

Application de la désorption éclair et de la thermodésorption à l'étude cinétique des phénomènes de décomposition. Bulletin de la Société Chimique de France, n° 8, 1969, p. 2693-2698

Jean-Pierre Contour, Roger Prud'Homme

▶ **To cite this version:**

Jean-Pierre Contour, Roger Prud'Homme. Application de la désorption éclair et de la thermodésorption à l'étude cinétique des phénomènes de décomposition. Bulletin de la Société Chimique de France, n° 8, 1969, p. 2693-2698. Bulletin de la Societe Chimique de France, 1969. hal-02005041

HAL Id: hal-02005041
https://hal.science/hal-02005041

Submitted on 3 Apr 2020

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.

Extrait du *Bulletin de la Société Chimique de France*, 1969, n° 8, p. 2693

MISE AU POINT

Application de la désorption éclair et de la thermodésorption à l'étude cinétique des phénomènes de désorption,

par Jean-Pierre CONTOUR* et Roger PRUD'HOMME**.

(*Laboratoire de cinétique chimique de la Faculté des Sciences de Paris, 1, rue Guy-de-la-Brosse, Paris, 5e.
**ONERA Fort de Palaiseau, 91-Palaiseau.)

(*Manuscrit reçu le* 7.2.69.)

Afin d'étudier la cinétique des phénomènes de désorption ce mémoire présente une synthèse des différentes méthodes d'exploitation des spectres de désorption thermique, proposées par plusieurs auteurs.

Diverses possibilités sont envisagées : énergie d'activation de désorption constante, suite de valeur discrète de l'énergie, désorption à partir d'un continuum d'énergie pour une population constante des sites, dans le cas d'une désorption dans le vide ou dans un courant de gaz vecteur inerte, la programmation de température pouvant être réciproque $\left(\frac{1}{T} = \frac{1}{T_0} - \alpha t\right)$ ou linéaire ($T = T_0 + \beta t$).

Tableau des symboles et notations utilisés dans cette mise au point.

$\mathcal{L}$	Vitesse d'entrée des gaz molécules par unité de temps
$\mathcal{S}$	Vitesse de pompage unité de volume par unité de temps.
R	Constante des gaz parfaits.
k	Constante de Boltzman
p	Pression
T	Température °K
T_M	Température au maximum de vitesse de désorption
T_e	Température pour laquelle la vitesse vaut 37 % de sa valeur maximale
S	Surface de l'échantillon
S_g	Surface spécifique
v	Vitesse de la réaction par unité de surface.
v_a	Vitesse d'adsorption par unité de surface
v_d	Vitesse de désorption par unité de surface
$k_d k_a$	Constantes de vitesse de désorption et d'adsorption
γ_{AS}	Concentration superficielle de l'espèce A adsorbée
γ_v	Concentration superficielle des sites libres
γ_0	Nombre de sites par unité de surface
γ_j	Concentration superficielle des atomes j adsorbés sur les sites d'énergie Ej
$p(E)$	Fonction définissant la population initiale des sites
F	Débit du gaz vecteur
C_A	Concentration A en phase gazeuse en molécules par unité de volume
K	Constante d'équilibre d'adsorption
σ	Taux de recouvrement
σ_0	Taux de recouvrement initial
σ_M	Taux de recouvrement pour $T = T_M$
x	Ordre de la réaction de désorption
E_d	Énergie d'activation de désorption
N	Nombre de molécules dans la phase gazeuse
$\mathcal{V}$	Volume du réacteur

Introduction.

Une meilleure connaissance de la cinétique des processus de désorption permet d'interpréter et de comprendre certains phénomènes catalytiques. La désorption-éclair et la thermodésorption, techniques dans lesquelles l'adsorbat est éliminé de la surface par un chauffage continu de l'échantillon, fournissent des informations intéressantes sur la cinétique de désorption des différentes phases adsorbées (1, 2, 3, 4).

La thermodésorption est une adaptation de la désorption éclair mise au point par G. EHRLICH (1). La différence entre les deux techniques est essentiellement expérimentale, les théories leur sont communes (5, 6).

Dans l'exposé qui suit, nous appellerons *désorption-éclair*, la désorption par chauffage très rapide sous vide d'un échantillon qui est en général un filament métallique sur lequel des gaz ont été adsorbés auparavant. Par *thermodésorption* nous entendrons une désorption, par un chauffage plus lent dans un courant de gaz vecteur inerte, d'un échantillon, qui sera le plus souvent un catalyseur pulvérulent.

Dans le premier cas, on suivra le phénomène par enregistrement des variations de la pression au moyen d'une jauge à ionisation. Dans le second cas, on utilisera le plus souvent un détecteur à conductibilité thermique semblable à ceux utilisés pour la chromatographie en phase gazeuse.

I. — Étude mathématique des spectres de désorption-éclair.

Plusieurs méthodes d'exploitation des spectres de désorption ont été proposées par différents auteurs (1, 2, 3, 6, 7). Nous nous proposons de faire ici une synthèse de ces différentes méthodes.

Considérons un système constitué d'une enceinte de volume $\mathcal{V}$ dans laquelle est placé l'échantillon sur lequel est étudiée la désorption, d'une réserve de gaz R et d'un groupe de pompage P. La pression du gaz dans l'enceinte est p, sa vitesse d'entrée $\mathcal{L}$ en molécules par seconde, $\mathcal{S}$ est la vitesse de pompage en unités de volume par seconde.

Si l'échantillon est maintenu à une température constante suffisamment longtemps, il se produit un équilibre tel que :

$$\mathcal{L} = \frac{\mathcal{S}Pe}{kT}.$$

Pendant le cycle de désorption le bilan moléculaire peut s'établir de la manière suivante.

Considérons deux états A_1 et A_2 aux instants t et $t + dt$ (fig. 1) : L'état A_1 contient N_1 molécules :

$$N_1 = \frac{dV}{kT} + \mathcal{L}dt.$$

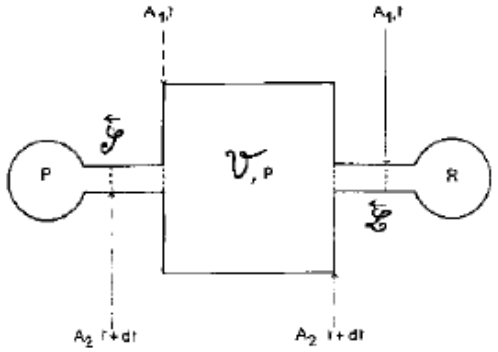


Fig. 2.

L'état A_2 contient N_2 molécules :

$$N_2 = (p + dp)\frac{V}{kT} + \frac{\mathcal{S}dt}{kT}(p + dp)$$

Pendant l'instant dt, il apparaît donc dN molécules,

$$dN = N_2 - N_1 = \frac{\mathcal{S}p}{kT}dt + \frac{Vdp}{kT} + \frac{\mathcal{S}dt}{kT}dp - \mathcal{L}dt.$$

En négligeant le terme du second ordre, cette équation devient :

$$\frac{dN}{dt} = \frac{\mathcal{S}p}{kT} + \frac{V}{kT}\frac{dp}{dt} - \mathcal{L}.$$

Or, $\frac{dN}{dt}$ est la différence entre la vitesse de désorption et la vitesse d'adsorption, le bilan moléculaire s'écrit donc :

$$Sv_d + \mathcal{L} = \frac{\mathcal{S}p}{kT} + \frac{V}{kT}\frac{dp}{dt} + Sv_a$$

où v_d est la vitesse de la réaction de désorption en molécules par unité de surface et de temps, v_a la vitesse de la réaction d'adsorption, S la surface de l'échantillon.

En général, les conditions expérimentales sont telles que $\mathcal{L} = 0$ et $v_a = 0$ de sorte que :

$$Sv_d = \frac{V}{kT}\frac{dp}{dt} + \frac{\mathcal{S}p}{kT}. \qquad [1]$$

Deux cas limites permettant une exploitation simple des résultats expérimentaux peuvent être envisagés.

1) *La vitesse de pompage est nulle.*

La vitesse de désorption est obtenue en dérivant les courbes pression-temps.

2) *La vitesse de pompage est telle que* $V\frac{dp}{dt} \ll \mathcal{S}P$.

La vitesse de désorption est proportionnelle à la pression.

Entre ces deux cas limites on peut soit résoudre l'équation [1] à partir de la pression mesurée, soit la faire intégrer par un circuit électronique et enregistrer directement la vitesse de désorption.

Dans la plupart des cas l'exploitation des résultats expérimentaux se fait à partir des courbes représentant la vitesse de désorption en fonction du temps. Nous ne considérons que deux types de programmation de température : linéaire ($T = T_0 + \beta t$) et réciproque ($1/T = 1/T_0 - \alpha t$).

La vitesse de désorption d'un gaz est fonction de la température de l'échantillon, si l'adsorption n'est pas dissociative elle peut être formulée de la manière suivante (8) :

$$A - S \rightleftarrows A + S$$

Nous désignerons par γ les concentrations superficielles des espèces adsorbées, ainsi γ_{AS} représentera la concentration du gaz A adsorbé sur la surface S, par extension γ_S représentera la concentration superficielle de sites d'adsorption libres et γ_0 le nombre total de sites par unité de surface.

La vitesse pourra donc s'écrire :

$$v = v_d - v_a = k_d\gamma_{AS} - k_a\gamma_S C_A \qquad [2]$$

k_a et k_d étant respectivement les constantes d'adsorption et de désorption, C_A la concentration de A en nombre de molécules par unité de volume dans la phase gazeuse. Soit σ le taux de recouvrement de la surface, défini par $\sigma = \frac{\gamma_{AS}}{\gamma_0}$, l'équation [2] devient :

$$v = -\frac{d\gamma_{AS}}{dt} = -\gamma_0\frac{d\sigma}{dt} = \gamma_0 k_d\sigma - \gamma_0 k_a C_A(1 - \sigma) \qquad [2a]$$

ou encore :

$$-\frac{d\sigma}{dt} = k_d\sigma - k_a C_A(1 - \sigma). \qquad [2b]$$

Dans le cas d'une adsorption dissociative telle que celle de l'hydrogène par les métaux de transition (8) :

$$2A - S \rightleftarrows A_2 + 2S$$

la vitesse est donnée par :

$$v = -\frac{1}{2}\frac{d\gamma_{AS}}{dt} = k_d\gamma_{AS}^2 - k_a C_A\gamma_S^2, \qquad [3]$$

ou :

$$v = -\frac{1}{2}\frac{d\gamma_{AS}}{dt} = -\frac{\gamma_0}{2}\frac{d\sigma}{dt} = k_d(\gamma_0\sigma)^2 - k_a C_A\gamma_0^2(1 - \sigma)^2 \qquad [3a]$$

et l'on obtient pour $(-d\sigma/dt)$:

$$-\frac{d\sigma}{dt} = 2\gamma_0 k_d\sigma^2 - 2\gamma_0 k_a C_A(1 - \sigma)^2 \qquad [3b]$$

Si la vitesse d'adsorption est négligeable par rapport à la vitesse de désorption, les relations [2b] et [3b] peuvent s'écrire sous la forme :

$$v_d = -\frac{1}{x}\frac{d\gamma_{AS}}{dt} = k_d\gamma_{AS}^x \qquad [4]$$

avec

$$x = 1 \text{ ou } 2$$

et

$$k_d = Ae^{-Ed/RT}$$

La formule [4] devient :

$$-\frac{d\gamma_{AS}}{dt} = -\gamma_0\frac{d\sigma}{dt} = xAe^{-Ed/RT}\gamma_0^x\sigma^x$$

ou encore :

$$\frac{d\sigma}{dt} = -x\mathrm{A}\gamma_0^{x-1}\sigma^x e^{-\mathrm{Ed}/\mathrm{RT}} \qquad [5]$$

en posant $k_x = x\mathrm{A}\gamma_0^{x-1}\, e^{-\mathrm{Ed}/\mathrm{RT}}$ on pourra écrire $\frac{d\sigma}{dt}$ pour un ordre quelconque sous la forme :

$$\frac{d\sigma}{dt} = -k_x\sigma^x \qquad [5\ bis]$$

avec

$$k_x = \mathrm{A}_x e^{-\mathrm{Ed}/\mathrm{RT}}$$

A. — *Désorption à partir de sites ayant une énergie d'activation unique.*

1) *Maximum de vitesse de désorption.*

Les courbes vitesse temps présentent un maximum correspondant à $\frac{d^2\sigma}{dt^2} = 0$. La température variant avec le temps suivant une loi connue, σ pourra être considéré comme une fonction du temps et la dérivée seconde $\frac{d^2\sigma}{dt^2}$ devient :

$$\frac{d^2\sigma}{dt^2} = -\mathrm{A}\gamma_0^{x-1}e^{-\mathrm{Ed}/\mathrm{RT}}x^2\frac{d\sigma}{dt}\sigma^{x-1} - x\frac{d\mathrm{T}}{dt}\cdot\frac{\mathrm{Ed}}{\mathrm{RT}^2}\mathrm{A}\gamma_0^{x-1}\sigma^x e^{-\mathrm{Ed}/\mathrm{RT}} \qquad [6]$$

Dans le cas d'une programmation linéaire ($\mathrm{T} = \mathrm{T}_0 + \beta t$) et d'une désorption du premier ordre on peut écrire :

$$\frac{d^2\sigma}{dt^2} = -\mathrm{A}e^{-\mathrm{Ed}/\mathrm{RT}}\frac{d\sigma}{dt} - \beta\frac{\mathrm{Ed}}{\mathrm{RT}^2}\mathrm{A}\sigma e^{-\mathrm{Ed}/\mathrm{RT}}$$

D'après la relation [5] et sachant que $\left(\frac{d^2\sigma}{dt^2}\right)_{\mathrm{T}=\mathrm{T}_M} = 0$, on a :

$$\mathrm{A}e^{-\mathrm{Ed}/\mathrm{RT}} = \beta\frac{\mathrm{Ed}}{\mathrm{RT}_M^2} \qquad [7]$$

La relation [7] peut s'écrire sous une forme logarithmique :

$$\boxed{2\log\mathrm{T}_M - \log\beta = \frac{\mathrm{Ed}}{2{,}3\,\mathrm{RT}_M} + \log\frac{\mathrm{Ed}}{\mathrm{AR}}} \qquad [8]$$

Dans le cas d'une réaction du second ordre résultant d'une adsorption dissociative on obtient :

$$\frac{d\sigma}{dt} = -2\,\mathrm{A}\gamma_0\sigma^2 e^{-\mathrm{Ed}/\mathrm{RT}},$$

$$\frac{d^2\sigma}{dt^2} = -4\,\mathrm{A}\gamma_0\sigma\frac{d\sigma}{dt}e^{-\mathrm{Ed}/\mathrm{RT}} - 2\beta\frac{\mathrm{Ed}}{\mathrm{RT}^2}\mathrm{A}\gamma_0\sigma^2 e^{-\mathrm{Ed}/\mathrm{RT}},$$

Les valeurs de T et de σ correspondant au maximum de la vitesse de désorption vérifient la relation :

$$2\,\mathrm{A}\gamma_0\sigma_M e^{-\mathrm{Ed}/\mathrm{RT}} = \beta\frac{\mathrm{Ed}}{\mathrm{RT}_M^2}. \qquad [9]$$

Nous démontrerons ultérieurement que $\sigma_M \simeq \frac{\sigma_0}{2}$ (σ_0 représentant le taux de recouvrement initial), de sorte que :

$$\mathrm{A}\gamma_0\sigma_0 e^{-\mathrm{Ed}/\mathrm{RT}} = \beta\frac{\mathrm{Ed}}{\mathrm{RT}_M^2}. \qquad [10]$$

soit sous une forme logarithmique

$$\boxed{2\log\mathrm{T}_M - \log\beta = \frac{\mathrm{Ed}}{2{,}3\,\mathrm{RT}_M} + \log\frac{\mathrm{Ed}}{\mathrm{RA}\gamma_0\sigma_0}} \qquad [11]$$

Pour une réaction du premier ordre la température du maximum de désorption est indépendante du taux de recouvrement initial et un diagramme sur lequel la quantité ($2\log\mathrm{T}_M - \log\beta$) est portée en fonction de $1/\mathrm{T}_M$ permet de calculer l'énergie d'activation de désorption et le facteur de fréquence A. Mais dans le cas d'une désorption du second ordre, la température du maximum du pic dépend du taux de recouvrement initial.

Les mêmes calculs peuvent être effectués pour une programmation réciproque de la température :

$$\frac{1}{\mathrm{T}} = \frac{1}{\mathrm{T}_0} - \alpha t.$$

Ils conduisent aux résultats suivants :

$x = 1$,

$$\begin{cases} \mathrm{Ed}/\mathrm{R} = \dfrac{\mathrm{A}}{\alpha}e^{\mathrm{Ed}/\mathrm{RT}_M} & [12], \\ \log\alpha = -\dfrac{\mathrm{Ed}}{2{,}3\,\mathrm{RT}_M} + \log\dfrac{\mathrm{AR}}{\mathrm{Ed}} & [12a], \end{cases}$$

$x = 2$,

$$\begin{cases} \mathrm{E}_d/\mathrm{R} = \dfrac{\gamma_0\mathrm{A}\sigma_0}{\alpha}e^{-\mathrm{Ed}/\mathrm{RT}_M}, & [13], \\ \log\alpha = -\dfrac{\mathrm{Ed}}{2{,}3\,\mathrm{RT}_M} + \log\dfrac{\mathrm{RA}\,\gamma_0\sigma_0}{\mathrm{Ed}} & [13a]. \end{cases}$$

Ces relations permettent une exploitation plus simple des courbes expérimentales puisqu'il suffit de porter $\log\alpha$ en fonction de $1/\mathrm{T}_M$, cependant la réalisation d'une programmation de température de ce type peut présenter quelques difficultés.

2) *Forme des pics.*

La forme des courbes de vitesse de désorption en fonction de la température de l'échantillon peut être utilisée pour déterminer l'ordre de la réaction de désorption et permet de déterminer si l'énergie d'activation est constante ou fonction du taux de recouvrement de la surface.

a) Programme linéaire de la température.

Pour obtenir la fonction décrivant la courbe de vitesse il faut intégrer l'équation [5]

$$-\int_{\sigma_1}^{\sigma_2}\frac{d\sigma}{\sigma^x} = \frac{x\mathrm{A}\gamma_0^{x-1}}{\beta}\int_{\mathrm{T}_1}^{\mathrm{T}_2}e^{-\mathrm{Ed}/\mathrm{RT}}\,d\mathrm{T} \qquad [14]$$

$$\begin{cases} -\displaystyle\int_{\sigma_1}^{\sigma_2}\frac{d\sigma}{\sigma^2} = \log\frac{\sigma_1}{\sigma_2} & x = 1 \qquad [15] \\ -\dfrac{1}{\sigma_2} - \dfrac{1}{\sigma_1} & x = 2 \end{cases}$$

L'intégrale peut être évaluée par intégration par partie en posant $u = -\frac{\mathrm{Ed}}{\mathrm{RT}}$ et sachant que pour $|u| \gg 1$

$$\int_{-\infty}^{u}\frac{e^t}{t}dt = \frac{e^u}{u}\left(1 + \frac{1!}{u} + \frac{2!}{u^2} + \dots\right) \qquad [16]$$

Puisque $\mathrm{Ed}/\mathrm{RT} \gg 1$ les termes du deuxième ordre peuvent être négligés devant ceux du premier ordre; l'intégration par partie conduit à :

$$\frac{x\mathrm{A}\gamma_0^{x-1}}{\beta}\int_{\mathrm{T}_1}^{\mathrm{T}_2}e^{-\mathrm{Ed}/\mathrm{RT}}\,dt \simeq \frac{x\mathrm{A}\gamma_0^{x-1}}{\beta}\frac{\mathrm{R}}{\mathrm{Ed}}\left(\mathrm{T}_2^2 e^{-\mathrm{Ed}/\mathrm{RT}_2} - \mathrm{T}_1^2 e^{-\mathrm{Ed}/\mathrm{RT}_1}\right) \qquad [17]$$

Considérons d'abord le cas d'une réaction du premier ordre, les équations [7], [15] et [17] permettent d'obtenir la relation suivante :

$$\mathrm{Log}\frac{\sigma_0}{\sigma_M} = 1 - \left(\frac{T_0}{T_M}\right)^2 e^{-Ed/R\left(\frac{1}{T_0}-\frac{1}{T_M}\right)} \simeq 1. \qquad [18]$$

Le taux de recouvrement de la surface pour la température correspondant au sommet du pic est donc $\sigma_M \simeq \frac{\sigma_0}{e}$.

La combinaison des relations [5], [15] et [17] conduit à une équation qui décrit la forme de la courbe de vitesse de désorption :

$$\mathrm{Log}\frac{v_{d_M}}{v_d} = \frac{Ed}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_M}\right) + \left(\frac{T}{T_M}\right)^2 e^{-Ed/R\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_M}\right)} - 1 \qquad [19]$$

Nous voyons que le remplacement de T par $(2\,T_M - T)$ dans la relation [19] ne conduit pas à une valeur identique de la fonction, par conséquent la courbe est dissymétrique par rapport à l'axe $T = T_M$.

Si nous envisageons le cas d'une réaction du deuxième ordre, les équations [17], [25], [5] et [10] conduisent à :

$$\frac{\sigma_M}{\sigma_0} = \frac{1}{2}\left[1 + \left(\frac{T_0}{T_M}\right)^2 e^{-Ed/R\left(\frac{1}{T_0}-\frac{1}{T_M}\right)}\right]. \qquad [20]$$

par conséquent : $\sigma_0 \simeq 2\sigma_M$.

$$\frac{v_{d_M}}{v_d} = \frac{1}{4}\left[e^{-\frac{Ed}{2R}\left(\frac{1}{T_M}-\frac{1}{T}\right)} + \left(\frac{T}{T_M}\right)^2 e^{-\frac{Ed}{2R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_M}\right)}\right] \qquad [21]$$

Pour T tendant vers T_M $\left[\left|\frac{T}{T_M}-1\right|\right.$ de l'ordre de grandeur de $\left.\left(\frac{Ed}{RT_M}\right)^{-1}\right]$ on démontre que :

$$\frac{v_{d_M}}{v_d} \simeq \cosh^2\left[-\frac{Ed}{2R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_M}\right)\right]. \qquad [22]$$

La courbe de vitesse de désorption est donc symétrique au voisinage du sommet du pic (9).

b) Programmation réciproque de la température.

Avec une loi de variation de la température de la forme $\frac{1}{T} = \frac{1}{T_0} - \alpha t$ l'équation [15] donne les formules suivantes :

$$\begin{cases} Ae^{-Ed/RT_0}\displaystyle\int_{t_1}^{t_2} e^{\frac{\alpha t Ed}{R}}\,dt = \mathrm{Log}\frac{\sigma_1}{\sigma_2}, & x = 1, \\ A\gamma_0 e^{-Ed/RT_0}\displaystyle\int_{t_1}^{t_2} e^{\frac{\alpha t Ed}{R}}\,dt = \frac{1}{\sigma_2}-\frac{1}{\sigma_1}, & x = 2. \end{cases} \qquad [23]$$

L'intégration peut alors être faite sans approximation et l'on obtient :

$$\mathrm{Log}\frac{v_{d_M}}{v_d} = \frac{Ed}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_M}\right) + e^{-\frac{Ed}{T}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_M}\right)} - 1, \quad x = 1, \qquad [24a]$$

$$\frac{v_{d_M}}{v_d} = \cosh^2\left[\frac{Ed}{2R}\left(\frac{1}{T_M}-\frac{1}{T}\right)\right] \quad x = 2, \qquad [24b]$$

et comme dans le cas d'une programmation linéaire :

$$\begin{cases} \frac{\sigma_M}{\sigma_0} \simeq \frac{1}{e}, & \text{pour } x = 1, \\ \frac{\sigma_M}{\sigma_0} \simeq \frac{1}{2}, & \text{pour } x = 2, \end{cases} \qquad [25]$$

B. — *Énergies d'activation non constantes.*

Deux cas se présentent suivant que l'on a une suite de valeurs discrètes de l'énergie ou un continuum de sites hétérogènes. Ces deux possibilités ont été étudiées par G. Carter (6, 11).

1) *Les atomes adsorbés correspondent à des sites d'énergie de désorption différente prenant des valeurs discrètes.*

Il est intéressant de noter qu'il existe une analogie avec les spectres optiques ; la vitesse de désorption correspond à l'intensité, la température à la fréquence. Cette analogie a été signalée par Ehrlich à propos des travaux de Urbach (10). Ce dernier étudiait la thermoluminescence des solides et dans ce cas l'intensité lumineuse est proportionnelle à la vitesse à laquelle s'échappent les électrons.

Nous ne considérerons que le cas d'une désorption du premier ordre. La concentration superficielle des atomes j adsorbés sur les sites d'énergie Ej est γj :

$$\frac{d\gamma_j}{dt} = -A\gamma_j e^{-Ej/RT}. \qquad [26]$$

Les calculs développés dans les paragraphes précédents peuvent être appliqués aux atomes j. Nous avons vu que pour le maximum de désorption il était possible d'écrire la relation suivante :

$$A_j e^{-\frac{E_j}{RT_M}} = \frac{E_j}{RT_M^2}\cdot\frac{dT}{dt}. \qquad [27]$$

De même pour les sites d'énergie $Ej + \Delta Ej$

$$A' e^{-\left(\frac{E_j+\Delta E_j}{RT'_M}\right)} = \frac{E_j+\Delta E_j}{RT_M'^2}\cdot\frac{dT}{dt}.$$

Par analogie avec les spectres optiques, le pouvoir de résolution sera $Ej/\Delta Ej$. Deux pics de désorption de même hauteur seront séparés lorsque la vitesse dans la vallée sera égale à 37 % (e^{-1}) de la valeur maximale.

Soit T_e la température pour laquelle la vitesse vaut 37 % de la vitesse maximale pour les sites d'énergie Ej, T'_e la température pour les sites $Ej + \Delta Ej$ (fig. 2).

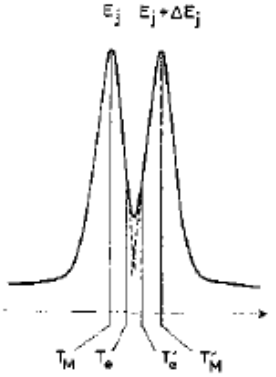


Fig. 2 — Condition de séparation de 2 pics.

La condition pour que les pics soient séparés est :

$$T_e - T_M + T'_M - T'_e \leqslant T'_M - T_M. \qquad [28]$$

Il est difficile d'évaluer la résolution d'une manière générale pour une programmation de température quelconque. Le calcul ne peut être mené que pour des cas particuliers.

Cependant on peut dire que la résolution croît lorsque la vitesse de chauffage diminue, mais cela conduit à utiliser un système de détection très sensible. Il est en général nécessaire de trouver un compromis entre la résolution et la sensibilité de la détection.

2) *Les atomes désorbent à partir d'un continuum de sites hétérogènes de différentes énergies de désorption.*

En ne considérant que le cas du premier ordre il faudrait résoudre l'équation [5a]

$$\frac{d\gamma}{dt} = -A\gamma\, e^{-\frac{E'}{RT}}$$

dont la solution serait :

$$\gamma = \gamma_i\, e^{-A\int_0^t e^{-E/RT}\,dt}. \qquad [29]$$

La population initiale γ_i est une fonction inconnue $p(E)$ de l'énergie d'activation de désorption. Le nombre de sites initiaux γ_i occupés entre les énergies E et $E + \Delta E$ est donné par :

$$\Delta\gamma_i = p\,(E)\,\Delta E.$$

Après un temps t le nombre de sites occupés dans le domaine d'énergie est :

$$\Delta\gamma = p\,(E)\, e^{-A\int_0^t e^{-E/RT}\,dt}\,\Delta E.$$

Soit E_1 et E_2 les deux valeurs extrêmes de l'énergie, le nombre total de sites occupés entre E_1 et E_2 est :

$$\gamma = \int_{E_1}^{E_2} p\,(E)\, e^{-A\int_0^t e^{-E/RT}\,dt}\,dE, \qquad [30]$$

la vitesse de désorption devient :

$$\frac{d\gamma}{dt} = -A\int_{E_1}^{E_2} p\,(E)\, e^{-E/RT}\, e^{-A\int_0^t e^{-E/RT}\,dt}\,dE. \qquad [31]$$

Même dans les cas simples d'une programmation de température linéaire ou réciproque et en supposant une population constante des sites de E_1 à E_2, c'est-à-dire $p(E) = C$, le calcul de l'intégrale définie dans l'équation [31] est très difficile. Il est possible dans le cas d'une variation de la température en escalier. Nous n'exposerons pas cette méthode dans ce mémoire, elle a été décrite par G. Carter (6).

W. A. Grant et G. Carter (11) (12) ont également calculé la vitesse de désorption pour une distribution initiale uniforme des sites dans le cas d'une programmation linéaire de la température. Pour des énergies E_1 et E_2 égales respectivement à 20 kcal et 50 kcal et dans un domaine de température compris entre 300 et 600 °K on aboutit à la formule approchée :

$$\frac{d\gamma}{dt} \simeq 2\,CRT\,\frac{\beta E'}{RT^2},$$

où l'énergie E' est une fonction de la température T vérifiant une relation analogue à [10].

$$\frac{A}{\beta}\frac{RT^2}{E'} = e^{E'/RT}.$$

Dans la plupart des cas on peut écrire :

$$\frac{d\gamma}{dt} \simeq C^{te} \times E',$$

ce qui rejoint les résultats de Redhead (7).

Pour une programmation réciproque de la température la vitesse de désorption est toujours proportionnelle à l'énergie E' qui vérifie cette fois la relation :

$$\frac{AR}{\alpha E'} = e^{E'/RT}.$$

II. — Application à la thermodésorption.

Le solide étudié est chauffé suivant une loi connue de variation de température dans un courant de gaz vecteur inerte. La concentration de l'adsorbat est suivie dans la phase gazeuse par un catharomètre.

Soit F le débit du gaz vecteur, considérons une tranche de volume $d\mathcal{V}$ découpée dans le flux gazeux à la sortie du réacteur entre l'instant t et l'instant $t + dt$, il contient dN molécules d'adsorbat.

Si la concentration instantanée de l'adsorbat A dans la phase gazeuse est C_A :

$$dN = C_A\, d\mathcal{V} + \mathcal{V} dC_A$$

avec :

$$d\mathcal{V} = F\,dt$$
$$dN = C_A F\,dt + \mathcal{V} dC_A$$

donc :

$$\frac{dN}{dt} = C_A F + \mathcal{V}\frac{dC_A}{dt}. \qquad [32]$$

Le premier membre de l'équation [32] représente le flux moléculaire unitaire de l'adsorbat à travers la section de sortie du réacteur. Lorsque le régime est pratiquement stationnaire $\left(\left|\frac{1}{C_A} - \frac{dC_A}{dt}\right| \ll \frac{F}{\mathcal{V}}\right)\frac{dN}{dt}$ représente le taux de production de l'adsorbat dans le réacteur. L'enregistrement du signal délivré par le catharomètre correspond donc à une courbe vitesse-temps, et l'aire comprise sous la courbe de désorption est proportionnelle à la population initiale d'adsorbat sur le catalyseur.

Le bilan massique dans la phase gazeuse (5) s'écrit :

$$Sv_d - Sv_c = F.C_{A_s} = S\,k_d\,\gamma_0^{n-1}\sigma^n - S\,k_a\,\gamma_0^{n-1}\,C_A(1-\sigma)^n. \qquad [33]$$

La vitesse globale de désorption s'écrit comme nous l'avons vu précédemment :

$$-\gamma_0\frac{d\sigma}{dt} = x\,k_d\,\gamma_0^{n-1}\,\sigma^n - x\,k_a\,\gamma_0^{n-1}\,C_A\,(1-\sigma)^n \qquad [34]$$

S étant la surface de l'échantillon placé dans le réacteur.

Les équations [33] et [34] conduisent au système suivant :

$$\begin{cases} C_A = \dfrac{S\gamma_0}{xF}\dfrac{d\sigma}{dt} & [35] \\[2ex] C_A = \dfrac{S\gamma_0^{n-1}xk_d\,\sigma^n}{F + S\,k_a x\gamma_0^{n-1}(1-\sigma)^n} & [36] \end{cases}$$

Les solutions des équations [35] et [36] sont complexes, il faut faire des hypothèses simplificatives. En supposant la surface homogène deux cas limites sont possibles :

1) *Il n'y a pas de réadsorption.*

Cette hypothèse se traduit par $F \gg S\gamma_0^{n-1}xk_a\,(1-\sigma)^n$, cela nous conduit aux conditions définies pour l'étude de la désorption-éclair. Le système formé par les équations [35] et [36] se simplifie, il permet d'obtenir entre la température du maximum de vitesse et la vitesse de chauffage d'une part, entre l'ordre de la réaction et la forme de la courbe d'autre

part, des relations identiques à celles obtenues pour la désorption-éclair.

2) *La réadsorption a lieu librement :*

Dans ce deuxième cas limite $F \ll S\gamma_0 \sigma^{x-1} x k_q (1-\sigma)^n$, de sorte que pour une désorption du premier ordre :

$$C_A = K \frac{\sigma}{1-\sigma}. \qquad [37]$$

Formule dans laquelle K représente la constante de l'équilibre d'adsorption :

$$\begin{cases} K = \dfrac{k_d}{k_a} = A^* e^{-\frac{\Delta H}{RT}}, \\ A^* = e^{\frac{\Delta S}{R}}. \end{cases} \qquad [38]$$

La combinaison des équations [35] et [37] permet d'exprimer la dérivée du taux de recouvrement par rapport au temps.

$$-\frac{d\sigma}{dt} = \frac{FK}{S\gamma_0} \frac{\sigma}{1-\sigma} = \frac{F}{\gamma_0 S} \left(\frac{\sigma}{1-\sigma}\right) \cdot A^* e^{-\Delta H/RT}. \qquad [39]$$

Au maximum du pic $\dfrac{d^2\sigma}{dt^2} = 0$, soit en utilisant les équations [37] et [39] et en supposant la température programmée linéairement :

$$K_M = \frac{\beta S \gamma_0}{F} (1-\sigma_M)^2 \frac{\Delta H}{RT_M^2}. \qquad [40]$$

Cette dernière relation peut s'écrire sous une forme logarithmique :

$$\boxed{2 \log T_M - \log \beta = \frac{\Delta H}{2{,}3\, RT_M} + \log \left[\frac{(1-\sigma_M)^2 S \gamma_0 \Delta H}{RFA^*}\right]} \qquad [41]$$

Pour une désorption du second ordre :

$$C_A = K \frac{\sigma^2}{(1-\sigma)^2} \qquad [42]$$

d'où l'on tire :

$$-\frac{d\sigma}{dt} = -\frac{2F}{S\gamma_0} \frac{\sigma^2}{(1-\sigma)^2} A^* e^{-\Delta H/RT}$$

soit :

$$-\frac{d^2\sigma}{dt^2} = \frac{2F}{S\gamma_0} A^* e^{-\Delta H/RT} \cdot \frac{2\sigma}{(1-\sigma)^3} \frac{d\sigma}{dt} + \beta \frac{\Delta H}{RT^2} \frac{2F}{S\gamma_0} \frac{\sigma^2}{(1-\sigma)^2} A^* e^{-\Delta H/RT}$$

pour $T = T_M$, $\dfrac{d^2\sigma}{dt^2} = 0$

$$\frac{T_M^2}{\beta} e^{-\Delta H/RT} = \frac{\gamma_0 S \Delta H (1-\sigma_M)^2}{4\sigma A^* F.R.} \qquad [43]$$

ou sous forme logarithmique :

$$\boxed{2 \log T_M - \log \beta = \frac{\Delta H}{2{,}3\, RT_M} + \log \frac{\gamma_0 S \Delta H (1-\sigma_M)^2}{4\, \sigma_M A^* F.R.}} \qquad [44]$$

La quantité $(2 \log T_M - \log \beta)$ portée en fonction de $1/T_M$ ne permet plus d'évaluer l'énergie d'activation de désorption, mais la chaleur d'adsorption.

Conclusion.

La désorption-éclair et la thermodésorption sont deux techniques qui permettent d'obtenir des résultats qualitatifs et quantitatifs très intéressants sur l'adsorption et la désorption des gaz sur les métaux ou les catalyseurs.

Cependant, l'application de ces techniques aux catalyseurs pulvérulents peut introduire des causes d'erreurs propres à la nature de ces produits. Les deux principales sont d'une part la difficulté de déterminer avec précision la température exacte de la poudre, d'autre part pour les catalyseurs à grandes surfaces, les mesures, comme l'ont exposé Amenomiya et Cvetanovic (5) peuvent être perturbées par des phénomènes de diffusion, lorsque l'étude de la désorption nécessite l'utilisation d'une masse importante de catalyseur. Aussi, il sera préférable d'utiliser les résultats de ces techniques en les comparant avec ceux obtenus par d'autres moyens d'investigations.

Bibliographie.

(1) G. Ehrlich, *J. Appl. Phys.*, 1961, **32**, 4.
(2) G. Ehrlich, *Adv. in Cat.*, 1963, **14**, 271.
(3) A. W. Smith et S. Aranoff, *J. phys. chem.*, 1958, **62**, 684.
(4) V. J. Mikeault et R. S. Hansen, *J. chem. Phys.*, 1966, **45** (6), 2240.
(5) Y. Amenomiya et R. J. Cvetanovic, *Adv. in Cat.*, 1967, **17**, 103.
(6) G. Carter, *Vacuum*, 1963, **12**, 245.
(7) P. A. Redhead, *Vacuum*, 1962, **12**, 203.
(8) G. C. Bond, *Catalysis by Metals*, Academic Press p. 105.
(9) R. Prud'homme, 2e *Thèse*, Paris, 1969.
(10) F. Urbach, *Sitzber Akad. Wiss. Wien*, Math-Naturev. Kl. Abt. II, 1930, **139**, 363.
(11) W. A. Grant et G. Carter, *Vacuum*, 1965, **15**, 13.
(12) G. Carter, W. A. Grant et K. Erents, *Vacuum*, 1965, **15**, 529.