisseur constante.

En fait, l'hypothèse selon laquelle la vitesse de dissolution reste constante n'est valable que pendant un temps limité. Quand le liquide est saturé, la vitesse de dissolution s'annule et on doit retrouver la loi parabolique.

En conclusion, si la réaction est gouvernée par une diffusion parabolique avec dissolution du solide dans le liquide, on obtient pour t petit et t grand une loi parabolique, et pour t moyen une loi représentée par la relation (13), éventuellement suivie par une loi linéaire. On peut calculer, à partir des courbes expérimentales, les constantes k et k' . Leurs variations avec la température conduisent respectivement aux énergies d'activation de diffusion et de dissolution.

III - ASCENSION CAPILLAIRE DU LIQUIDE DANS LES PORES DU SOLIDE

L'existence de la tension superficielle des liquides peut entraîner la perturbation suivante : des pores du solide flottant peuvent être obstrués par ascension capillaire du liquide et formation du produit MG. Si d'autre part, la diffusion ionique est impossible, la réaction pourra se trouver complètement arrêtée (cf. Touzain - 71-).

B - INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous allons interpréter les résultats expérimentaux concernant l'hydrogénation des métaux alcalins liquides, en nous appuyant sur les résultats théoriques établis ci-dessus.

I - MECANISME DE L'HYDROGENATION DU SODIUM LIQUIDE.

Rappelons brièvement les résultats obtenus lors de l'étude expérimentale :

- 1) La loi cinétique est constituée par deux parties paraboliques de même constante k_2 séparées par une partie sensiblement linéaire de constante k_1 .
- 2) la pression d'hydrogène est sans influence.
- 3) Les constantes k_1 et k_2 obéissent à la loi d'Arrhenius.

Le mécanisme de diffusion - dissolution rend compte de ces résultats. On sait que l'hydrure de sodium se dissout dans le métal liquide (70).

Dans ces conditions, nous avons montré qu'on obtient bien un régime parabolique au début (dissolution lente devant la diffusion) et à la fin de la réaction (métal liquide saturé en produit MG). Le coefficient expérimental k_2 s'identifie au coefficient théorique $2 A^2 k$ défini plus haut.

D'autre part, si nous admettons le mécanisme, nous avons montré précédemment que l'on devait obtenir, entre les lois paraboliques limites, une loi cinétique du type :

$$\Delta P = r \log (t + 1) + q t.$$

Nous avons cherché si une telle loi était apte à représenter les résultats expérimentaux. Les coefficients r et q ont été déterminés à partir de deux valeurs expérimentales. Le tableau VIII-1 donne en fonction du temps, d'une part, les valeurs de ΔP expérimentales à 280°C, d'autre part, les valeurs de ΔP calculées par la relation :

$$P = 5 \log (t + 1) + 0,4 t$$

t (mn)	1	3	5	10	20	30	40	50	60	70	80	100	120
ΔP (expérimental)	2,9	5,8	6,7	9,6	14,7	19,6	24,3	28,5	32,9	37,1	41,3	49,7	56,9
ΔP (calculé)	1,9	4,2	5,7	9,2	14,6	19,5	24,1	28,5	32,9	37,2	41,5	50	58,4

Tableau VIII-1

On constate que pour $10 < t < 120$ minutes, c'est à dire en dehors des parties paraboliques de la courbe cinétique, la loi précédente est suivie de manière satisfaisante. Elle correspond à la partie sensiblement linéaire de la courbe expérimentale. Comme par ailleurs la constante A est calculable ($A = 382 \text{ mm Hg/cm}$) et que le coefficient k' est égal à $\frac{q}{A}$, on peut déterminer k et k' .

Le tableau VIII-2 rassemble les valeurs k et k' ainsi obtenues à différentes températures.

θ	k_1	k_2	r	q	$k \times 10^4$	$k' \times 10^4$
150	0,05	0,36	1,31	0,05	0,1	1,3
215	0,15	1,7	3,1	0,15	0,5	3,9
250	0,28	4,4	3,8	0,28	1,5	7,3
280	0,44	9,3	5	0,40	3,1	10
320	0,70	22,40	17,6	0,70	7	18

Tableau VIII - 2

Le coefficient k suivant la loi d'Arrhenius, il en sera de même de k_2 ce que l'expérience vérifie.

En ce qui concerne k_1 , ce coefficient n'est pas très différent de q , le terme logarithmique dans l'expression de P variant peu par rapport au terme linéaire. On a donc :

$$k_1 \approx A k'$$

On explique ainsi que k_1 suive comme k' la loi d'Arrhenius. Il nous reste à déterminer la nature des particules diffusantes qui sont à l'origine du régime diffusionnel. Banus et ses collaborateurs (69) ont montré que l'hydrure de sodium présentait à 500°C ., une sous-stoechiométrie en hydrogène de 30%. L'importance de ce déficit nous permet de penser qu'il existe encore à la température de nos expériences. Cependant, ces auteurs n'ont pas précisé si ce déficit était dû à la présence de cations interstitiels ou à celle de lacunes anioniques.

Quelle que soit l'origine de ce déficit, ce résultat est conforme au fait que la pression est sans influence sur la cinétique de la réaction.

En résumé, il semble que la cinétique d'hydrogénation du sodium liquide soit contrôlée par la diffusion, soit de cations Na^+ interstitiels, soit de lacunes en anions H^- à travers la couche d'hydrure. Cette diffusion est perturbée pendant une partie de la réaction par la dissolution de l'hydrure dans le métal liquide, mais la solubilité étant faible, on aboutit rapidement à la saturation et on retrouve la loi de diffusion classique.

II - MECANISME DE L'HYDROGENATION DU POTASSIUM ET DU RUBIDIUM LIQUIDES

Rappelons brièvement les résultats obtenus lors de l'étude expérimentale.

- 1) Loi cinétique linéaire limitée par un palier horizontal.
- 2) Influence homographique de la racine carrée de la pression sur la vitesse. Pas d'influence de la pression sur la position du palier.
- 3) Loi d'Arrhenius pour la vitesse. Croissance de la hauteur du palier avec la température.

La présence d'un palier dans une courbe cinétique peut s'interpréter de deux façons : soit par un phénomène d'adsorption complète comme dans le cas du césium solide, soit par un blocage de la diffusion dans le solide formé. Dans le cas présent, les influences de la pression et de la température sur la

hauteur du palier sont incompatibles avec les lois de l'adsorption.

Pour expliquer les résultats obtenus ici, nous admettrons une diffusion gazeuse rapide de l'hydrogène à travers les pores de l'hydrure. Cette hypothèse est compatible avec les valeurs des coefficients d'expansion de Pilling et Bedworth (tableau V-13). La loi cinétique est supposée gouvernée par la réaction à l'interface solide-liquide. Cette interprétation s'adapte parfaitement à la loi linéaire et aux influences de la pression et de la température sur les vitesses trouvées ici.

La présence du palier pourrait être due à l'ascension capillaire du liquide dans les pores de l'hydrure jusqu'au moment où le solide devient compact ; cette explication est compatible avec le fait que la pression est sans influence sur la hauteur du palier. La compacité de l'hydrure étant en effet atteinte pour une épaisseur qui ne dépend pas de la pression. La croissance de cette épaisseur avec la température peut être due à deux causes. D'une part, la tension superficielle du liquide diminue avec la température donc l'ascension est moins importante ; d'autre part, la dilatation entraîne des contraintes plus élevées dans l'hydrure ce qui augmente la porosité.

Cette explication semble confirmée par la couleur gris-noir du solide, due sans doute à un mélange de métal et de l'hydrure.

Nous n'avons pas mentionné la possibilité de diffusion ionique, aucune donnée concernant la non-stoechiométrie des hydrures de potassium et le rubidium n'existe d'ailleurs dans la littérature.

III - MÉCANISME DE L'HYDROGENATION DU CESIUM LIQUIDE

Nous avons vu que dans ce cas, les résultats expérimentaux étaient très simples.

- 1) Loi cinétique linéaire.
- 2) Influence homographique de la racine carrée de la pression;
- 3) Loi d'Arrhenius pour la vitesse.

Ces résultats peuvent s'interpréter simplement par le même mécanisme que pour la partie linéaire de la cinétique d'hydrogénation du potassium et du rubidium liquides. L'absence de palier étant peut être due à la valeur encore plus faible du coefficient d'expansion (0,52).

En définitive, il semble que seul, parmi les quatre métaux étudiés ici, le sodium conduise à une cinétique gouvernée par la diffusion. Nous remarquerons que c'est dans ce cas que le coefficient d'expansion est le plus important tout en restant inférieur à 1 (0,7).

RESUME ET CONCLUSIONS GENERALES

Ce travail représente une contribution de l'étude des mécanismes de fixation des gaz par les métaux.

Dans une première partie, théorique, nous avons étudié certains aspects de l'adsorption des gaz par les métaux.

1°) Aspect cinétique : Après avoir examiné les différentes théories existantes pour la cinétique d'adsorption, nous avons élaboré une théorie de synthèse. Elle a permis de classer et de compléter les hypothèses qui peuvent être retenues, notamment en ce qui concerne l'ordre des processus de fixation et de désorption par rapport aux sites d'adsorption. Nous avons ainsi montré que la loi classique d'Elovich était un cas particulier de la loi générale d'adsorption, lorsque la désorption est négligeable. Il est apparu que les différentes équations obtenues étaient trop proches les unes des autres pour permettre à une étude expérimentale de préciser dans un cas donné les mécanismes mis en jeu. Cette étude a, en outre, permis de montrer que l'isotherme logarithmique de Temkin pouvait traduire une adsorption en plusieurs couches.

2°) Aspect structural : Nous avons établi une formule qui permet de calculer, à priori, à partir d'un modèle donné, le potentiel de double couche créé lors de l'adsorption. Cette formule plus précise que celle d'Helmoltz, a été testée sur plusieurs cas expérimentaux. Elle permet, inversement, à partir d'une valeur expérimentale du potentiel, de préciser la structure de la couche adsorbée. On pu ainsi montrer que les liaisons adsorbat-adsorbant étaient très voisines des liaisons chimiques classiques, surtout en ce qui concerne les distances interatomiques, et les moments électriques des liaisons. Ces résultats ont conduit à une relation qui permet de calculer, dans certains cas simples, la chaleur initiale d'adsorption. Les valeurs obtenues sont comparées aux résultats expérimentaux. Les écarts enregistrés dans certains cas plus complexes ont pu être interprétés.

3°) Aspect dynamique : Nous avons étudié, à partir de la théorie des vitesses absolues, l'évolution dynamique d'une molécule de gaz diatomique au voisinage d'un métal. La méthode de calcul préconisée, appliquée au système hydrogène-sodium, a précisé le chemin suivi par la molécule d'hydrogène qui vient se fixer à la surface du sodium. Il apparaît nettement que la molécule d'hydrogène se dissocie à l'adsorption.

Dans une deuxième partie, expérimentale, nous avons étudié le mécanisme de fixation de l'hydrogène par les métaux alcalins solides. Nous avons montré que les résultats obtenus pour le sodium, le potassium le rubidium et le césium, s'interprètent par l'intervention d'un mécanisme d'adsorption sur l'hydrure.

Par contre, l'hydrogénation du lithium apparaît comme une véritable réaction, conduisant à des lois classiques en cinétique des réactions gaz-solide. La partie cubique de la courbe cinétique n'a pu être interprétée de façon rigoureuse, par contre, la partie linéaire qui la précède apparaît comme une cinétique de demi-réaction d'interface externe.

La troisième partie a été consacrée, d'une part, à l'étude expérimentale de l'hydrogénation des métaux alcalins liquides à basse température, d'autre part, à l'étude théorique des perturbations apportées par l'état liquide du métal dans les réactions hétérogènes. On a ainsi fait intervenir la dissolution du produit formé qui modifie les régimes cinétiques de diffusion. On a montré que ce cas se produisait lors de la fixation de l'hydrogène par le sodium liquide.

En définitive, nous avons mis en évidence l'extrême importance des phénomènes d'adsorption sur la cinétique des réactions hétérogènes gaz-métal. L'adsorption pouvant intervenir soit par sa cinétique (régime pur d'adsorption), soit par l'équilibre qu'elle crée à l'interface gaz-solide (autres régimes).

B I B L I O G R A P H I E

- (1) - J.BESSON, M.AZZOPARDI, M.CAILLET, P.SARRAZIN, M.SOUSTELLE - Journ. Chimie Physique 63, (1966), p.1049-54
- (2) - I.LANGMUIR - d'après Chimie Physique Emschwiller - Tome II. P.U.F. Paris (1961).
- (3) - H. FREUNDLICH - Z. Für angewandte chemie, 22, (1909), 1121.
- (4) - M.I. TEMKIN - Zurn. Fiz. Khim. 15, (1941) 296.
- (5) - A. FRUMKIN, M. SHLYGIH - Act. Physico-Chim. URSS 3 (1935), 791.
- (6) - S.J. ELOVICH - Cité d'après LOW (15).
- (7) - M.A. COOK, A.G. OBLAD - Ind. Eng. Chem. 45, (1953), 1456.
- (8) - LINDEMAN - d'après Chimie Physique Emschwiller - Tome III. P.U.F., Paris (1961).
- (9) - C.N. HINSHELWOOD - d'après Chimie Physique Emschwiller Tome III. P.U.F. Paris, (1961).
- (10)- A. MELLER.- Monatsh. Chem. 87 , (1956), 491.
- (11)- F.S. STONE - Chemistry of the solid state, p. 386. Edité par W.E. Garner - Butterworths Scientific. Publication Londres 1955.
- (12)- P.T. LANDSBERG - J. Chem. Phys. 23, (1955), 1079.
- (13)- J.BESSON, M.AZZOPARDI, M.CAILLET, P.SARRAZIN, M.SOUSTELLE - Journ. Chim. Phys. 61, (1964), 1018.
- (14)- SMELTZER - d'après Benard (56).
- (15)- J.D. LOW - Chem. Rev. 60, (1960), 297.
- (16)- R.V. CULVER, F.C. TOMPKINS - Adv. in catalysis, 11, (1959), 67.
- (17)- I. HIGUCHI, I. REE, H.EYRING.- J. Am. Chem. Soc., 77, (1955), 4969.
- (18)- I. HIGUCHI, I. REE, H. EYRING.- J. Am. Chem. Soc., 79, (1957), 1330.
- (19)- L. PAULING - The nature of the chemical bond. Cornell Univ. Press. Ithaca N.Y. 1960.
- (20)- R.C.L. BOSWORTH, E.K. RIDEAL, - Proc. Roy. Soc. London, A-162, (1937), 1.
- (21)- Handbook of Chemistry and Physics - 42 nd Edition - The chemical Rubber Publishing Co - Cleveland 1960.
- (22)- I. LANGMUIR, K.H. KINGDON - Phys. Rev. 34, (1929), 129.
- (23)- H. MAYER, - Ann. Physik, 33, (1938), 419.
- (24)- J.B. TAYLOR, I. LANGMUIR, - Phys. Rev. 40, (1932), 463. et 44, (1933) 423, d'après (16).
- (25)- J.A. BECKER - Trans. Faraday Soc. 28, (1932), 148.
- (26)- G.E.MOORE, H.W. ALLISON, - J. Chem. Phys. 23, (1955), 1609.
- (27)- R.C.L. BOSWORTH, E.K. RIDEAL, - Proc. Roy. Soc; (London), A-162, (1937), 1.
- (28)- J.C.P. MIGNOLET - Rec. Trav. Chimie 74, (1955), 685.
J. Chim. Phys. 47, (1950), 172., 20, (1952), 341., 21, (1953), 298.
- (29)- M. Mc D. BAKER, E.K. RIDEAL.- Nature 174, (1954), 1185.
- (30)- P.M. MORSE, - Phys. Rev. 34, (1929), 57.
- (31)- O. KUBASCHEWSKI, E.L.L. EVANS,- Metallurgical - Thermochemistry. Pergamon Press London 1958.
- (32)- G. HERZBERG, - Molecular spectra and molecular structure. I. Spectra of diatomic molecules.
D. Van Nostrand Cy, Inc. Princeton (1965).
- (33)- R.C.L. BOSWORTH, - Proc. Roy. Soc. (London), A-162 ,(1937), 32. d'après (16).

- (34) - J.B. TAYLOR, I. LANGMUIR, - Phys. Rev. 40, (1932), 463.
- (35) - J.K. ROBERTS, - Proc. Roy. Soc. (London) A-152, (1935), 445, 464.
- (36) - L. BAGG, F.C. TOMPKINS, - Trans. Faraday Soc. 51, (1955), 1071.
- (37) - W. HEITLER, F. LONDON, - Z. Physik. 44, (1927), 455, d'après (32).
- (38) - S. GLASSTONE, H. EYRING, K.S. LAIDLER, - The theory of rate processes. Mc Graw Hill Book - London 1941, p. 83.
- (39) - J.H. BARTLETT, W.H. FURRY, - Phys. Rev. 38, (1939), 1615, d'après (12).
- (40) - R. RYDBERG Dissertation - Stockholm, 1934. d'après (32).
- (41) - SUGIURA, - Z. Physik. 45, (1927), 484, d'après (38).
- (42) - ROSEN, - Phys. Rev. 37, (1931), 1712, d'après (38).
- (43) - HIRSCHFELDER, DAMELS, d'après (38).
- (44) - L.J. GAY-LUSSAC, L.J. THENARD, - Rech. Physico-chim. 1, (1811), 176.
- (45) - TROOST, HURTEFEUILLE, - Ann. Chim. Phys. 2, (1874), 274.
- (46) - H. MOISSAN, - C.R. 134, (1902), 71.
- (47) - A. HEROLD, - Thèse Paris, 1951.
- (48) - V.I. MIKKEEVA, M.M. SHKVABKINA, - Zh. Neorgan. Khim. 7, (1962), 463.
- (49) - TROOST, HURTEFEUILLE, - C.R. 78, (1874), 811.
- (50) - DAFERT, MICKLAUZ, MONATSH, - 33, (1912), 63, d'après (47).
- (51) - H. MOISSAN, - C.R. 136, (1903), 591.
- (52) - EPHRAIM, MICHEL, - Helv. Chim. Act. 4, (1920), 902.
- (53) - P. REMY, - GENNETT, - Annales de Chimie, 19, (1933), 263.
- (54) - L. HACKSPILL, - Bull. Soc. Chim. 9, (1911), 446.
- (55) - J.S. DUNN, - Proc. Roy. Soc. A-III, (1926), 203.
- (56) - DECRUE, SUSZ, - Helv. Chim. Act. 39, (1956), 619.
- (57) - J. BENARD, - Oxydation des métaux. T.I. Gauthier-Villars - Paris 1962.
- (58) - F. LONDON, - Z. Physik. Chem. B-11, (1930), 222.
- (59) - M. SOUSTELLE, Assemblée Annuelle de la Société Chimique - PAU 1963.
- (60) - J. BESSON, Journal Chimie Physique, 65, (1965), 937.
- (61) - G.G. LIBOWITH, - Non stoechiométric in metal hydrids - Non stoechiometric compounds.
- (62) - N.B. PILLING, R.E. BEDWORTH, - J. Inst. Met. 29, (1923), 529.
- (63) - M. SOUTELLE, - La théorie de MOTT et CABRERA - Séminaire de Cinétique Hétérogène - Grenoble 1962.
- (64) - U.R. EVANS, - Trans. Electrochem. Soc. 91, (1947), 547.
- (65) - H.H. UHLIG, - Acta Metallurgica, 4, (1956), 541.
- (66) - T. HURLEN, - Acta Chem. Scand. B, (1959), 695.
- (67) - J.T. WABER, - J. Chem. Phys. 20, (1952), 734., cité d'après (68).
- (68) - O. KUBASCHEWSKI, B.E. HOPKINS, Oxidation of metals and alloys - Butterworth, London 1953.

- (69) - N.D. BANUS, J.J. Mc. SHARRY, E.A. SULLIVAN, - J. Ann. Chem. Soc. 77, (1955), 2007.
- (70) - C.C. ADISON, R.J. PULHAM, R.J. ROY, - J. Am. Chem. Soc., 76, (1954), 1025.
- (71) - Ph. TOUZAIN, Thèse - GRENOBLE (1967), (à paraître).

DEUXIEME THESE

Propositions données par La Faculté

LES ELEMENTS TRANSURANIENS

Vu,

Grenoble, le

Le Président du Jury

E. BONNIER

Vu,

Grenoble, le

Le Doyen de la Faculté des Sciences

E. BONNIER

Vu,

et permis d'imprimer

Le Recteur de l'Académie de Grenoble

M. NIVEAU



Imprimeur : Ecole Nationale Supérieure
d'Electrochimie et d'Electrometallurgie
Rue Hoche - GRENOBLE -