

Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 13 (1960)
Heft: 1

Artikel: Réalisations d'appareils de résonance magnétique nucléaire : en vue de leur application à la mesure des champs magnétiques et à l'étude des phénomènes catalytiques
Autor: Guyot de la Hardrouyère, M.
Kapitel: IV: La résonance magnétique nucléaire et la catalyse
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-738487>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 15.03.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

CHAPITRE IV

**LA RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE
ET LA CATALYSE**

§ 1. LA CATALYSE.

La diversité des phénomènes catalytiques est un obstacle sérieux à l'expression générale des mécanismes mis en jeu. D'une façon générale, un catalyseur est une substance qui augmente la vitesse d'une transformation chimique sans en modifier le rendement, et qui se retrouve intacte dans les produits finaux de la réaction.

En considérant l'ensemble des réactions catalysées connues actuellement, il est possible de classer les phénomènes observés en deux catégories: d'une part la catalyse vraie, d'autre part la catalyse généralisée. La deuxième catégorie groupe l'ensemble des réactions où le catalyseur ne sert que d'« amorce », créant au contact des réactifs un petit nombre d'individualités agissantes de nature différente du catalyseur; selon le sens de l'intervention, il sera fait mention de sensibilisateurs ou d'inhibiteurs, et les réactions correspondantes seront du type réaction en chaîne.

Le terme de catalyseur est en général réservé, pour faire une distinction nette, à la catalyse vraie, où toute transformation élémentaire réactionnelle se fait par l'intermédiaire du catalyseur; il peut y avoir combinaison chimique fugace avec le catalyseur, ou simplement variation de la réactivité d'une molécule par choc sur le catalyseur.

Selon le nombre de phases en présence, il sera fait une distinction entre la catalyse homogène et la catalyse hétérogène. Il sera compté dans le nombre de phases en présence non pas toutes les phases existant dans l'enceinte réactionnelle, mais seulement celles où se passent réellement les transformations.

Ainsi, en catalyse homogène, où tout se passe dans une seule phase, il est bien possible d'avoir des réactifs gazeux et un catalyseur liquide; mais la catalyse se fait en solution, et non pas à l'interface liquide-gaz.

En catalyse hétérogène, par contre, les individualités réagissantes et le catalyseur forment plusieurs phases distinctes, l'une d'elles au moins en général étant solide. Le cas le plus fréquent est celui de la catalyse de contact, où seul le catalyseur forme une ou plusieurs phases solides; la réaction se passe souvent à la surface du catalyseur; elle est alors précédée d'un phénomène d'adsorption, dont l'étude permet d'accéder au mécanisme réactionnel.

C'est la catalyse hétérogène qui présente le champ d'investigation le plus complexe, étant donné le nombre d'individualités en présence. Toutes les méthodes employées dans les recherches en catalyse visent essentiellement à élucider le mode d'action du catalyseur, c'est-à-dire son effet sur les diverses molécules entrant en contact avec lui. Mais l'exploitation des résultats n'est possible que dans la mesure où l'on a fait une description précise de la masse catalytique. Selon Prettre[56], cette description doit comprendre:

— L'aspect externe, ou habitus (grains, poudre de granulométrie donnée, pastilles...);

— La texture, ou morphologie interne des particules (existence, fréquente en catalyse, de lacunes, pores et cavités);

— La structure, c'est-à-dire la nature et l'arrangement des atomes constituant les phases présentes (structure amorphe ou cristalline, défauts de réseau).

De plus, la préparation des catalyseurs étant encore presque toujours empirique, il est utile de la préciser dans la description du catalyseur.

§ 2. L'ADSORPTION.

En catalyse hétérogène, les réactions sont provoquées par action sur les molécules du « champ de force » du solide. Ce champ a une portée limitée à des distances de l'ordre de grandeur des dimensions des atomes constituant le solide, c'est-à-dire quelques angstrøms. Tout se passe comme si seuls les atomes superficiels du solide avaient un effet catalytique, la structure même du catalyseur n'intervenant pas directement.

L'énorme quantité de données expérimentales accumulées depuis cent ans n'a permis d'avoir qu'une connaissance très succincte et générale de la cause même des phénomènes catalytiques. Tout juste

a-t-il été discerné l'existence de ce champ de force du solide, dont la nature n'est pas toujours élucidée. L'expérience a cependant permis de distinguer deux sortes d'adsorptions: d'une part l'adsorption physique, peu spécifique, peu énergétique, qui a lieu essentiellement à basse température et qui est due aux forces de type Van der Waals; d'autre part l'adsorption chimique, hautement spécifique, très énergétique, qui a lieu au contraire à température élevée et qui semble due à des liaisons chimiques.

C'est dans le but d'expliquer rationnellement les phénomènes caractéristiques de l'adsorption chimique qu'il a été tenté d'appliquer à l'étude des catalyseurs les nouveaux moyens d'investigation du solide récemment découverts; on a cherché en particulier à relier l'activité à des propriétés électriques (conductivité, potentiel de contact, émission thermoionique) ou magnétiques (susceptibilité, para- ou ferro-magnétisme) du catalyseur.

L'ensemble des résultats obtenus a permis de formuler une théorie entièrement nouvelle, basée essentiellement sur des considérations énergétiques électriques. Les catalyseurs sont alors classés en deux catégories: les corps conducteurs du courant (métaux, et semi-conducteurs) et les isolants. Dans tous les cas, l'adsorption revient à un échange ou à une mise en commun d'électrons entre le catalyseur et l'adsorbat. Selon sa nature, le catalyseur joue soit le rôle d'accepteur, soit celui de donneur. Pour les métaux, ce sont les électrons de conduction qui entrent en jeu, comme l'a montré dans certains cas Selwood [68, 69, 70, 72], par des mesures de magnétisme. L'adsorption sur les semi-conducteurs fait intervenir les électrons de conduction, ou les trous positifs, suivant le type de semi-conducteur [80]. Les isolants doivent au contraire leur activité à la présence de centres acides [78], au sens de Lewis et de Bronsted.

L'échange ou la mise en commun d'électrons entre masse catalytique et adsorbat se fait aux points de forte densité électronique des molécules, ou dans les régions où les électrons ont un degré de liberté suffisant. Il est en particulier probable que l'adsorption associative d'un grand nombre de molécules non saturées (doubles et triples liaisons, CO et dérivés, composés organiques de O, S, N...) utilise les électrons π des liaisons multiples ou les doublets non partagés d'atomes tels que O, S, N. Dans le cas des molécules saturées, les électrons mis en jeu seraient ceux provenant d'une dissociation préalable. Il serait

alors aisé d'expliquer que les parties à adsorber viennent difficilement en contact avec le catalyseur lorsque la géométrie de la molécule les rend peu accessibles.

Aucune preuve formelle concernant la position que prennent les molécules adsorbées n'a encore été apportée. On ne possède actuellement qu'un faisceau de présomptions, basé sur de multiples observations. Les études ont surtout porté sur la vitesse de réaction et son ordre, mais il n'est pas toujours possible de déduire le mécanisme.

Il serait donc avantageux d'étudier la phase adsorbée, et les éléments fugaces la constituant. Mais les expériences sont d'autant plus délicates que la quantité d'adsorbat est faible; or il y a toujours intérêt à être en présence de couches monomoléculaires incomplètes pour étudier les plages où le « champ de force » du solide est le plus intense.

§ 3. PLACE DE LA RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE EN CATALYSE.

De l'exposé succinct sur l'adsorption que nous avons fait, il ressort que la structure du solide catalytique est souvent mal connue; l'état de la phase adsorbée n'a que rarement été démontré, et son étude est très difficile. Les progrès qui restent à faire en catalyse sont susceptibles de provenir des multiples mesures physiques entreprises actuellement. Le problème essentiel consiste en effet à étudier l'évolution dynamique des systèmes, ou leur état statique, sans que la mesure leur fasse subir des transformations passagères ou définitives.

La résonance magnétique nucléaire semble être une méthode de choix par le fait qu'elle met en jeu des quantités d'énergie si faibles qu'elles sont hors de proportion par rapport aux énergies d'adsorption, donc incapables de les modifier. De plus, la sensibilité obtenue avec les spectrographes actuellement connus permet souvent l'étude de quantités très faibles de substance, nettement inférieures à celles nécessaires pour former une couche monomoléculaire sur les solides à grande surface.

L'étude du solide catalytique ne peut être totalement faite par résonance. Si la méthode a été appliquée avec succès à la détermination de la position des protons dans des cristaux hydratés (où il était possible de distinguer deux raies), les distances internucléaires d ne peuvent être déduites, pour les raies larges, que de la mesure du

deuxième moment, proportionnel à $\sum\left(\frac{1}{d^6}\right)$, suivant le calcul de Van Vleck [79]. La présence d'un moment quadripolaire attaché à une espèce de noyau peut, soit scinder la raie en plusieurs composantes, soit l'élargir considérablement (au point de la rendre invisible), suivant la topographie du champ électrique régnant dans la substance. Mais il est aussi possible, à partir de la mesure du temps de relaxation T_1 , de déterminer la hauteur de la barrière de potentiel gênant les mouvements moléculaires, ou de faire une étude de la diffusion interne. Remarquons que la plupart des mesures que nous avons évoquées se font en fonction de la température, ce qui nécessite un important appareillage annexe.

Les travaux effectués jusqu'à présent sur le solide catalytique ont eu essentiellement pour but l'étude de la surface à partir de son influence sur la phase adsorbée; les mesures ont porté soit sur le diamètre des pores du catalyseur [33], soit sur son accessibilité [71], soit sur la concentration d'ions paramagnétiques présents à la surface du solide, concentration qui régit les temps de relaxation de l'adsorbat [33, 62, 71, 75].

C'est donc la phase adsorbée elle-même qui a intéressé le plus les chercheurs jusqu'à présent. Dans la majorité des travaux, l'adsorption est faite sur des catalyseurs oxyde type isolant (alumine, TiO_2 , SiO_2 , silico-aluminates) pourvus ou non de promoteurs (MnO_2 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3). La phase adsorbée est en général constituée par des molécules simples et bien connues, souvent H_2O , parfois CH_4 , CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, C_6H_{12} , HCOOH .

Les expériences réalisées se divisent en deux groupes: d'une part celles mettant en relief des propriétés statistiques moyennes, dont l'existence est due à la présence d'un grand nombre de molécules, et d'autre part celles portant sur les propriétés caractéristiques de la molécule isolée. A ces deux types d'expériences correspondent deux mesures distinctes en résonance magnétique nucléaire: d'une part la détermination des temps de relaxation T_1 et T_2 , d'autre part l'étude de la structure moléculaire déduite du spectre hyperfin de la molécule isolée.

Les mesures de temps de relaxation donnent des renseignements sur les forces d'adsorption, et le nombre de couches de molécules présentes. Plus le nombre de couches augmente, plus les propriétés

de l'adsorbat se rapprochent de celles d'un fluide (raie étroite, T_1 et T_2 longs) [33, 34, 44, 63, 85, 86]. Parallèlement, on observe des variations importantes dans le mouvement moléculaire, très faible pour les noyaux les plus proches de la surface [34, 44, 63]. Mais les études les plus prometteuses dans ces domaines semblent être celles qui ont permis de distinguer plusieurs phases adsorbées [85, 86], c'est-à-dire plusieurs sites d'activités différentes sur le solide. On peut évaluer le degré de morcellement de l'adsorbat correspondant [16, 17, 85, 86]. Plusieurs expérimentateurs [44, 85] ont même pu calculer l'ordre de grandeur du temps de vie des molécules ou des atomes dans un état énergétique donné, c'est-à-dire sur un groupe particulier de sites d'adsorption.

Les études de haute résolution, si elles sont possibles, permettent d'examiner la forme sous laquelle se trouve adsorbée une molécule. Si une composante fine du spectre de la molécule n'est plus visible en phase adsorbée, c'est que le noyau correspondant a vu ses mouvements suffisamment gênés pour fournir une raie très large indétectable en haute résolution [34]. Mais il est possible aussi de comparer les écarts fins et hyperfins relevés à ceux déjà connus pour en déduire le type d'individualités présentes [63]. Dans les deux cas, de faibles écarts observés dans les déplacements par rapport aux positions des raies en phase fluide peuvent être interprétés comme une modification de la densité électronique à l'emplacement du noyau considéré [34]. On sait en effet que la structure fine est due au diamagnétisme électronique, dont la haute résolution est une des techniques d'observation.

Des expériences sur la phase réactionnelle, loin de la masse catalytique, ou en catalyse homogène, peuvent être aussi faites grâce à la haute résolution. Certains chercheurs [6, 37, 39, 43, 46, 47] ont étudié ainsi des réactions difficiles à suivre par des méthodes chimiques; ils en ont déduit la durée de vie de certaines molécules [43, 46, 47], ou bien ils ont mesuré la concentration à l'équilibre de telle espèce chimique engendrée par l'évolution [6, 37, 39].

§ 4. ESSAIS EFFECTUÉS.

Ainsi que nous l'avons déjà mentionné, nos études concernant les oscillateurs nous ont permis de choisir l'appareillage qui semble le mieux adapté aux mesures chimiques que nous voulions entreprendre.

Nous avons vu en particulier que, si les autodynes sont très stables en fréquence, ils ne le sont pas en amplitude, surtout au seuil d'oscillation. C'est ce qui nous a fait choisir le montage à bobines croisées, susceptible de nous donner satisfaction.

Le montage autodyne perfectionné que nous avons réalisé nous a cependant été utile pour dresser des cartes de champ, et faire diverses autres mesures annexes. Nous avons alors constaté qu'il ne nous est pas possible d'entreprendre des études de haute résolution sur des volumes acceptables. Les seules mesures que nous sommes susceptibles de faire concernent donc la forme des raies, ainsi que leur hauteur.

La hauteur du signal reçu dépend à la fois de la qualité de la bobine réceptrice et de celle du récepteur. De manière à déterminer le nombre de noyaux que notre appareil peut détecter, nous avons fait des essais sur des solutions aqueuses d'acide fluorhydrique de concentrations variables contenant la même quantité d'ions paramagnétiques (M/100 environ). Le noyau examiné est ^{19}F ; il présente l'avantage de fournir d'excellents signaux, tout comme le proton; mais il ne peut pas se trouver accidentellement de fluor dans un échantillon, alors que l'eau atmosphérique peut s'adsorber ou se condenser sur les parois et fausser les résultats obtenus en observant le signal des protons. Nous avons dilué la solution initiale fluorée jusqu'à ne plus pouvoir distinguer le signal de ^{19}F à la sortie du démodulateur synchrone. Cette limite correspond à une concentration de 0,1% en acide fluorhydrique, soit environ $3 \cdot 10^{19}$ noyaux par centimètre cube. La limite de détection est sensiblement la même pour l'autodyne et le système type Bloch que nous avons construits, à condition de prendre la même bobine réceptrice (7 mm de diamètre intérieur, 10 mm de long, 27 spires de fil de cuivre vernissé 35/100^e).

Les expériences que nous avons faites dans le domaine de la catalyse ont porté sur deux sujets distincts: nous avons étudié d'une part le catalyseur lui-même, d'autre part la phase adsorbée sur la surface de la masse catalytique. Nos études ont concerné uniquement les gels mixtes silice-alumine, solides amorphes dotés de grandes surfaces.

Du point de vue solide, il a été préparé une série d'échantillons contenant des proportions variées d'alumine [45]. Nous avons l'intention de situer les noyaux de ^{27}Al dans la phase solide. Malheureu-

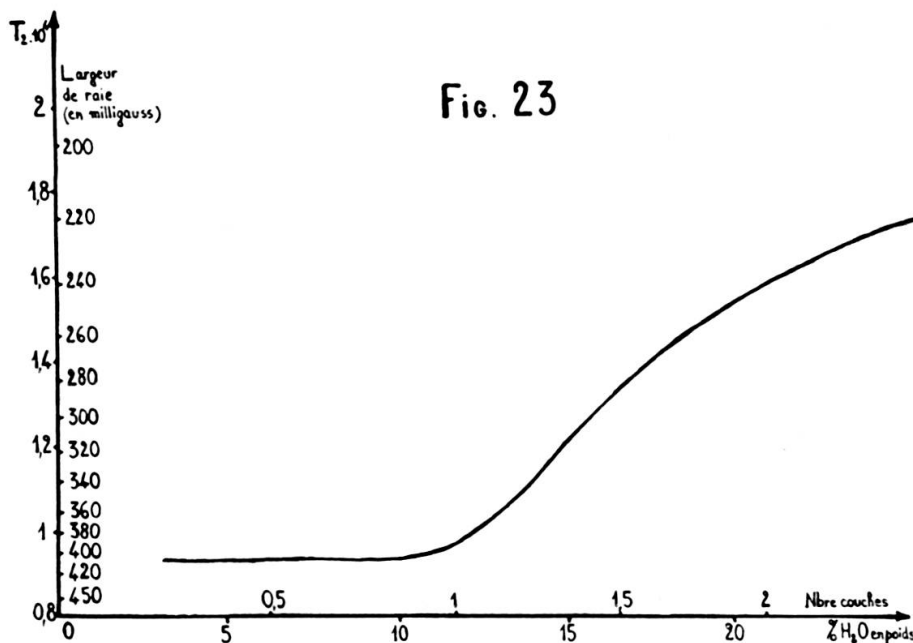
sement, il ne nous a pas été possible d'obtenir le signal de l'aluminium en phase solide, bien que celui-ci soit très aisément repérable en phase liquide. Cet échec a été attribué à la présence d'un très fort moment quadripolaire associé au noyau de ^{27}Al , comme cela a été démontré par ailleurs [13, 53].

Pour les études de phase adsorbée que nous avons faites, nous avons employé un catalyseur industriel de cracking (composition du catalyseur: SiO_2 85% environ, Al_2O_3 10%, SO_3 5%, Fe 0,064%. Surface à 20° C par la méthode B.E.T. avec de l'azote: 450 m²/g). Nous avons fait adsorber sur ce catalyseur d'une part de l'eau, d'autre part de l'alcool éthylique.

Les échantillons ont été tous préparés en commençant par faire une désorption totale de la surface sous vide poussé (10^{-5} mm de mercure) et à chaud (environ 200°) dans une balance électronique automatique sensible; l'opération de désorption est arrêtée lorsque l'échantillon a atteint un poids constant. Les molécules d'adsorbat sont introduites dans l'enceinte de désorption sous faible pression. L'augmentation de poids est suivie en continu à la balance, jusqu'à adsorption de la quantité voulue de substance. L'échantillon est alors scellé définitivement.

Dans le cas de l'eau, nous avons fait, à 10 MHz, l'étude de la largeur de raie des protons en fonction de la quantité d'eau présente à la surface du catalyseur. La mauvaise qualité de notre champ introduit une forte erreur dans la mesure de la largeur des raies. Pour s'en affranchir, nous avons enregistré, dans des conditions analogues, la raie des protons d'une solution aqueuse de nitrate ferrique M/200; nous avons trouvé une largeur de raie de 170 milligauss, correspondant à l'estimation de l'inhomogénéité totale de champ déduite des cartes que nous avons relevées (la largeur de raie « vraie » de cet échantillon de référence est très en-dessous de 170 milligauss; ce sont donc bien les inhomogénéités de champ qui sont mesurées). Les largeurs de raie mesurées sur les protons en phase adsorbée ont été corrigées de l'erreur due aux inhomogénéités de champ. La figure 23 représente la valeur corrigée de la largeur de raie, donc T_2 « vrai », en fonction du recouvrement moyen de la surface. Nous voyons que le temps de relaxation spin-spin T_2 semble demeurer constant, et égal à 10^{-4} s, tant que l'on est en présence de moins d'une couche moyenne. Si le nombre de couches augmente, T_2 aug-

mente en se rapprochant de la valeur caractéristique du liquide en masse. Ce résultat est parfaitement logique; il montre que les forces d'adsorption sont suffisamment grandes pour immobiliser les molécules en surface, ce qui diminue T_2 ; mais la distance à laquelle ces forces sont sensibles est faible, et l'adsorbat tend rapidement vers



les propriétés du liquide lorsqu'on adsorbe plus d'une couche moyenne. La largeur de raie étant le reflet du mouvement moyen des protons, sa variation n'est pas très brusque et elle ne devient bien visible que lorsque la deuxième couche est déjà bien entamée.

Ce premier résultat nous apporte assez peu de renseignements utiles; nous retiendrons essentiellement l'ordre de grandeur de la largeur de raie des protons de la première couche: 400 mgauss environ. On peut estimer que la raie des protons situés entre un et deux diamètres atomiques de la surface sera fortement élargie, jusqu'à 100 mgauss environ. Ce n'est qu'à partir du deuxième diamètre atomique que l'on peut espérer voir des raies réellement fines (30 mgauss, et au-dessous). Ceci revient à dire qu'il ne faut guère espérer avoir une résolution si tous les protons sont situés entre un demi et deux diamètres atomiques; un spectrographe haute résolution doit d'ailleurs être insensible aux raies des deux premières couches

adsorbées, perdues dans le bruit de fond, pour ne permettre de distinguer que les raies des protons relativement éloignés.

L'expérience a été faite, en coopération avec MM. Béné et Delmau, au Laboratoire de Spectroscopie Hertziennne de l'Université de Genève, sur un appareil commercial Trüb-Tauber, avec de l'alcool adsorbé en très faible quantité (environ $1/100^e$ de couche moyenne) sur le même catalyseur industriel que précédemment. La surface couverte permet d'affirmer que tout l'alcool est adsorbé sous forme d'une monocouche. Le spectre obtenu à 25 MHz environ (fig. 24) est

$F \approx 25 \text{ MHz}$

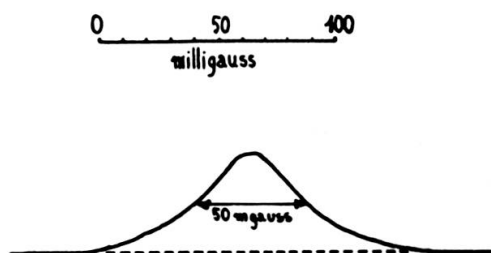


Fig. 24

formé d'une raie unique de 50 mgauss de large environ; nous avons reproduit (fig. 25) le spectre de l'alcool éthylique liquide pris dans les mêmes conditions (distance entre pics: 12 mgauss environ).

Si nos vues théoriques sont correctes, la raie unique visible dans la phase adsorbée est due à des protons situés à au moins deux diamètres atomiques de la surface du catalyseur. Ceci ne peut se produire que si la molécule se trouve placée orthogonalement à la surface du solide.

Il nous restait à déterminer, dans la mesure du possible, le sens de l'adsorption. Pour cela, il a été refait un spectre de haute résolution avec le même échantillon de catalyseur alcoolisé, mais en mouillant la paroi externe de l'enveloppe avec de l'alcool. Il est alors apparu

(fig. 26) la résolution de l'alcool en trois pics en même temps que la raie large des protons adsorbés. Le pic correspondant au groupement ($-\text{CH}_3$) est situé très exactement au sommet de la raie large. Nous

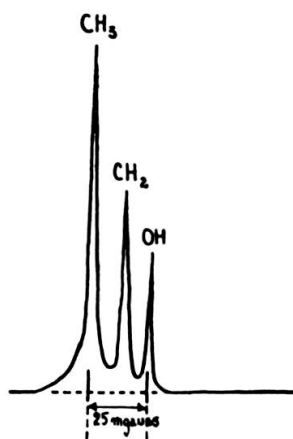


Fig. 25

en concluons que la raie large observée est due aux groupements ($-\text{CH}_3$) des molécules adsorbées. Ce serait donc le groupement ($-\text{OH}$) qui serait le siège des phénomènes d'adsorption. De plus, l'adsorption se ferait sans modification sensible de la densité du nuage électronique

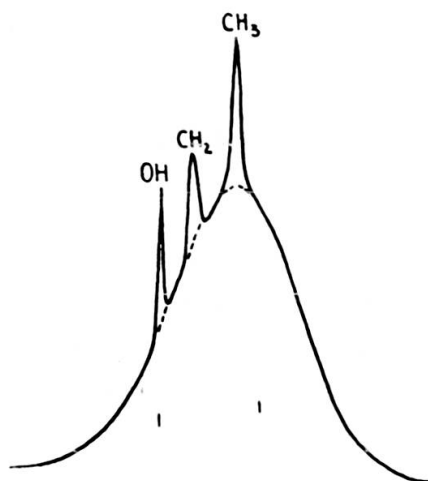


Fig. 26

entourant la molécule, tout au moins au niveau du groupement ($-\text{CH}_3$); nous ne voyons en effet pas de déplacement sensible du sommet de la raie large par rapport au pic étroit qui a servi à la repérer.