

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Hassiba Benbouali de Chlef

Faculté des Sciences Exactes & Informatique

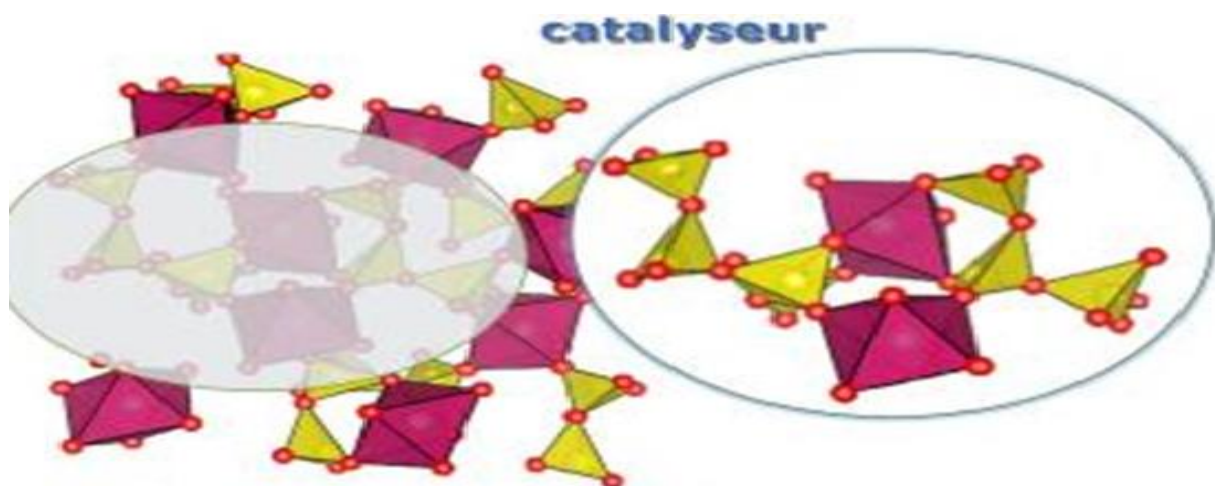
Département de CHIMIE



Cours & Application

CATALYSE

MASTER 01 (Option Catalyse)



Dr. SADOU Mohammed

Année universitaire 2024-2025

Table des matières

Chapitre I	Rappel & Définitions	5
I. RAPPEL & DEFINITIONS		6
<i>1.1. Définition de la catalyse</i>		6
<i>1.2. Définition d'un catalyseur</i>		6
<i>1.3. Types de catalyses</i>		6
<i>a. Catalyse homogène</i>		6
<i>b. Catalyse hétérogène</i>		7
<i>c. Catalyse enzymatique</i>		7
<i>1.3.1. Catalyse hétérogène</i>		7
<i>1.3.1.a. Importance industrielle de la catalyse hétérogène</i>		7
<i>1.3.1.b. Les catalyseurs hétérogènes</i>		8
<i>1.3.1.c. Déroulement d'une réaction de catalyse hétérogène</i>		8
Chapitre II	Mise en forme des catalyseurs	9
II. MISE EN FORME DES CATALYSEURS		10
<i>11.1. Masse de contact</i>		10
<i>1. Les promoteurs texturaux</i>		10
<i>2. Les promoteurs structuraux</i>		10
<i>11.2. Propriétés des catalyseurs</i>		11
<i>11.2.a. Les propriétés intrinsèques</i>		11
<i>Activité</i>		11
<i>Exemple</i>		11
<i>Sélectivité</i>		12

<i>Stabilité</i>	12
<i>II.2.b. Les propriétés techniques</i>	13
La morphologie et la résistance mécanique	13
La résistance du grain à la chaleur	13
<i>II.3. Classification des catalyseurs</i>	13
<i>II.4. Méthodes de préparation des catalyseurs</i>	14
<i>II.4.1. Méthodes de préparation des catalyseurs supportés</i>	14
<i>a.L'imprégnation</i>	14
<i>b.Facteurs affectant l'efficacité de l'imprégnation</i>	15
<i>c.Le séchage</i>	16
<i>d.La calcination et l'activation</i>	16
<i>II.5. Paramètres influençant les propriétés des catalyseurs</i>	16
<i>II.5.1. Influence de la méthode de préparation</i>	17
<i>II.5.2. Influence de la nature du support sur la stabilité des catalyseurs</i>	17
<i>II.5.3. Influence de l'interaction métal-support</i>	17
Chapitre III Adsorption des gaz	19
III. ADSORPTION DES GAZ	19
<i>III.1. Introduction</i>	19
<i>III.2. Utilisations industrielles de l'adsorption</i>	22
III.2.1. Séparations gazeuses	22
<i>III.2.2. Séparations liquides</i>	22
<i>III.3. Principaux adsorbants industriels</i>	22
<i>III.4. Chaleur d'adsorption</i>	23
<i>III.4.1. Détermination de la chaleur de l'adsorption</i>	24

Chapitre IV	Adsorption physique	25
IV. ADSORPTION PHYSIQUE		25
<i>IV.1. Généralités sur les isothermes d'adsorption</i>		25
<i>IV.2. Rappel sur la théorie de l'adsorption</i>		29
<i>IV.2.1. Théorie de LANGMUIR</i>		29
<i>IV.2.2. Adsorption multicouche : B.E.T.</i>		32
Chapitre V	Phénomène d'hystérésis et porosité	37
V. PHENOMENE D'HYSTERESIS ET POROSITE		37
<i>V.1. L'hystérésis</i>		37
<i>V.2. Porosité (définition et mesure expérimentale)</i>		39
<i>V.3. Variation de la chaleur d'adsorption</i>		39
<i>V.4. Equation de FREUNDLICH</i>		40
<i>V.5. D'autres théories de LANGMUIR</i>		42
<i>V.5.1. Adsorption non dissociative</i>		42
<i>V.5.2. Adsorption dissociative</i>		42
<i>V.5.3. Cas d'un mélange gazeux :</i>		42
<i>Exemple deux réactif A et B</i>		42
Chapitre VI	CATALYSE CHIMIQUE	44
VI. CATALYSE		44
<i>1. Définitions générales</i>		44
<i>1.1. Catalyse</i>		44
<i>1.2. Catalyseur</i>		44
<i>2. Différents types de catalyse</i>		44
<i>2.1. Catalyse homogène</i>		44
<i>2.1.1. Définition</i>		44

2.1.2. Exemple.....	44
2.2. Catalyse hétérogène.....	45
2.2.1. Définition	45
2.2.2. Exemple.....	45
2.1.3. Catalyse enzymatique	45
3. Caractéristiques de l'action catalytique	45
4. Etapes réactionnelles de la catalyse hétérogène	46
Hydrogénation sur nickel.....	46
5. Cinétique de la catalyse hétérogène	49
5.2. Vitesse de réaction à la surface.....	50
TRAVAUX DIRIGÉ	53
Exercice N°1:	53
Exercice N°2:.....	53
Exercice N°3:.....	54
Exercice N°4:.....	54
Exercice N°5:.....	55
Références Bibliographiques	56

I. RAPPEL & DEFINITIONS

I.1. Définition de la catalyse

On appelle **catalyse** l'augmentation de la vitesse des réactions chimiques (abaissement de l'énergie d'activation des réactifs) ou leur initiation par l'action de certaines substances chimiques dites **catalyseurs**.

I.2. Définition d'un catalyseur

Un catalyseur est une espèce chimique capable d'augmenter la vitesse d'une réaction thermodynamiquement permise; plus précisément, il doit augmenter la vitesse d'une réaction de manière sélective si plusieurs réactions sont possibles.

Il n'intervient pas dans le bilan réactionnel mais se retrouve dans le mécanisme, généralement associé aux réactifs sous forme d'intermédiaire réactionnel. La loi de vitesse tient compte de sa concentration ou du nombre de sites actifs qu'il présente. Suivant la nature du catalyseur, on distingue plusieurs types de catalyse : homogène, hétérogène, enzymatique.

I.3. Types de catalyses

Le catalyseur peut être soluble ou insoluble dans la phase réactionnelle, ainsi on distingue :

a. Catalyse homogène

Dans le cas où le catalyseur est soluble dans la phase réactionnelle, la catalyse est dite homogène. Les interactions catalyseur-réactifs se font entre complexes et/ou ions polarisants et en solution (pas en phase gazeuse).

b. Catalyse hétérogène

Quand le catalyseur est insoluble dans le milieu réactionnel la catalyse est dite **hétérogène**.

c. Catalyse enzymatique

Qui s'applique à de nombreuses réactions biologiques est un cas particulier, qui mérite une classification spéciale, qu'elle soit homogène ou hétérogène.

I.3.1. Catalyse hétérogène

On parle de catalyse hétérogène lorsque le catalyseur n'appartient pas à la même phase que les réactifs et produits. Le plus souvent, il est solide alors que les réactifs sont gazeux ou liquides. Cette situation entraîne certains avantages propres à la catalyse hétérogène :

- par nature, le catalyseur est aisément séparable du milieu réactionnel donc le plus souvent recyclable s'il n'a pas subi d'empoisonnement irréversible. De ce fait, il permet de limiter les rejets polluants ;
- en tant que solide il est généralement de manipulation aisée et moins corrosif que certains catalyseurs homogènes (acides minéraux concentrés, etc.) ;
- la possibilité de travailler avec des réactifs et produits gazeux permet de mettre en œuvre des transformations difficiles demandant des conditions rigoureuses en termes de pression et/ou de température.

I.3.1.a. Importance industrielle de la catalyse hétérogène

L'importance industrielle de la catalyse hétérogène est considérable : on cite souvent le chiffre de 80% des produits manufacturés qui subissent une étape de catalyse hétérogène au cours de leur synthèse. Il faut ajouter le rôle joué par la catalyse hétérogène dans la dépollution des oxydes d'azote (NO_x). La catalyse hétérogène est aujourd'hui essentiellement impliquée dans des procédés conduisant à de forts tonnages. La mise au point de procédés de chimie fine (Terme utilisé pour qualifier les procédés de faible tonnage rencontrés en chimie organique et bio-organique) est handicapée car elle nécessite des investissements importants pour une moindre production. Néanmoins la catalyse hétérogène a un rôle important à jouer pour remplacer certains procédés de chimie fine très polluants confrontés à des normes de plus en plus sévères.

I.3.1.b. Les catalyseurs hétérogènes

Les catalyseurs hétérogènes, ou de contact, sont les plus utilisés dans l'industrie. La caractéristique principale de ces composés est de présenter une surface très poreuse, ce qui leur confère une importante capacité d'adsorption des molécules de gaz ou de liquide.

Les catalyseurs supportés sont constitués de petits agrégats métalliques déposés à la surface d'un support. Un des procédés de synthèse consiste à remplir les pores d'un support avec une solution métallique, qui est généralement réduite sous courant d'hydrogène.

I.3.1.c. Déroulement d'une réaction de catalyse hétérogène

La réaction de catalyse hétérogène a lieu à la surface du catalyseur, par l'intermédiaire de ses atomes de surface. Le cycle catalytique résume tous les processus se produisant pendant la réaction de catalyse. Il commence par le transfert des réactifs vers la surface du solide, et leur adsorption sur le catalyseur. Ces deux premières étapes physiques sont suivies de l'interaction entre réactifs et la désorption des produits de la surface catalytique. Le cycle se termine par un transfert des réactifs dans le sens inverse quittant le catalyseur.

II. MISE EN FORME DES CATALYSEURS

II.1. Masse de contact

En catalyse hétérogène, un catalyseur est généralement un corps solide poreux ayant une surface interne importante. Dans l'industrie, les catalyseurs sont généralement constitués de :

- **La substance active**, elle est constituée généralement d'un métal ou d'un oxyde métallique (généralement les métaux de transition).
- **Le promoteur** est une substance active qui, lorsqu'elle est ajoutée à la préparation catalytique, augmente les performances du catalyseur (activité et sélectivité) et/ou améliore sa stabilité. Le promoteur seul peut ne pas avoir des propriétés catalytiques.

On distingue deux catégories de promoteurs :

1. **Les promoteurs texturaux** : ce sont des substances qui agissent par effet physique; par exemple ils peuvent augmenter la stabilité du système catalytique en empêchant le frittage des microcristallites qui le constituent. Les promoteurs n'affectent pas l'énergie d'activation des réactifs lors de l'acte catalytique.
 2. **Les promoteurs structuraux** : ce sont des substances qui agissent par effet chimique, ils modifient la composition chimique du catalyseur ainsi que sa structure électronique. Ce type de promoteurs modifie l'énergie d'activation de la réaction.
- **Le support** est généralement défini comme étant un matériau ne possédant pas d'activité catalytique mais qui offre la possibilité de disperser l'agent actif

pour accroître la surface de contact. Le support améliore les propriétés mécaniques et augmente son efficacité. Le support doit être mécaniquement et thermiquement stable pour supporter les conditions de la réaction et de la régénération. Il doit posséder une aire spécifique importante et une porosité convenable. Le support ne doit pas être très coûteux. Les supports couramment utilisés sont :

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (l'alumine est généralement utilisée sous sa forme γ car la forme α présente une très faible surface spécifique) et SiO_2 .

Ce mélange (substance active + promoteur + support) généralement complexe est appelé « masse de contact ».

II.2. Propriétés des catalyseurs

On distingue les propriétés intrinsèques et les propriétés techniques :

II.2.a. Les propriétés intrinsèques : la conversion, le rendement, la sélectivité, l'activité et la stabilité.

- **Activité:**

L'activité d'un catalyseur dépend de plusieurs facteurs : sa composition chimique, sa méthode de préparation, son état physique de surface et la température de travail. Plus la température de seuil de travail d'un catalyseur est basse, plus l'activité est élevée. L'utilisation répétée d'un catalyseur diminue son activité jusqu'à l'empoisonnement.

Exemple :

- Les catalyseurs Ni/MgO montrent une activité et une sélectivité plus élevées à

l'hydrogène que des catalyseurs Co/MgO en raison de la basse tendance de Ni de s'oxyder pendant la réaction de reformage de l'éthanol.

- Le catalyseur Ni/MgO préparé sous pression normale d'azote et calcinés à 350°C présentent une activité élevée, Parmi les métaux nobles supportés, Rh est beaucoup plus actif que Pt, Pd et Ru. Les conditions de réaction sont optimisées pour chaque catalyseur afin d'avoir la meilleure activité. Par exemple pour avoir une bonne activité pour le reformage de CH₄ par Ni/MgO co-précipité, les recherches montrent que la température se situe entre 800 et 1000°C pendant 10h.

- **Sélectivité**

Chaque catalyseur est conçu pour activer la vitesse d'une réaction précise. Il peut aussi activer d'autres réactions, mais il n'existe pas de catalyseur universel. En effet, un catalyseur actif dans une réaction, est tout à fait inactif dans une autre. À l'aide de réactions catalytiques sélectives, on peut diriger une réaction chimique en prenant un nouveau cheminement par création des composés intermédiaires. Si le catalyseur ne peut pas entrer en réaction avec les produits présents, on dit qu'il est inactif.

La sélectivité peut être amélioré en jouant soit sur la méthode de préparation, soit sur la nature et les caractéristiques du support, soit sur les conditions de réaction (rapport de concentration des réactifs, température).

- **Stabilité**

Ce n'est qu'en théorie que le catalyseur reste inchangé. En réalité, les propriétés catalytiques évoluent pendant la réaction. Une bonne stabilité est caractérisée par une très lente évolution de ces propriétés. En outre, le catalyseur ne doit pas s'affecter rapidement devant l'attaque de l'agent actif et du support. Comme les catalyseurs travaillent généralement à haute température, ils perdent leur stabilité suite au frittage des cristallites du métal actif.

II.2.b. Les propriétés techniques :

La morphologie et la résistance mécanique :

La forme et la dimension du grain jouent un rôle important dans les procédés catalytiques. Elles doivent s'adapter à chaque type de procédé pour limiter les problèmes d'attrition et d'abrasion du grain et assurer une bonne perte de charge (bonne distribution du réactif dans le lit catalytique) qui ne doit être ni trop faible ni trop forte.

La résistance mécanique est la résistance du grain à l'écrasement et à l'attrition (attrition du grain = usure par frottement).

La résistance du grain à la chaleur :

C'est l'une des propriétés les plus importantes d'un catalyseur et particulièrement si ce catalyseur est utilisé dans des réactions ayant lieu dans des réacteurs à lit fixe où le transfert de chaleur est peu efficace. L'élévation de température dans le lit catalytique peut provoquer le frittage du catalyseur (agglomération ou sédimentation des particules) ou sa cristallisation conduisant à une baisse d'activité.

II.3. Classification des catalyseurs

On distingue deux catégories de catalyseurs

- a. **Les catalyseurs massiques**, se constituent d'une ou de plusieurs substances actives qui peuvent être des : métaux, des oxydes ou des sulfures.
- b. **Les catalyseurs supportés**, se constituent de substances actives déposées sur un support par imprégnation. Dans cette catégorie de catalyseurs, on classe également les catalyseurs malaxés-agglomérés obtenus par malaxage de substances actives avec le support suivi d'une agglomération.

II.4. Méthodes de préparation des catalyseurs

La méthode de préparation des catalyseurs est très importante : elle fixe la morphologie, la porosité, la dispersion des agents actifs du catalyseur : tous ces facteurs conditionnent l'activité catalytique.

II.4.1. Méthodes de préparation des catalyseurs supportés

Pour les catalyseurs supportés, le support apporte au catalyseur sa morphologie, sa texture et sa résistance mécanique (Résistance à l'écrasement et à l'attrition). On les prépare souvent par imprégnation.

La préparation des catalyseurs métalliques supportés peut être effectuée selon quatre étapes principales :

- a. **L'imprégnation** : L'opération principale de la préparation d'un catalyseur supporté est le mouillage du support par la solution des sels précurseurs -

Cette opération consiste à mettre le support en contact avec la solution contenant les précurseurs ; sous l'effet des forces de capillarité, la solution s'introduit dans les pores du support et s'y répartit.

b. Facteurs affectant l'efficacité de l'imprégnation

- Il arrive parfois que les pores du support soient saturés avec un gaz (l'air par exemple) ; dans ce cas, la pénétration des agents actifs, dans les pores du support, est ralentie et ceci même si leurs précurseurs sont très solubles dans la solution d'imprégnation- le support peut-être alors soumis à un dégazage pour accélérer le processus d'imprégnation et obtenir une répartition homogène de la solution en tout point de la porosité.

- Le solvant, moins visqueux que le soluté, peut diffuser plus rapidement dans le volume poreux ; il faut donc un temps assez long (plusieurs heures) pour obtenir une bonne homogénéité dans l'ensemble du volume poreux.

- La quantité de sels que l'on peut introduire dans un support dépend :

1. du volume poreux du catalyseur ;

2. de la solubilité du sel précurseur dans le solvant : lorsque le sel précurseur est très peu soluble dans le solvant (H_2O en général), on effectue plusieurs mouillages pour introduire la quantité nécessaire de sel dans le support (imprégnation répétée). Le nombre d'imprégnation est d'autant plus grand que la taille des pores est petite.

- Pour avoir une bonne imprégnation (récupération homogène de la phase active avec des particules métalliques de taille moyenne) ; il faut :

1. Le support utilisé possède des pores suffisamment larges ;
2. La solution d'imprégnation ne soit pas trop concentrée.

c. Le séchage

Il consiste à concentrer la solution d'imprégnation par évaporation du solvant et à provoquer la cristallisation du précurseur à l'intérieur des pores du support. La cristallisation du précurseur commence dès que la saturation de la solution d'imprégnation est atteinte.

d. La calcination et l'activation

La calcination est effectuée dans le but de convertir le précurseur en oxyde. Ce dernier peut constituer la phase active ou le précurseur de la phase active (la phase métallique). La formation de la phase métallique, par réduction de l'oxyde se fait généralement dans le réacteur avant le démarrage de la réaction.

La calcination est une opération importante, elle permet d'obtenir une structure bien définie pour les agents actifs et aussi d'ajuster la granulométrie du catalyseur dans le but d'optimiser ses propriétés catalytique.

II.5. Paramètres influençant les propriétés des catalyseurs

II.5.1. Influence de la méthode de préparation

L'étude de l'influence de la méthode de préparation des catalyseurs sur l'efficacité des catalyseurs est étroitement liée à la méthode et aux conditions de sa préparation. En effet, la surface spécifique du métal ainsi que le volume poreux changent d'une méthode à l'autre. Les catalyseurs précipités donnent une distribution homogène de la phase métallique avec une surface supérieure aux catalyseurs imprégnés. L'interface métal-support étant complètement sous forme d'oxyde, le volume poreux de la charge reste invariant. Les catalyseurs précipités ont une faible résistance mécanique, en raison de la destruction à haute température de la liaison hydrique en présence de H₂O ou de CO₂. Cette méthode de préparation est la plus adaptée pour assurer la bonne dispersion de la phase active.

II.5.2. Influence de la nature du support sur la stabilité des catalyseurs

Le rôle d'un support étant d'exposer un grand nombre de sites d'accrochage à la phase active; par exemple la surface spécifique du nickel déposé peut être multipliée par un facteur 10 comparée au nickel seul (400 cm² Ni/MgO et 35 cm²/g Ni seul). En plus, le support donne aux particules métalliques une bonne dispersion et une bonne stabilité thermique et mécanique.

II.5.3. Influence de l'interaction métal-support

Il existe trois types d'interactions métal-support :

- interaction forte (formation d'un composé en surface),
- interaction avec formation d'une solution solide,
- interaction faible où le support est un porteur inerte.

L'interaction métal-support affecte la nature des sites présents à l'interface ainsi que les propriétés électroniques surfaciques. De même la structure et l'activité catalytique des particules métalliques sont affectées par cette interaction.

III. ADSORPTION DES GAZ**III.1. Introduction**

L'adsorption peut être définie comme l'opération fondamentale de Génie Chimique qui exploite l'aptitude de certains solides à concentrer spécifiquement à leur surface les constituants d'une solution permettant ainsi leur séparation.

Le solide est appelé adsorbant et la substance qui s'adsorbe est l'adsorbat que nous l'appellerons plus couramment soluté afin d'éviter toute confusion avec l'adsorbant.

Rappelons qu'il existe deux types d'adsorption qui se différencient complètement par les énergies mises en jeu et par leur nature :

- l'adsorption physique ou adsorption de Van Der Waals.
- l'adsorption chimique ou chimie-sorption ou encore adsorption activée.

L'adsorption physique est un phénomène réversible qui résulte des forces intermoléculaires d'attraction entre les molécules du solide et celles de la substance adsorbée.

Si les forces intermoléculaires fluide-solide sont supérieures à celles qui existent entre les molécules du fluide lui-même, il pourra y avoir condensation à la surface du solide même si la pression du gaz est inférieure à sa tension de vapeur à la température opératoire. Cette condensation libère une quantité de chaleur un peu plus grande que la chaleur de liquéfaction normale du soluté mais du même ordre de grandeur. La substance adsorbée ne pénètre pas dans le réseau cristallin du solide mais elle reste à la surface.

Toutefois, si le solide est poreux et contient de nombreuses capillarités, la substance adsorbée peut pénétrer dans les interstices. A l'équilibre, la tension de vapeur de la substance adsorbée est égale à la pression partielle de l'adsorbat dans la phase gazeuse en contact. Ainsi, en diminuant la pression du gaz ou en augmentant la température, on peut facilement désorbé le gaz.

L'adsorption chimique résulte d'une interaction chimique qui se traduit par un transfert d'électrons entre le solide et l'adsorbat. Il y alors formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant.

Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une enthalpie de transformation élevée.

Les molécules, ions ou atomes formants les surfaces d'un solide sont soumises à des forces qui se traduisent par un champ de force attractif, ce champ qui est limitée À des distances de l'ordre de grandeurs (Å°), mais il est suffisant pour attirer les molécules de gaz ou liquide située au voisinage immédiat de l'interface. Ce sont ces forces qui provoquent la fixation des molécules à la surface. Ce phénomène est appelé adsorption.

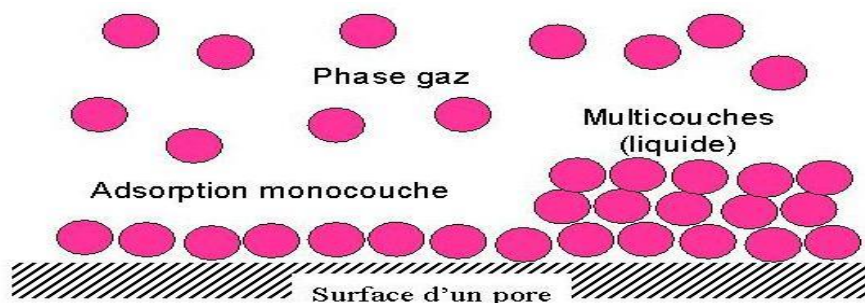
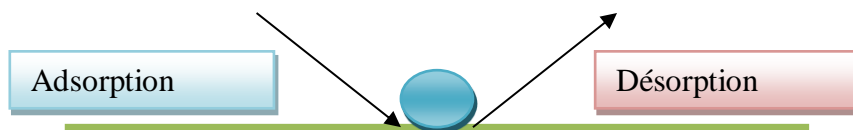


Figure III.1 : Le phénomène d'adsorption

La quantité adsorbée augmente avec la pression du gaz : elle peut donc aller de quelques molécules sur la surface, puis une monocouche et jusqu'à plusieurs couches formant une véritable phase liquide, surtout dans les micropores.

La tension superficielle est le responsable du phénomène de l'adsorption. Le phénomène d'adsorption peut être réversible (adsorption, désorption).



Cette phase adsorbée dépend à un certain nombre de paramètres qui sont :
Température, Concentration du gaz, la surface du solide (la nature du système adsorbat/adsorbant).

On peut déjà dégager quelques lois simples concernant l'adsorption physique :

- les gaz facilement condensables s'adsorbent en grande quantité (l'adsorption augmente avec le point d'ébullition de l'adsorbat).
- l'adsorption augmente avec la surface spécifique de l'adsorbant
- l'adsorption croît avec la pression opératoire et décroît avec la température
- l'adsorption croît avec la température critique de l'adsorbat
- un gaz ou une vapeur adsorbé(e) préférentiellement déplace les autres gaz qui ont été adsorbés auparavant (élution).
- les molécules polaires s'adsorbent préférentiellement sur les adsorbants polaires.

III.2. Utilisations industrielles de l'adsorption

III.2.1. Séparations gazeuses

La principale opération de ce type est la déshumidification de l'air ou d'autres gaz. On peut également citer l'élimination d'odeurs ou d'impuretés sur des gaz, la récupération de solvants et le fractionnement des hydrocarbures.

III.2.2. Séparations liquides

Dans ce type d'opération entrent l'élimination d'odeurs et des goûts, l'élimination des traces d'humidités dans les essences, la décoloration des produits pétroliers et des solutions aqueuses de sucre, le fractionnement des mélanges d'hydrocarbures. Toutes les techniques de mise en contact d'un fluide et d'un solide divisé peuvent être utilisées en adsorption.

III.3. Principaux adsorbants industriels

Les adsorbants industriels doivent avoir les qualités suivantes :

- une haute capacité d'adsorption
- une grande efficacité pour adsorber des substances de faibles concentrations
- une aptitude à être facilement régénérés et utilisés de nouveau
- une grande inertie chimique
- un prix peu élevé

Les adsorbants les plus utilisés sont :

- les charbons actifs, à base de carbone, préparés à haute température sont utilisés pour la régénération des solvants, la purification de CO₂ et des gaz industriels et le

fractionnement des hydrocarbures.

- les oxydes d'aluminium ($\text{Al}_2\text{O}_3, n\text{H}_2\text{O}$), fabriqués à partir de bauxite par traitement thermique, sont des corps extrêmement poreux, amorphes et partiellement hydratés. Ils sont couramment employés pour le séchage des gaz et l'élimination de l'eau dans les liquides.

- les silices (silica gel : $\text{SiO}_2, n\text{H}_2\text{O}$) fabriqués à partir de solutions colloïdales d'acide silicique et employés pour le séchage des gaz et la séparation des hydrocarbures.

- les tamis moléculaires, ce sont des alumino-silicates de sodium ou de calcium qui ont subi un traitement thermique pour éliminer l'eau d'hydratation. Ils diffèrent des autres adsorbants par leur structure cristalline et par l'ouverture fixe et uniforme de leurs pores. Ils sont utilisés pour le traitement des gaz ou la déshumidification des liquides organiques.

III.4. Chaleur d'adsorption

La physisorption met en jeu des liaisons chimiques faibles (VAW) qui peut donner une condensation (liquéfaction). Si X grammes de gaz s'adsorbent sur un gramme de solide, il ya dégagement de certaine quantité de chaleur.

$$\Delta G_a = \Delta H_a - T\Delta S_a \quad (a : \text{adsorbé}) \text{ qui implique que : } \Delta H_a = \Delta G_a + T\Delta S_a$$

Pour que le processus s'établisse $\Delta H_a < 0$ il faut que $\Delta G_a < 0$ et $\Delta S_a < 0$ implique

$$\Delta G_a < 0 \quad \Rightarrow \text{réaction est spontanée}$$

$$\Delta S_a < 0 \quad \Rightarrow \text{l'entropie mesure le degré de liberté, le corps va vers la stabilité.}$$

$$\Delta H_a < 0 \quad \Rightarrow \text{donc l'adsorption est isothermique (processus spontanée)}$$

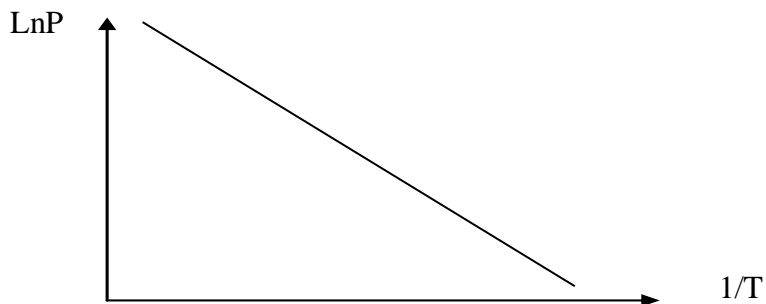
$$\Delta H_a > 0 \quad \Rightarrow \text{la désorption n'est pas un processus spontanée}$$

III.4.1. Détermination de la chaleur de l'adsorption

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_v}{RT^2}$$
 Relation de Clapeyron avec ΔH_v chaleur latente de vaporisation

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{désorption}}}{RT^2} = -\frac{\Delta H_{\text{adsorption}}}{RT^2} ; \quad \ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{ad}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \text{ soit}$$

$$\ln P = \frac{\Delta H_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + cte$$



$E_a < 10$ Kcal/mole donc : Physisorption

$E_a > 10$ Kcal/mole donc : Chimiesorption

IV. ADSORPTION PHYSIQUE**IV.1. Généralités sur les isothermes d'adsorption**

L'étude de l'adsorption d'un gaz par un solide est en général destinée à fournir des informations sur la surface accessible au gaz et par conséquent sur la structure poreuse du solide. La quantité de gaz retenue ou adsorbée par un échantillon (x_a) dépend de la nature du gaz et du solide, de la pression du gaz (p) et de la température du solide (T). Pour un couple gaz-solide et une température fixés, l'isotherme d'adsorption est l'expression de la quantité adsorbée en fonction de la pression.

$$x_a = f(p)_{\text{gaz, T, solide}} \quad (\text{IV-1})$$

La quantité x_a peut être exprimée en mole (n_a) ou en volume occupé dans les conditions standard de température et de pression (STP) (V_a). Au lieu d'exprimer la quantité adsorbée en fonction de la pression, il est plus pratique de travailler en pression relative (p_r), avec $p_r = p/p_0$, où p_0 est la pression de vapeur saturante de l'adsorbat.

L'énergie d'interaction d'un gaz avec les parois d'un pore est plus importante dans le cas des micropores. Par conséquent, l'adsorption sur la surface des micropores est favorisée pour les faibles pressions relatives. Au début d'une isotherme d'adsorption (p_r faible), le gaz va s'adsorber sur les surfaces les plus attractives, c'est-à-dire sur les surfaces des ultramicropores puis sur les surfaces des supermicropores. Le remplissage des micropores se traduit sur l'isotherme d'adsorption par l'apparition d'une marche. Une marche peut être plus ou moins abrupte, traduisant une

interaction plus ou moins importante entre l'adsorbat et l'adsorbant.

Lorsque la pression relative augmente encore, le gaz s'adsorbe sur les surfaces moins attractives, telles que celles des mésopores et des macropores, jusqu'à former sur la surface totale une couche de molécules adsorbées, aussi appelée monocouche. Si les conditions thermodynamiques sont favorables, les molécules s'adsorbent sur cette première couche et forment alors plusieurs couches, formant ainsi une multicouche. Les Figures 1 et 2 résumes l'identification des gammes de pression relative pour lesquelles les surfaces des pores jouent un rôle dans le processus d'adsorption.

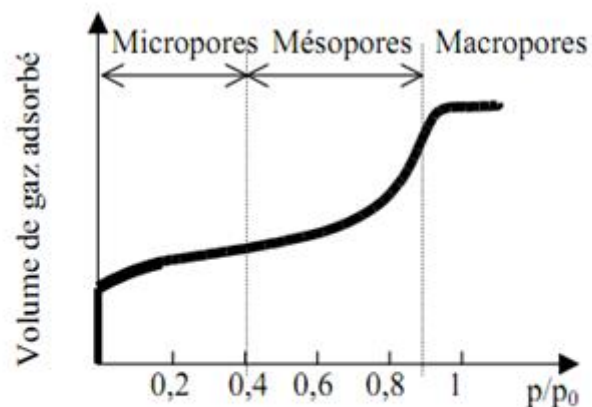


Figure 1 : Zones d'adsorption dans les pores de la classification IUPAC

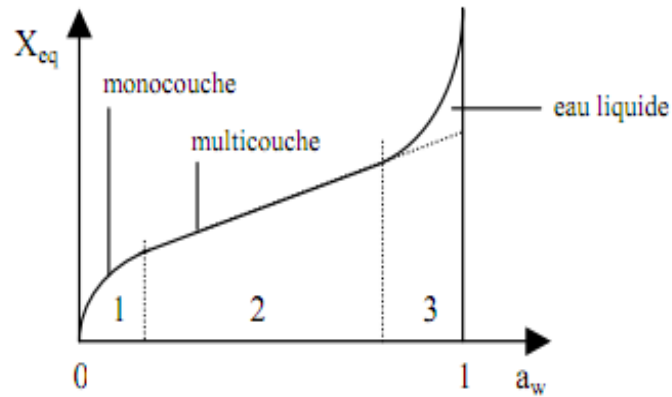


Figure 2 : Différentes zones des isothermes de sorption

Les isothermes d'adsorption/désorption présentent en général trois zones, chaque zone correspondant à un mode de fixation particulier de l'eau sur le produit :

Pour un couple gaz-solide, les interactions entre l'adsorbant et l'adsorbant sont spécifiques, ainsi on distingue plusieurs types d'allure d'isotherme d'adsorption. La Figure 3 rassemble les six types d'allure prédominants référencés par l'IUPAC.

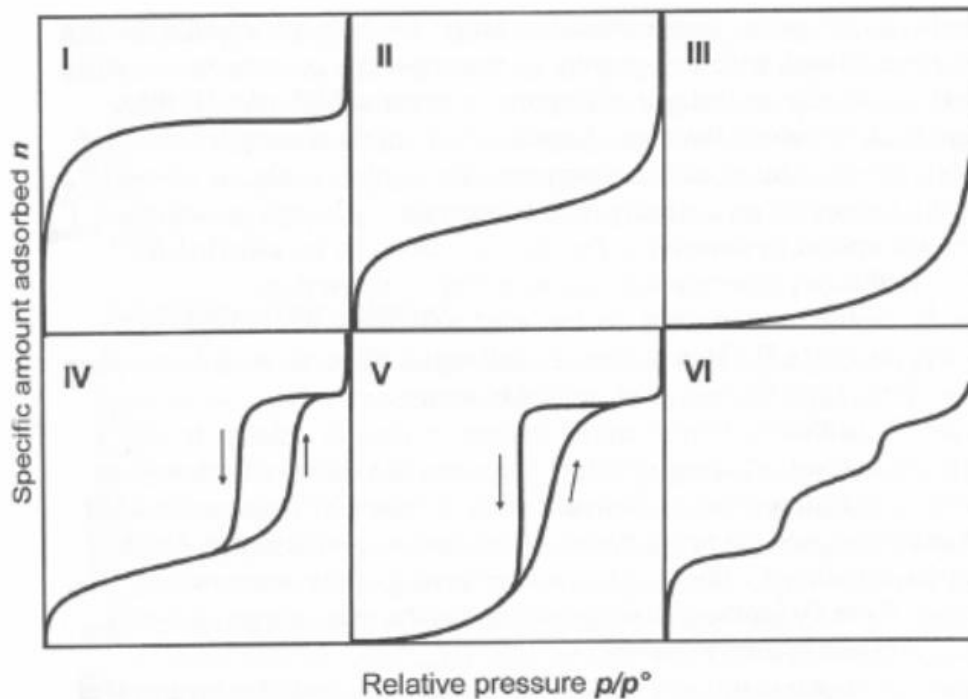


Figure 3 : Différents types d'isothermes suivant la classification de l'IUPAC

- ✓ Les isothermes d'adsorption de type I présentent un palier horizontal et correspondent à une adsorption monocouche, ou à un remplissage de micropores saturant lorsque le volume à disposition est totalement rempli. Ce type d'isothermes d'adsorption est caractéristique de l'adsorption sur les charbons microporeux et les zéolithes.
- ✓ Les isothermes d'adsorption de type II, au contraire, présentent un palier incliné avec un point d'inflexion. Ces isothermes d'adsorption correspondent en général à l'adsorption multicouche sur des surfaces externes. Cependant, une isotherme d'adsorption de type II peut aussi résulter d'une somme d'isothermes d'adsorption I + II (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe).
- ✓ Les isothermes d'adsorption de type III reflètent des interactions adsorbat-adsorbat relativement fortes et un manque d'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant. C'est le cas de l'adsorption de l'eau sur des surfaces hydrophobes (par exemple graphite ou charbons actifs contenant peu d'oxygène).
- ✓ Les isothermes d'adsorption de type IV présentent une hystérésis et peuvent résulter de la combinaison d'une isotherme d'adsorption de type I (adsorption forte, mais limitée) et de type V. C'est le cas de l'eau sur les carbones riches en oxygène.

- ✓ Les isothermes d'adsorption de type V reflètent aussi une forte interaction

entre les adsorbats. L'existence d'une hystérésis au cours de la désorption met en évidence la présence de mésopores dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure.

- ✓ Les isothermes d'adsorption de type VI présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non poreuse très homogène.

IV.2. Rappel sur la théorie de l'adsorption

Il n'est pas de notre propos de discuter toutes les théories de l'adsorption mais nous allons en considérer brièvement quelques-unes.

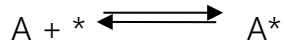
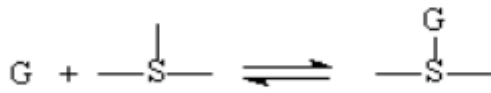
IV.2.1. Théorie de LANGMUIR

Moyennant les hypothèses suivantes :

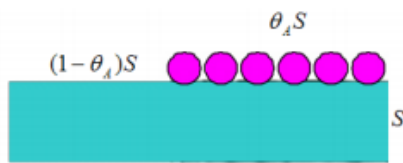
- les molécules sont adsorbées sur des sites bien définis à la surface de l'adsorbant
- tous les sites sont identiques
- chaque site ne peut fixer qu'une seule molécule, donc l'adsorption s'effectue suivant une couche monomoléculaire
- l'énergie de chaque molécule adsorbée est indépendante de sa position sur la surface
- chaleur d'adsorption indépendante du taux de recouvrement θ de la surface du solide.

LANGMUIR a pu exprimer l'existence d'un équilibre dynamique entre les molécules qui se fixent sur la surface et celles qui quittent la surface.

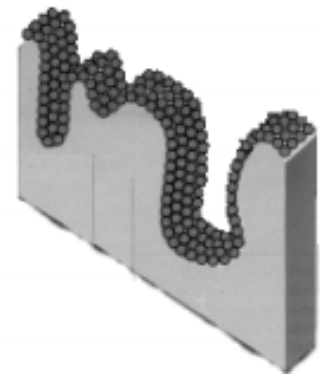
Il a établi une équation de la forme :



A l'équilibre, $v_{\text{adsorption}} = v_{\text{désorption}} \Rightarrow \bar{k}_A p_A (1 - \theta_A) S = \bar{k}_A \theta_A S$

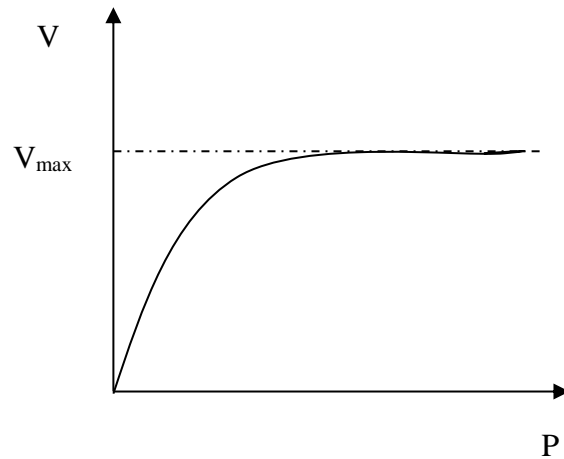
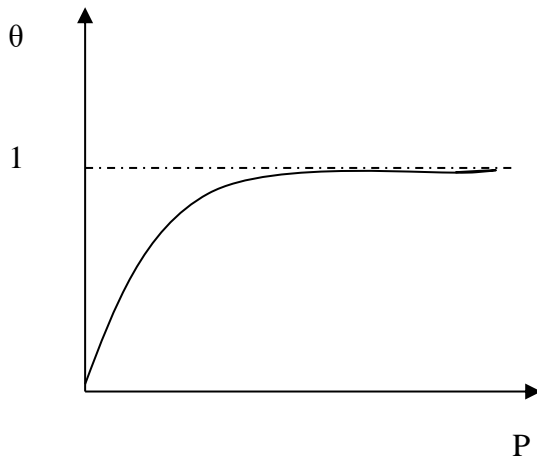


$$\theta_A = \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A}$$



S surface du solide
 θ fraction de solide recouvert
 k constantes de vitesse

$$b_A = \frac{\bar{k}_A}{\bar{k}_A} \text{ coefficient d'adsorption}$$



V_{max} : volume maximum qui s'adsorbe la monocouche (capacité de la monocouche)

V_0 : volume molaire 22,4 litres ou condition normale (T et P, 0°C et 1 atm)

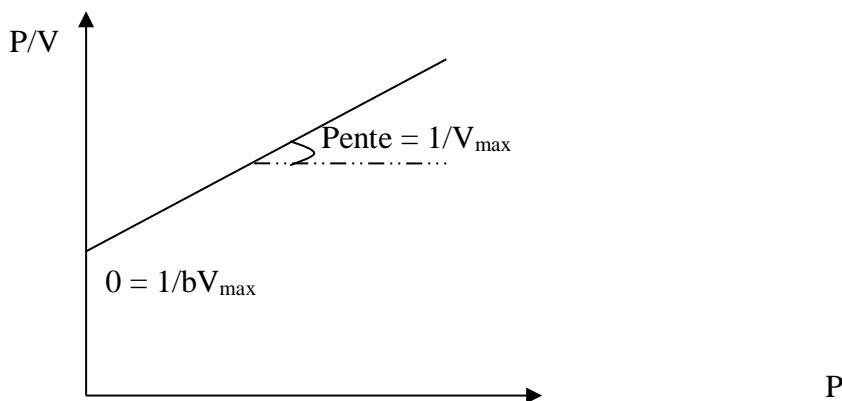
$$\frac{V_{\text{max}}}{V_0} = \text{Nombre de mole maximums}$$

L'équation de l'isotherme de Langmuir peut être linéarisée:

$$\frac{V}{V_{\max}} = \frac{bP}{1 + bP} \quad V = V_{\max} \frac{bP}{1 + bP} \dots\dots\dots(IV-2)$$

$$\frac{P}{V} = \frac{1}{V_{\max}} P + \frac{1}{bV_{\max}} \quad (IV-3)$$

Ainsi un graphe de P/V en fonction de P aura une pente de $1/V_{\max}$ et un intercepte de $1/bV_{\max}$



Soit Q_m le nombre de particules adsorbé par gramme

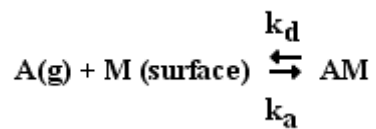
$$S = Q_m \cdot a_m \cdot N = \frac{V_m}{V_0} \cdot a_m \cdot N = \frac{6,023 \cdot 10^{23}}{22400} \cdot a_m \cdot V_m = 0,269 \cdot 10^{20} \cdot a_m \cdot V_m \quad (\text{cm}^2, \text{cm}^3/\text{g})$$

$$S = 0,269 \cdot a_m \cdot V_m \quad \dots\dots\dots(IV-4)$$

Avec:

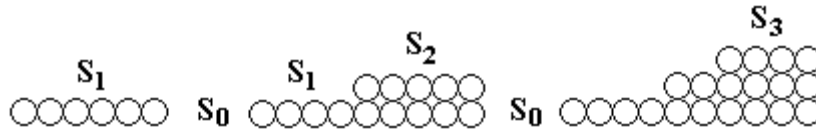
S : (m^2/g) , a_m : (A°) et V_m : (cm^3/g)

IV.2.2. Adsorption multicouche : B.E.T. (Brunauer-Emmett-Teller: 1938)



Dans l'isotherme de Langmuir, on a négligé la chaleur d'adsorption : en fait, on l'a considérée comme constante, indépendante de θ ce qui doit être inexact. D'où l'hypothèse d'une adsorption multicouche.

Hypothèses : L'adsorption peut se faire sur le solide ou sur une couche déjà adsorbée et l'équilibre pour chaque couche obéit à la théorie de Langmuir. Quand l'équilibre est établi, l'étendue de chaque couche reste constante.



Soient S_0 la surface du solide, S_1 la surface occupée par une couche, S_2 la surface occupée par deux couches, ..., Si la surface occupée par i couches, ...

Pour la première couche, la vitesse d'adsorption est proportionnelle à p et au nombre de sites disponibles S_0 , et la vitesse de désorption est proportionnelle au nombre de sites occupés :

$$v_{a1} = k_{a1}pS_0 \quad \Rightarrow \quad v_{d1} = k_{d1}S_1$$

Or la désorption est un phénomène activé : $k_{d1} = A \exp \{ - E_{d1} / (RT) \}$
 E_{d1} étant l'énergie d'activation de désorption de la couche 1.

Pour les couches suivantes, la vitesse d'adsorption est proportionnelle à p et à la fraction des sites occupés par la couche inférieure, la vitesse de désorption étant proportionnelle à la surface occupée par la couche :

$$v_{ai} = k_{ai} pS_{i-1} \quad \Rightarrow \quad v_{di} = k_{di}S_i$$

avec $k_{di} = A \exp \{ -E_{di}/ (RT) \}$

Lorsque l'équilibre est atteint, alors : $v_{ads} = v_{des}$

$$k_{a1}pS_0 = k_{d1}S_1$$

$$k_{a2}pS_1 = k_{d2}S_2$$

.....

$$k_{ai}pS_{i-1} = k_{di}S_i \quad k_{ai}pS_{i-1} = A \cdot \exp \left\{ -E_{di} / (RT) \right\} S_i$$

Une modification importante intervient ici. E_{d1} correspond à la désorption de la couche 1 adsorbée sur le solide nu, E_{d2} , E_{d3} , ..., E_{di} correspondent à la désorption des couches 2, 3, ..., i adsorbées sur une autre couche de gaz. Cela correspond au passage de l'état condensé (adsorbé) à l'état gazeux. On assimile ce processus à la vaporisation et par conséquent $E_{d2} = E_{d3} = \dots = E_{di} = E_{vap} = 5600 \text{ J.mol}^{-1}$ pour N_2 .

Toutefois E_{d1} est assez différent.

En définitive on en déduit :

$$k_{d2} = k_{d3} = \dots = k_{di} \text{ et donc } k_{a2} = k_{a3} = \dots = k_{ai} = k_{a1}$$

car la constante d'adsorption ne dépend pas de l'état de la surface (nue ou occupée).

Ce sont les constantes de vitesse de vaporisation et de condensation.

Soit V_0 le volume adsorbé sur une monocouche, par unité de surface, et V le volume total adsorbé :

$$V = V_0 (S_1 + 2S_2 + \dots + iS_i)$$

ou

$$V = V_0 (0S_0 + 1S_1 + 2S_2 + \dots + iS_i) = V_0 \sum iS_i$$

Si V_m est le volume de gaz de la monocouche :

$$V_m = V_o S = V_o (S_o + S_1 + S_2 + \dots + S_i) = V_o \sum S_i$$

$$V / V_m = V_o \sum i S_i / (V_o \sum S_i) = \sum i S_i / \sum S_i$$

Or on peut écrire :

$$S_i = (k_{ai} p / k_{di}) S_{i-1} = (k_{ai} p / k_{di})^2 S_{i-2} = \dots$$

$$S_i = (k_{ai} p / k_{di})^{i-1} S_1 = (k_{ai} / k_{di})^{i-1} (k_{a1} / k_{d1}) p^i S_o$$

$$S_i = k_{a1}^i p^i S_o / \{ A^i [\exp \{-E_{vap} / (RT)\}]^{i-1} \exp \{-E_{d1} / (RT)\} \}$$

Il en résulte que : $S_i = x^i C S_o$ avec $x = k_{a1} p / [A \exp \{-E_{vap} / (RT)\}] = k_{a1} p / k_{d1}$

et $C = \exp [(E_{d1} - E_{vap}) / (RT)]$ valable pour $i > 2$.

En définitive:

$$S = \sum S_i = S_o + S_1 + \dots + S_i = S_o + C x S_o + \dots + C x^i S_o$$

$$S = S_o (1 + C \sum x^i)$$

$$V = V_o \sum i S_i = V_o 0 S_o + V_o 1 S_1 + \dots + V_o i S_i$$

$$V = V_o S_o (0 + C x + 2 C x^2 + \dots + i C x^i)$$

$$V = V_o C x S_o (0 + 1 + 2x + \dots + i x^{i-1})$$

Or on observe toujours que $x \ll 1$ (voir plus loin).

Le développement en série de $1 / (1-x)$ est égal à $1 + x + x^2 + \dots + x^i$ et la dérivée de ce

développement peut se mettre sous la forme :

$$[1/(1-x)]^2 = [1/(1-x)]^2 = 1+2x + \dots + ix^{i-1} + \dots$$

On en déduit donc : $V / V_m = \sum i S_i / \sum S_i = V_o C x [1/(1-x)]^2 / \{ V_o [1 + C x / (1-x)] \}$

$$\text{ou : } V / V_m = C x / [(1-x) \{1+ (C-1) x\}]$$

Cette équation montre que si x tend vers 1, alors V tend vers l'infini car C est une constante finie. Or V tend vers l'infini quand p tend vers p_o (condensation à l'état liquide).

$$\text{Donc: } x = k_{a1} p / \{ A \exp [-E_{vap} / (RT)] \} \rightarrow 1 \text{ quand } p \rightarrow p_o.$$

On a l'équilibre de liquéfaction du gaz à la température T.

$$k_{a1} p_o / k_{d1} = 1 \text{ et } k_{a1} p / k_{d1} = x \text{ donc } x = p / p_o$$

$$V / V_m = C p / \{ p_o (1-p / p_o) [1+ (C-1)p/p_o] \}$$

$$\frac{V}{V_m} = \frac{CP}{\left\{ (P_o - P) \cdot \left[1 + (C-1) \frac{P}{P_o} \right] \right\}} \dots\dots\dots \text{(IV-5)}$$

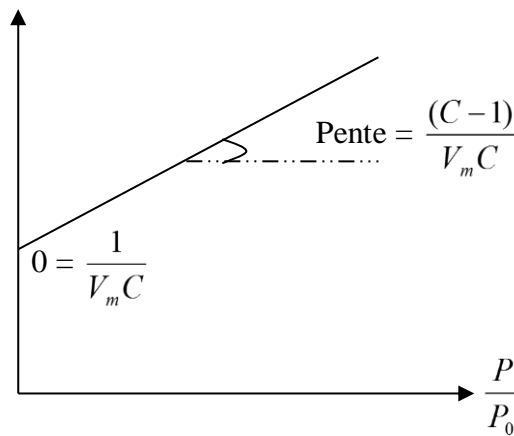
$$\frac{P}{V(P_o - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_o} \dots\dots\dots \text{(IV-6)}$$

V et V_m sont respectivement proportionnels au nombre total de molécules adsorbées n_{ads} et au nombre de molécules adsorbées sur la monocouche n_{ads,m}.
 Si l'on porte p / [n_{ads} (p_o-p)] = f (p/p_o) on obtient une droite de pente = (C-1) / (C.n_{ads,m}) et d'ordonnée à l'origine = 1 / (C.n_{ads,m}). On en déduit donc n_{ads,m}.

$$\frac{P}{V(P_0 - P)}$$

$$S = 0,269 * a_m * V_m$$

$(m^2/g) \text{ (A}^\circ 2, \text{ cm}^3/g)$



Chapitre V Phénomène d'hystérésis et porosité

V. PHENOMENE D'HYSTERESIS ET POROSITE

V.1. L'hystérésis

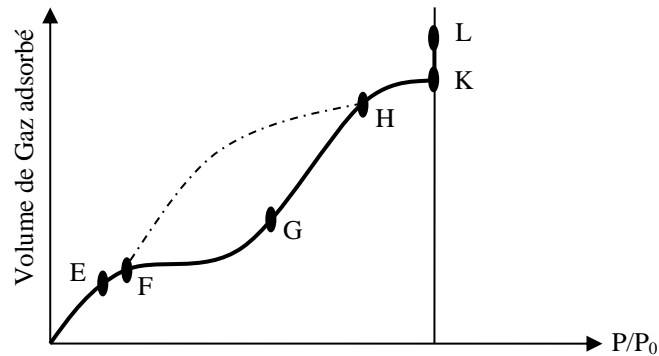
Les isothermes de type IV et V sont des isothermes présentant des surfaces poreuses, pour des faibles pressions on n'a pas le phénomène d'hystérésis.

Le type I ne présente pas le phénomène de d'hystérésis parce que elle présente des micropores (porosités faibles) de l'ordre de 20Å c'est à dire lors de l'adsorption il n'ya pas de pénétration à l'intérieure, donc les particules restent sur la surface, on appelle ces solides (non poreux).

Un solide peut poreux s'il présente une ouverture ou un diamètre de pores assez grand (20° à 500 Å) mésopores ou macropores.

La forme et les dimensions des pores ont un effet direct sur la forme de l'isotherme et surtout la forme de l'hystérésis.

Les formes des isothermes sont déterminées par la porosité des corps solide.



- le point E représente la saturation de la monocouche. Cette adsorption de la monocouche n'est pas forcément eu surface c'est-à-dire même à l'intérieure du pore ;
- Ou delà du point E l'adsorption en multicouche commence ;
- Entre F et H correspond à la condensation à l'intérieure des pores. On considère que les pores sont remplis de liquide.
- Entre H et K en renient à la surface essayant de le saturer, on s'approchant de $p=1$;
- Entre K et L correspond à la condensation du gaz à la surface.
- La flèche de retour correspond à la désorption du gaz qui est contenu dans les pores (évaporation).

Lors de la désorption à partir d'un point H, on trace le branche HLK, le liquide à l'intérieure d'un pore (que nous supposons cylindrique de rayon ' r ') commence à s'évapores a travers du ménisque concave formé dans les pores, à partir du monument ou on atteint la pression critique p obtenu à partir de l'équation de Kelvin

qui donne une relation entre la tension de vapeur (p) d'une surface courbée et l'angle θ du ménisque dans un capillaire (pore).

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{2\gamma V}{RT r} \cos \theta \quad \text{Relation de Kelvin} \quad \dots\dots\dots(V-1)$$

- p_0 : pression de vapeur saturante à la température $T(K^\circ)$ du système.
- γ et V : tension superficielle et volume molaire de l'adsorbat.
- R : constantes de gaz parfait
- θ : l'angle de contact liquide-solide.
- p/p_0 : pression relative de condensation.
- r : le rayon du capillaire

V.2. Porosité (définition et mesure expérimentale).

La **porosité** = volume des pores / volume total du solide = $\frac{V_p}{V_p + V_s}$

Volume total du solide = volume des pores + volume solide extérieure.

$$\varepsilon = V_p/V_t < 1 \text{ donc } \varepsilon = 1 - V_p/V_t \text{ ou } \varepsilon = 1 - \rho_a/\rho_r \quad (V-2)$$

ρ_a : masse volumique apparente

ρ_r : masse volumique réelle

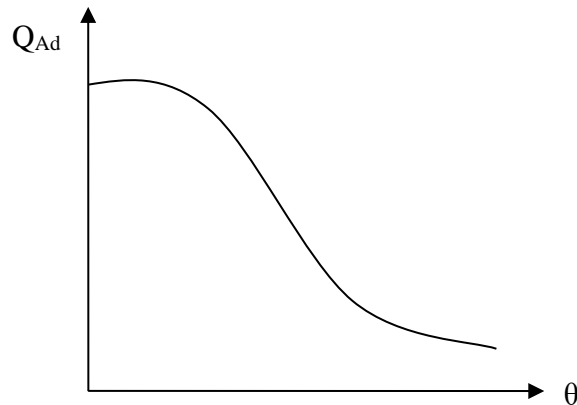
Grâce ou prosimètre on peut mesurer la porosité.

V.3. Variation de la chaleur d'adsorption avec le taux de recouvrement

Il y a deux méthodes de mesures :

- mesure directe : méthode calorimétrique
- mesure indirecte : à partir des isothermes d'adsorption.

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{ad}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (V-3)$$



- Plus les particules s'adsorbent plus on demande d'énergie Q;
- Plus Q augmente plus les interactions latérales augmentent et ces interactions latérales consomment de l'énergie θ augmente donc Q_{ad} diminue ;

L'augmentation de Q_{ad} avec le taux de recouvrement θ est due à :

- l'hétérogénéité de la surface d'une particule ;
- la répulsion latérale entre molécules adsorbées.

V.4. Equation de FREUNDLICH

L'hypothèse de Langmuir (Langmuir, 1918) est la plus simple pour l'adsorption qui décrit thermodynamiquement la fixation d'un métal sur une surface, sachant que :

- la surface est invariante durant toute l'adsorption,
- une seule monocouche se forme durant l'adsorption,
- il n'y a pas d'interactions entre les molécules d'adsorbat.

L'isotherme de type Langmuir a la forme algébrique suivante :

$$Q = Q_{max} \cdot K \cdot C_{eq} / (1 + K(C_{eq}))$$

$$C_{eq}/Q = (1/Q_{max} \cdot K) + (C_{eq}/Q_{max})$$

Avec Q la quantité de métal adsorbé par unité de masse en mg/g,

En posant : $Q = X/m$,

d'où ;

X : représente la quantité adsorbée de l'adsorbat,

m : la masse de l'adsorbant.

La relation de Langmuir se transforme en :

$$1/(X/m) = (1/Q_{max}) + (1/Q_{max} \cdot K_L) \cdot (1/C_{eq}) \quad (V-4)$$

C_{eq} : la concentration résiduelle en adsorbat dans la solution à l'équilibre en mg/g,

K_L : un coefficient proportionnel à la constante thermodynamique de la réaction d'adsorption en solution.

L'isotherme de type Freundlich correspond à une isotherme de Langmuir multisites et suit les hypothèses suivantes :

-la surface est constituée par des sites hétérogènes,

-il existe des interactions latérales entre les espèces adsorbées sur des sites voisins.

$$Q = K_F \cdot (C_{eq})^n \quad \longrightarrow \quad \log(Q) = f(\log(C_{eq}))$$

Ou bien :

$$X/m = K_F \cdot (C_{eq})^n \quad \longrightarrow \quad \log(X/m) = \log K_F + n \log(C_{eq}) \quad \dots\dots\dots(V-5)$$

Pour connaître le modèle qui décrit mieux l'adsorption d'un ion sur la surface de la résine, il suffit de tracer les courbes $\log Q$ en fonction de $\log C_{eq}$ et déterminer les

paramètres n , K_F , et R^2 (Coefficient de régression linéaire), permettant de tester si les courbes obtenues suivant tel ou tel modèle.

V.5. D'autres théories de LANGMUIR

V.5.1. Adsorption non dissociative

Les hypothèses du model dans le chapitre précédent

$$\theta = \frac{V}{V_{\max}} = \frac{\lambda P}{1 + \lambda P} \quad \text{Avec } \lambda = \frac{k_1}{k_2} e^{\frac{E_d - E_a}{RT}} * (2uMRT)^{-1/2E_a} \quad (V-6)$$

V.5.2. Adsorption dissociative

L'adsorption dissociative on le trouve dans la chimisorption, le problème cinétique qui se pose dans cette théorie est les deux molécules (fragmente) doivent être voisine cote à cote (H—H).

Donc :

$$\theta = \frac{(\lambda p)^{1/2}}{1 + (\lambda p)^{1/2}} \quad (V-7)$$

$$\text{En générale pour 'n' fragments : } \theta = \frac{(\lambda p)^{1/n}}{1 + (\lambda p)^{1/n}} \quad (V-8)$$

V.5.3. Cas d'un mélange gazeux :

Exemple deux réactif A et B

A et B sont adsorbés de la même manière

$$\text{Pour A : } V_{\text{ads}} = a_A p_A (1 - \theta_A - \theta_B)$$

$$V_{\text{dés}} = b_A \theta_A$$

Avec :

a_A et b_A sont des constante globales qui intègre un terme relatif à l'adsorption et la désorption.

A l'équilibre :

$$a_A p_A (1-\theta_A-\theta_B) = b_A \theta_A$$

On pose $K_A = a_A / b_A$ donc :

$$\theta_A = K_A p_A (1-\theta_A-\theta_B) \dots\dots\dots(V-9)$$

$$\theta_B = K_B p_B (1-\theta_A-\theta_B) \dots\dots\dots(V-10)$$

(V-9)/(V-10) on a :

$$\frac{\theta_A}{\theta_B} = \frac{K_A p_A}{K_B p_B} \dots\dots\dots(V-11)$$

En combinant (V-11) avec (V-9) et (V-11) avec (V-10) on a :

$$\theta_A = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A + K_B p_B} \dots\dots\dots(V-12)$$

Et

$$\theta_B = \frac{K_B p_B}{1 + K_A p_A + K_B p_B} \dots\dots\dots(V-13)$$

Si on prend un mélange de i gaz :

- Si le gaz i et non dissociatives :

$$\theta_j = \frac{K_j p_j}{1 + \sum K_i p_i} \dots\dots\dots(V-14)$$

- Si le gaz i et dissociative en plusieurs fragment :

$$\theta_j = \frac{(K_j p_j)^{1/n_i}}{1 + (\sum K_i p_i)^{1/n_i}} \dots\dots\dots(V-15)$$

Ou n_i le nombre de fragments auxquels le gaz i est dissocié.

Chapitre VI

CATALYSE CHIMIQUE

VI. CATALYSE

1. Définitions générales

1.1. Catalyse

La catalyse est l'action d'un catalyseur sur une transformation chimique.

1.2. Catalyseur

Un catalyseur est une espèce qui augmente la vitesse d'une transformation, sans figurer dans l'équation de la réaction et sans modifier la composition du système à l'état final.

2. Différents types de catalyse

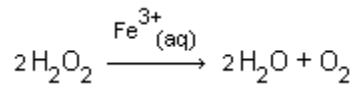
2.1. Catalyse homogène

2.1.1. Définition

On dit d'une catalyse qu'elle est homogène si le catalyseur et les réactifs ne forment qu'une seule phase.

2.1.2. Exemple

La réaction de décomposition (dismutation) de l'eau oxygénée (ou peroxyde d'hydrogène: H_2O_2) peut être catalysée par les ions fer (III) en solution aqueuse. Il n'y a qu'une seule phase, la phase aqueuse.



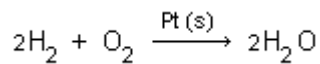
2.2. Catalyse hétérogène

2.2.1. Définition

On dit d'une catalyse qu'elle est hétérogène si le catalyseur et les réactifs forment plusieurs phases.

2.2.2. Exemple

La réaction de synthèse de l'eau à partir du dihydrogène et du dioxygène peut être catalysée par le platine solide (mousse de platine). Les réactifs sont en phase gazeuse et le catalyseur est en phase solide.



2.1.3. Catalyse enzymatique

Le catalyseur est une enzyme, c'est-à-dire une protéine élaborée par un organisme vivant. Cette catalyse s'apparente à la fois à une catalyse homogène (le catalyseur et les réactifs du milieu biologique ne forment qu'une seule phase aqueuse) et à une catalyse hétérogène (par le mode d'action (présence de site actif)).

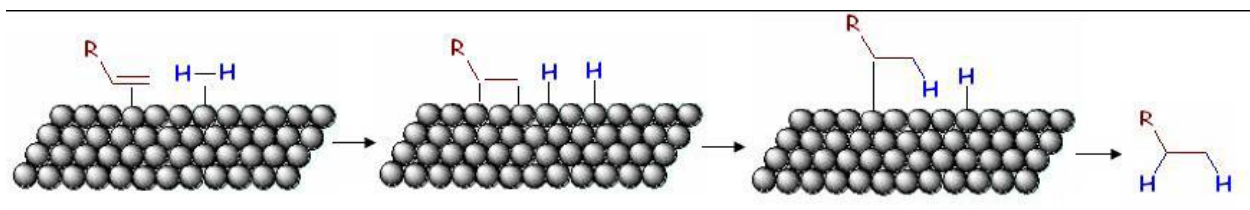
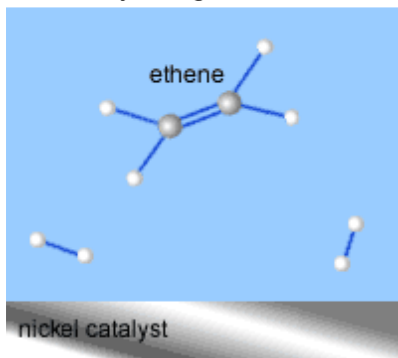
3. Caractéristiques de l'action catalytique

- non consommé dans la réaction
- peut être recyclé, agit en quantité très faible
- ne modifie pas les conditions thermodynamiques mais seulement cinétiques

- la catalyse est sélective : on peut accélérer sélectivement une réaction quand plusieurs réactions sont possibles

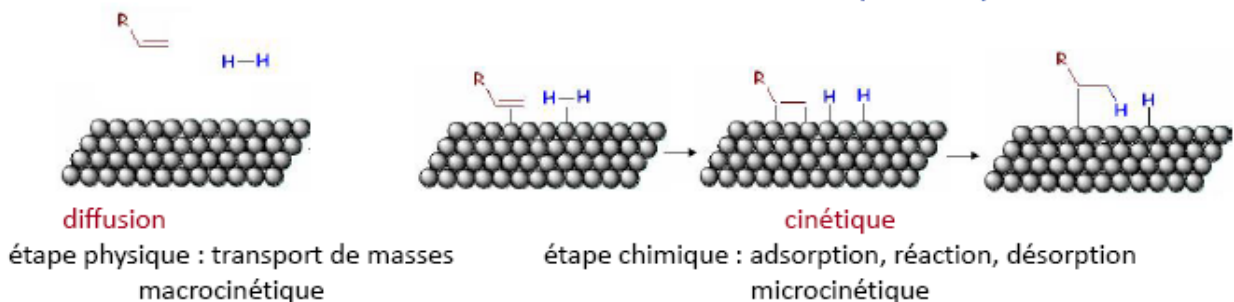
4. Etapes réactionnelles de la catalyse hétérogène

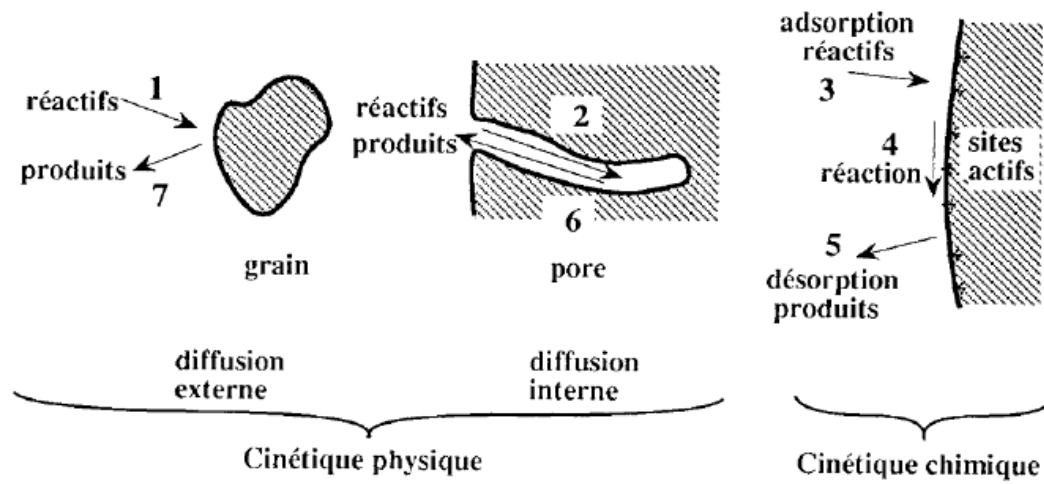
Hydrogénation sur nickel



(diffusion)
adsorption physique des réactifs sur Ni **adsorption chimique** (activation) **addition** (hydrogénation) **désorption** (+ diffusion)

vitesse effective et ordre réactionnels déterminés par l'étape limitante

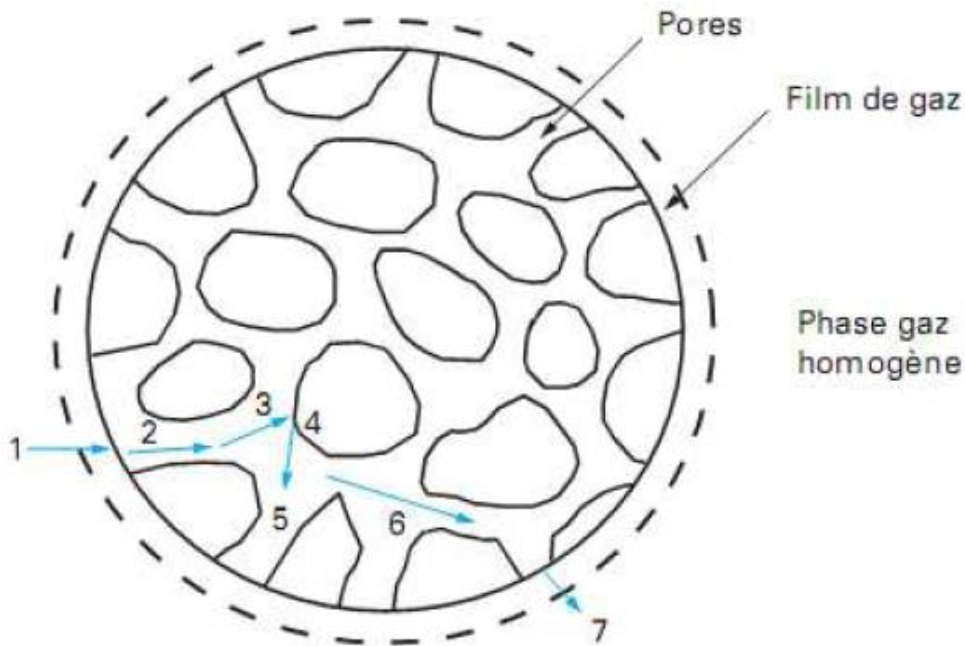




Vitesse Globale de la R_x = Vitesse de l'Etape la plus lente (déterminante)

_ Régime Physique: Déterminée par les Phénomènes de Transport (1 - 2 - 6 - 7)

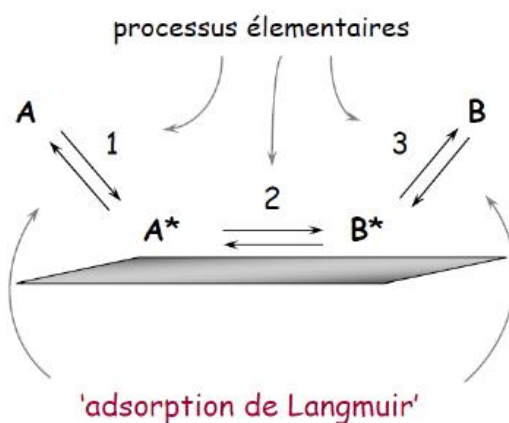
_ Régime Chimique: Déterminée par l'Acte Catalytique (3 - 4 - 5)



1. Diffusion de A à travers la couche gazeuse qui stagne autour d'un grain (diffusion externe).
2. Diffusion de A dans les pores du grain (diffusion interne).
3. Chimisorption de A sur les sites actifs.
4. Transformation de l'espèce chimisorbée (réaction superficielle).
5. Désorption de B des sites actifs.
6. Diffusion dans les pores de B jusqu'à la frontière du grain (diffusion interne).
7. Diffusion externe de B à travers la couche gazeuse qui entoure le grain.

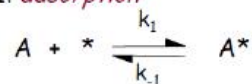
Processus élémentaires

! Contrôle cinétique

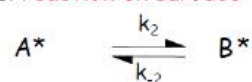


* site catalytique vacant

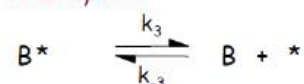
1. *adsorption*



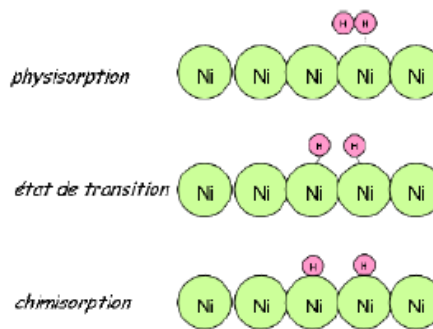
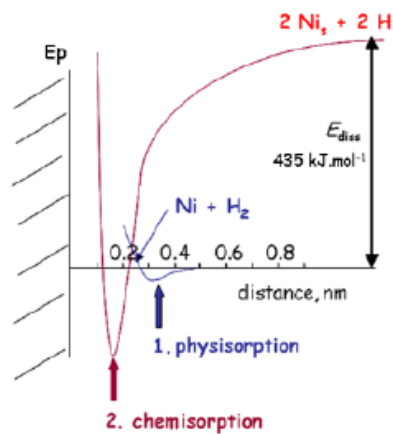
2. *réaction en surface*



3. *désorption*

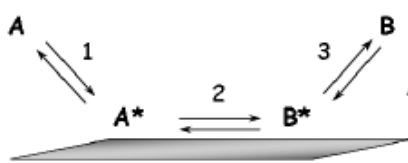


Aspects énergétiques

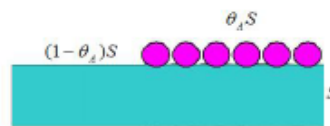


5. Cinétique de la catalyse hétérogène

5.1. Vitesses d'adsorption et de désorption



A l'équilibre, $v_{\text{adsorption}} = v_{\text{désorption}} \Rightarrow \bar{k}_A p_A (1 - \theta_A) S = \bar{k}_A \theta_A S$



$$\theta_A = \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A}$$

1 - adsorption : $v_1 = v_{+1} - v_{-1} = k_1 p_A S \theta_* - k_{-1} S \theta_A$

3 - désorption : $v_3 = v_{+3} - v_{-3} = k_3 S \theta_B - k_{-3} p_B S \theta_*$

$$k_i = k_{i,0} e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

E_a et E_d : énergies d'activation pour l'adsorption et la désorption

$$b_i = \frac{k_i}{k_{-i}} = \frac{k_{i,0}}{k_{-i,0}} e^{-\frac{\Delta H_a}{RT}}$$

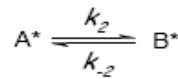
$$k_{-i} = k_{-i,0} e^{-\frac{E_d}{RT}}$$

sites actifs ont même énergie : $-\Delta H_a = E_d - E_a$ (Langmuir)

5.2. Vitesse de réaction à la surface

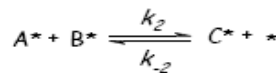
2 – réaction chimique à la surface :

réaction monomoléculaire



$$v_2 = v_{+2} - v_{-2} = k_2 S \theta_A - k_{-2} S \theta_B$$

réaction bimoléculaire

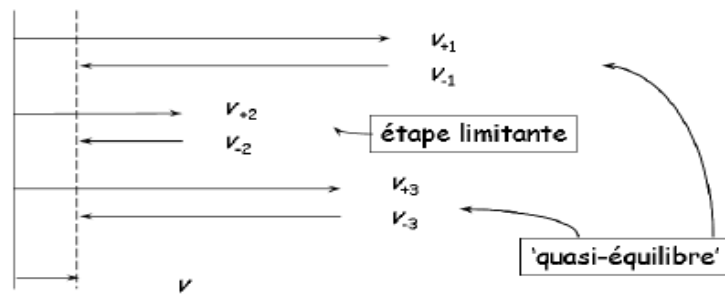


$$v_2 = k_2 S \theta_A \theta_B - k_{-2} S \theta_C (1 - \sum \theta_i)$$

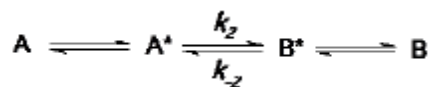
A l'état stationnaire : $v = v_1 = v_2 = v_3$

En général, la réaction à la surface (2) est limitante

$$v = v_{+2} - v_{-2}$$



5.3. Gaz-solide : réaction monomoléculaire



Mécanisme Langmuir-Hinshelwood (1921)

réaction de A* uniforme sur la surface

produit B* faiblement lié, désorbe rapidement

Étape limitante : réaction de surface

Vitesse de réaction de A pour une masse m de catalyseur :

$$V = \frac{V_m}{m_{cat}} = - \frac{dp_A}{dt} = k \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A}$$

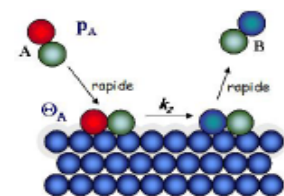
[pression/(temps.masse catalyseur)]

k : cte vitesse de la réaction catalytique

k_2 : cte vitesse de réaction à la surface du catalyseur

b_A : coefficient d'adsorption du gaz A à $T_{réaction}$

S : surface réelle du catalyseur accessible à A



Cas limites

Cas limites

$$V = \frac{V_m}{m} = k \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A}$$

2^{ème} cas : gaz fortement adsorbé

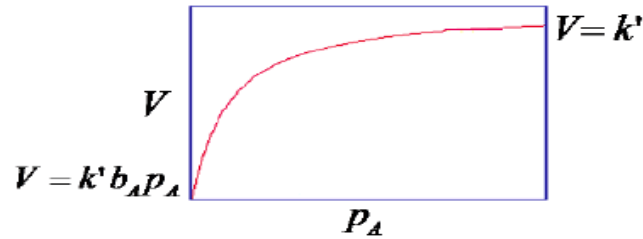
$$\Rightarrow \theta_A = 1$$

$$V = k'$$

réaction d'ordre 0

vitesse ne dépend pas de [A]

$$k_{app} = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}$$



1^{er} cas : gaz faiblement adsorbé = $P_A \ll P_{0A}$

$$b_A P_A \ll 1 \Rightarrow \theta_A = b_A P_A$$

$$V = k b_A P_A \quad \text{réaction d'ordre 1}$$

$$k_{app} = k_0 b_0 e^{-\frac{(E_a + \Delta H_A)}{RT}}$$

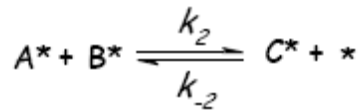
3^{ème} cas : gaz modérément adsorbé

Freundlich

$$V = k p_A^n$$

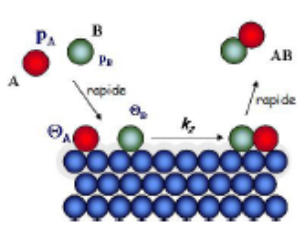
réaction d'ordre n

5.4. Gaz-solide : réaction bi-moléculaire : Langmuir Hinshelwood



1ère possibilité :

les deux gaz sont adsorbés, la vitesse est proportionnelle à chacune des portions de surface recouvertes par les gaz A et B (Langmuir-Hinshelwood)

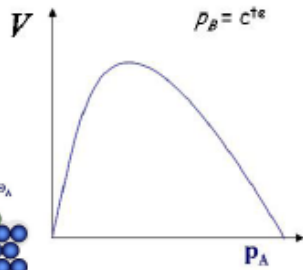
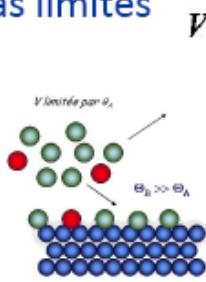


Adsorption compétitive

$$V = \frac{V_m}{m_{cat}} = k \frac{b_A p_A b_B p_B}{(b_A p_A + b_B p_B)^2}$$

gaz A et B fortement adsorbés $\Rightarrow \theta_A + \theta_B = 1$

Cas limites



gaz A + fortement adsorbé que B

$$b_B p_B \ll b_A p_A$$

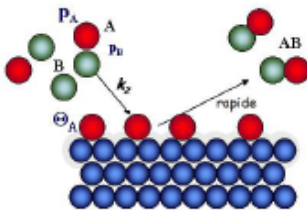
$$V = k \frac{b_A p_A b_B p_B}{(1 + b_A p_A)^2}$$

et si $b_A p_A \gg 1$

$$V = k \frac{b_B p_B}{b_A p_A} \text{ ordre -1 en A} \Rightarrow V \rightarrow 0$$

2ème possibilité :

un seul gaz adsorbé, la réaction a lieu au contact de la molécule A chimisorbée et d'une molécule B gazeuse non adsorbée (Eley-Rideal)



Adsorption non compétitive

$$V = \frac{V_m}{m_{cat}} = - \frac{dp_A}{dt} = k \theta_A p_B = k \frac{b_A p_A p_B}{1 + b_A p_A}$$

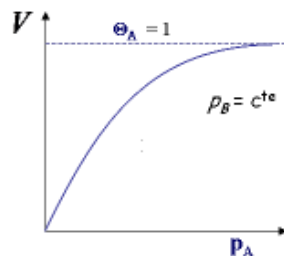
Cas limites

gaz A faiblement adsorbé

$$b_A p_A \ll 1 \Rightarrow \theta_A = b_A p_A$$

$$V = k b_A p_A p_B = k' p_A p_B$$

ordre 2



gaz A fortement adsorbé

$$\Rightarrow \theta_A = 1$$

$$V = k p_B$$

ordre 0 en A

ordre 1 en B

TRAVAUX DIRIGES

Exercice N°1:

L'angle de contact de l'eau sur le paraffine (solide) est égale à 105° .

- 1) Calcule le travail d'adhésion et le coefficient d'étalement.

On donne: $\gamma_{\text{H}_2\text{O}, 20^\circ\text{C}} = 72,85 \text{ mN/m}$

Exercice N°2:

A température ambiante le travail d'adhésion entre l'eau et le graphite est égale à $76,99 \text{ erg/cm}^2$, en néglige l'action de la phase vapeur.

- 1) Calculer l'angle de contact θ .
- 2) Déterminer le coefficient d'étalement, que peut-on déduire.

On constitué un tube capillaire en graphite de rayon $0,02 \text{ mm}$. Celui-ci est plongé dans l'eau.

- 3) Déterminer la hauteur du liquide qui s'élève dans le tube capillaire.

On donne: $\gamma_{\text{H}_2\text{O}, 25^\circ\text{C}} = 71,99 \text{ dyn/cm}$

Exercice N°3:

Le volume d'azote adsorbé par gramme de charbon actif à 0°C évolue de manière suivante en fonction de la pression partielle de l'azote.

V_{ads} (cm ³)	2,45	4,41	5,52	7,13	8,22
P (torre)	112	217	289	396	478

Montré que ces résultats vérifient l'équation de Langmuir et en déduire les constantes correspondantes (b et V_m).

Exercice N°4:

Une étude de l'adsorption des vapeurs de butane sur 6,60 g de TiO₂ (dioxyde de titane) donne les résultats suivants.

V_{ads} (cm ³)/ 0°C et atm	2,94	3,82	4,85	5,89	8,07
P (mmHg)	53	85	113,7	200	328

- 1) Calculer la quantité du butane en cm³ pour couvrir le solide d'une couche mono-moléculaire.
- 2) Calculer la surface de TiO₂ (solide).

La tension de vapeur saturante du butane (liquide) à 20°C et à 1 atm est de $p_0 = 770$ mmHg à 0°C et à 1 atm, les molécules du butane occupent une surface $a_m = 31,2 \text{ \AA}^2$

Exercice N°5:

Quantité adsorbée de N ₂ V/V _m	0,4	0,8	1,2
P(90K) / P(77K)	14,3	17,4	7,8

- 1) Calculer l'enthalpie d'adsorption pour chaque taux de recouvrement
- 2) Que peut-on conclure?

Références Bibliographiques

- [1] Wilhelm Gemoll: *Griechisch-Deutsches Schul- und Handwörterbuch*, Munich / Vienne, 1965.
- [2] Schuffenecker L., Scacchi G., Proust B. Foucaut J.-F., Martel L. et Bouchy M. (1991), *Thermodynamique et cinétique chimiques*, Éd. Tec & doc, coll. « info chimie », p. 351.
- [3] Laidler Keith J. et Meiser John H., *Physical Chemistry* (Benjamin/Cummings 1982), p. 424.
- [4] Benoît Join, sur *La Recherche*, 1^{er} janvier 2007 (consulté le 25 octobre 2013).
- [5] J. R. Partington (en) (1989), *A Short History of Chemistry*, Éd. Dover, p. 196, 213.
- [6] *surphysique-et-matiere.com* (consulté le 21 février 2021).
- [7] Schuffenecker L., Scacchi G., Proust B. Foucaut J.-F., Martel L. et Bouchy M. (1991), *Thermodynamique et cinétique chimiques*, Éd. Tec & doc, coll. « info chimie » p. 354.
- [8] Schuffenecker L., Scacchi G., Proust B. Foucaut J.-F., Martel L. et Bouchy M. (1991), *Thermodynamique et cinétique chimiques*, Éd. Tec & doc, coll. « info chimie » p. 356.
- [9] Emőke Sikora, Adrienn Kiss, Zsuzsa H. Göndör et Péter Pekker, « Fine-tuning the catalytic activity by applying nitrogen-doped carbon nanotubes as catalyst supports for the hydrogenation of olefins », *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 14 (2019).
- [10] Feras Alshehri, Clement Feral, Kathleen Kirkwood et S. David Jackson, « Low temperature hydrogenation and hydrodeoxygenation of oxygen-substituted aromatics over Rh/silica: part 1: phenol, anisole and 4-methoxyphenol », *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, vol. 128, n° 1, (2019), p. 23–40.
- [11] Dan Chen, Jing Shi, Yanbin Yao et Shiwen Wang, « Enhanced catalytic activity towards formaldehyde oxidation over Ag catalysts supported on carbon nanotubes », *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, vol. 127, n° 1, (2019), p. 315–329.
- [12] Mikhail V. Parfenov et Larisa V. Pirutko, « Oxidation of ethylene to acetaldehyde by N₂O on Na-modified FeZSM-5 zeolite », *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, vol. 127, n° 2, (2019), p. 1025–1038.

- [13] « Surface chemistry of phase-pure M1 Mo V Te Nb oxide during operation in selective oxidation of propane to acrylic acid », *J. Catal.*, vol. 285, (2012), p. 48-60.
- [14] « The reaction network in propane oxidation over phase-pure MoVTeNb M1 oxide catalysts », *J. Catal.*, (2014), p. 369-385.
- [15] « Multifunctionality of Crystalline MoV(Te Nb) M1 Oxide Catalysts in Selective Oxidation of Propane and Benzyl Alcohol », *ACS Catal.*, vol. 3, n° 6, (2013), p. 1103-1113.
- [16] R. Barbe et J.-F. Le Maréchal (2007), *La chimie expérimentale*, t. 2, Dunod, Sciences sup, p. 39.