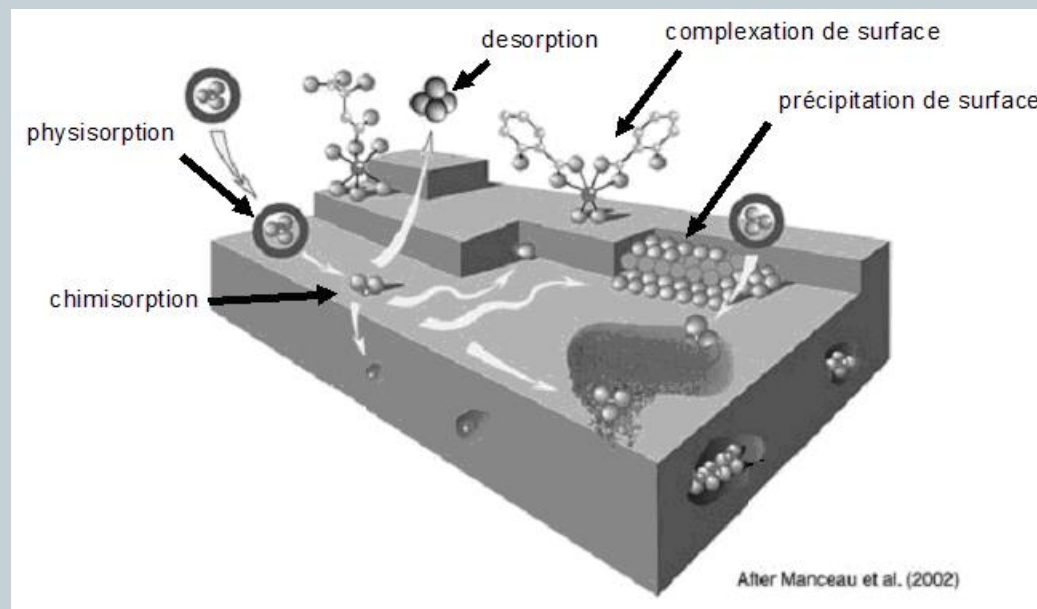


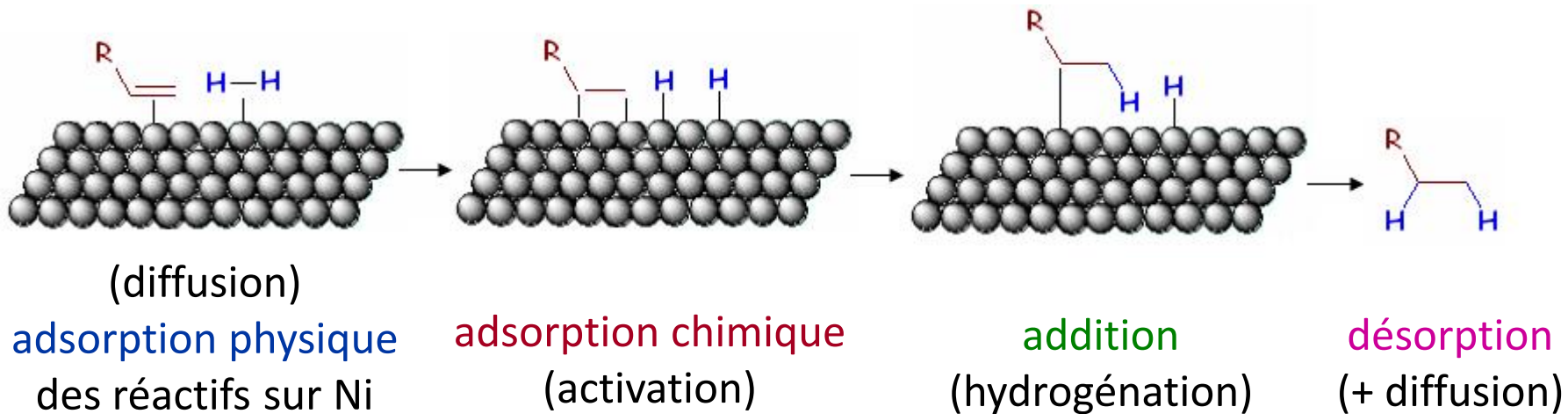
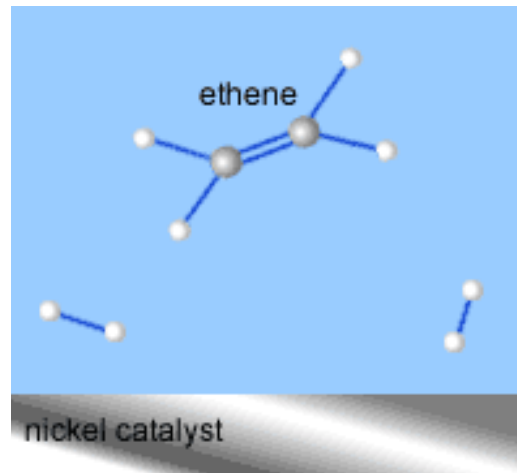
# 4 – Catalyse hétérogène: adsorption, cinétique, mécanismes



# 1 - Etapes réactionnelles de la catalyse hétérogène



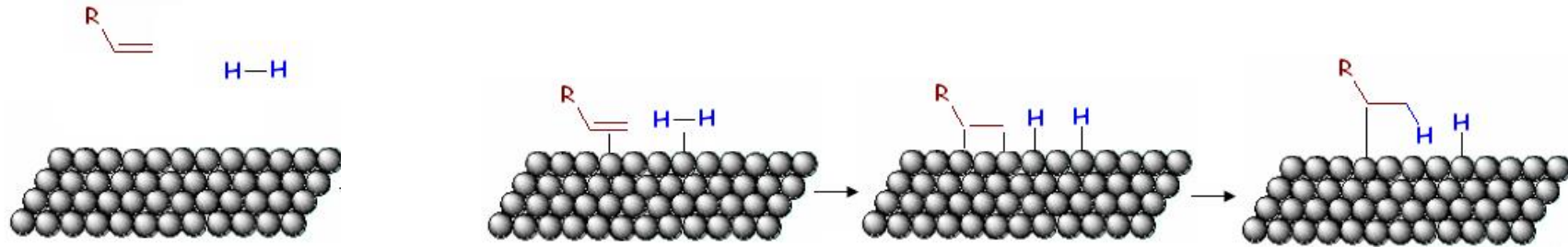
## hydrogénation sur nickel



# Macrocinétique vs microcinétique

4-1

vitesse effective et ordre réactionnels déterminés par l'étape limitante



diffusion

étape physique : transport de masses  
macrocinétique

cinétique

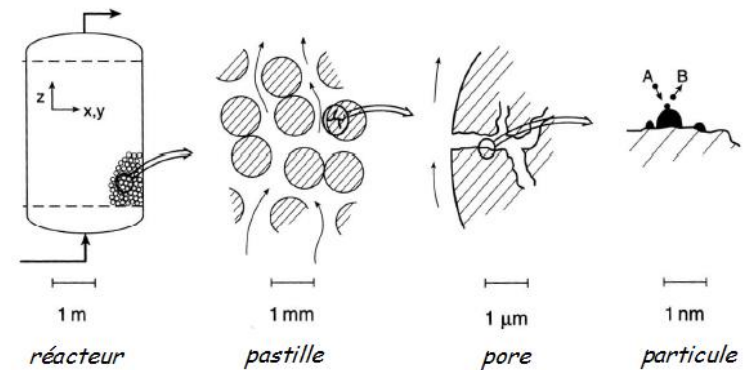
étape chimique : adsorption, réaction, désorption  
microcinétique

## Echelles de la diffusion

diffusion = transport de masse  
gradient de concentration.  
spontanée et irréversible

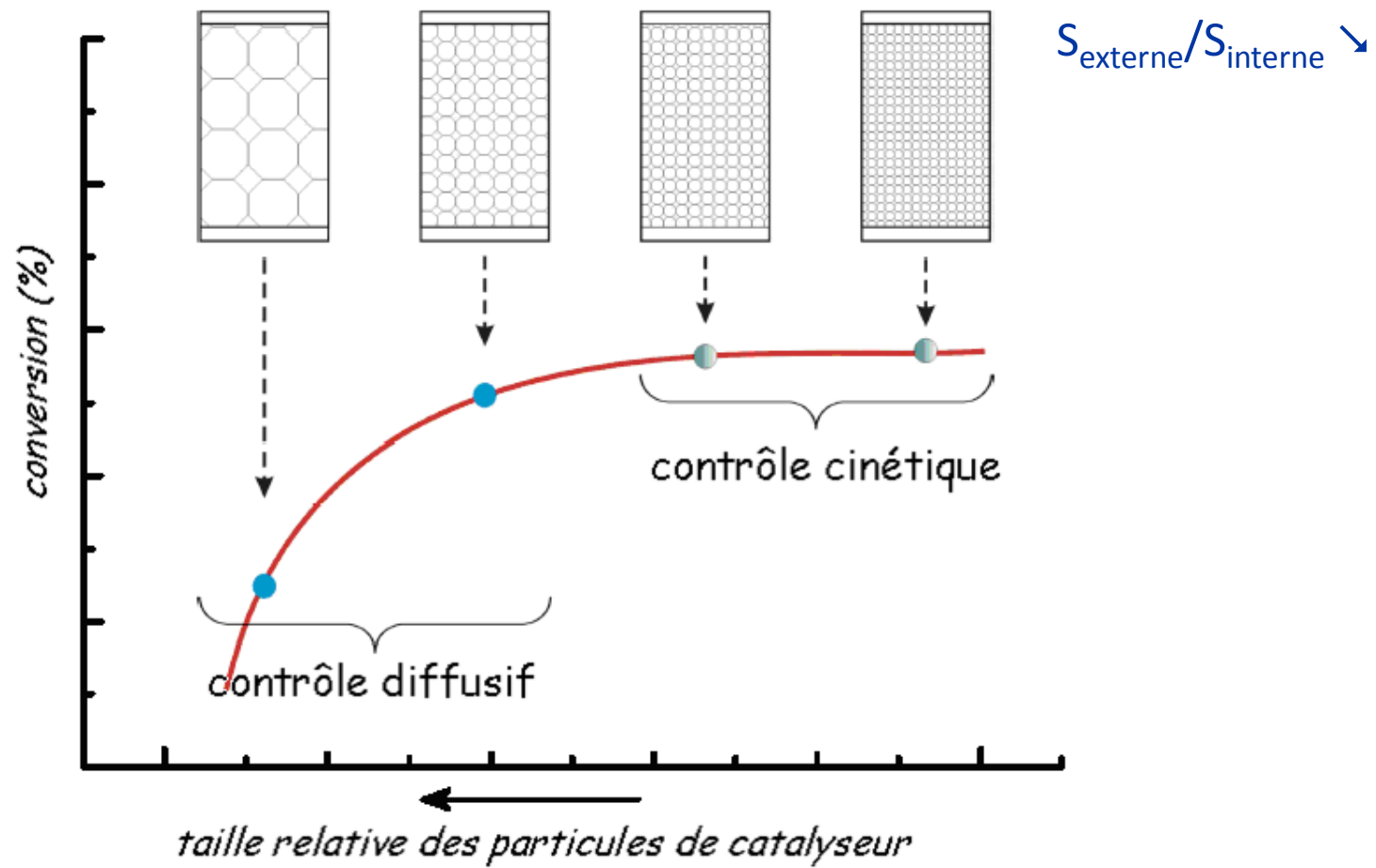
coefficient de diffusion  $D$  de la molécule étudiée

$D \nearrow T \nearrow d_{\text{matériau}} \searrow$



# Macrocinétique vs microcinétique

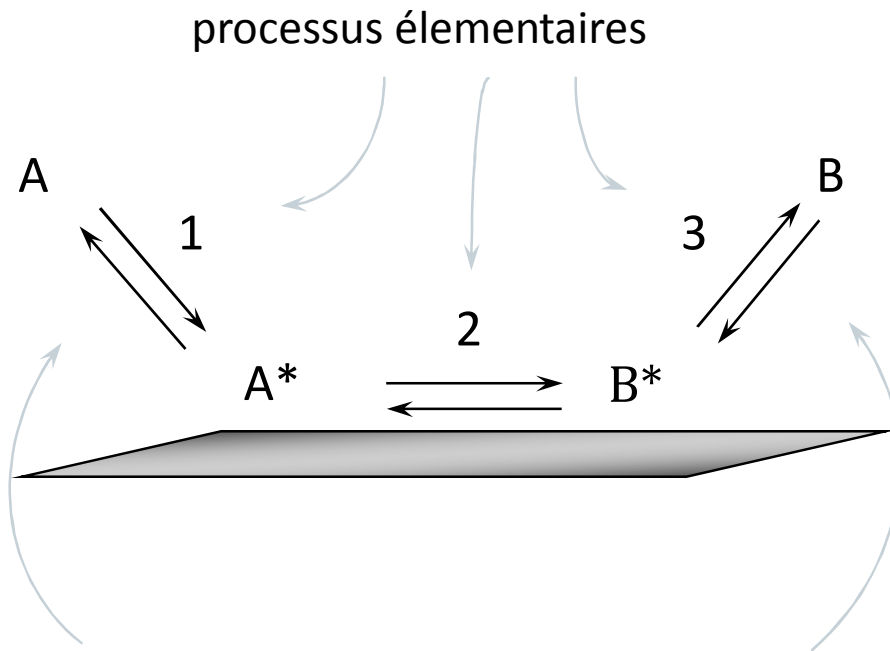
4-1



# Processus élémentaires

4-1

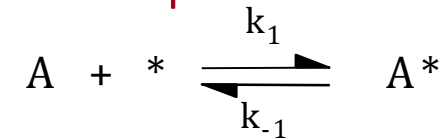
! Contrôle cinétique



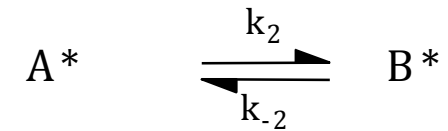
'adsorption de Langmuir'

\* site catalytique vacant

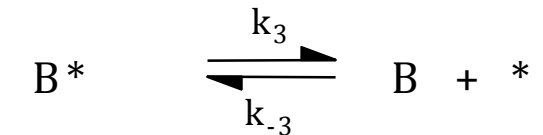
1. adsorption



2. réaction en surface

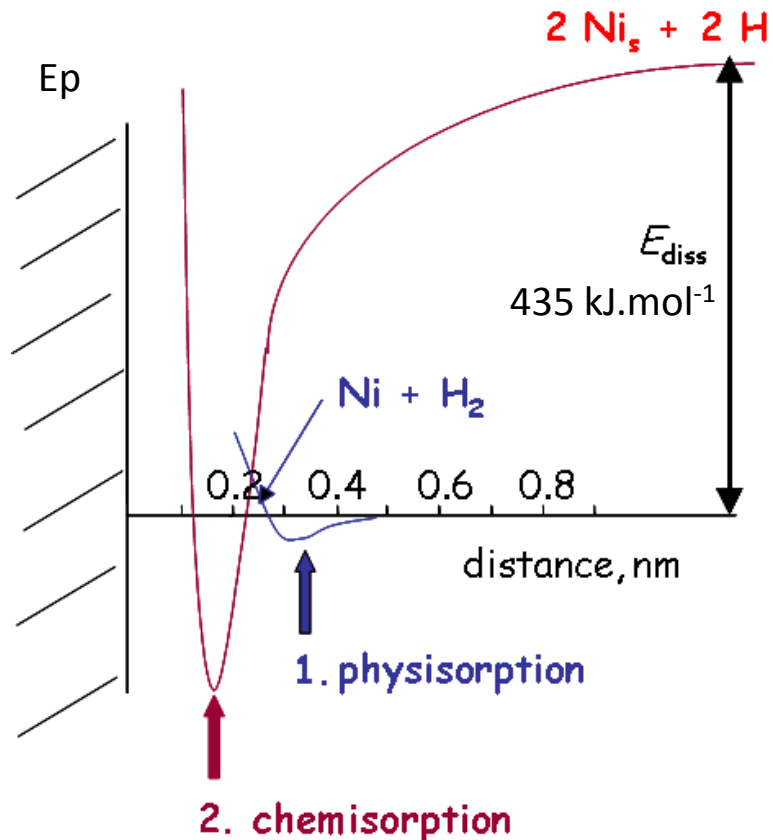


3. désorption

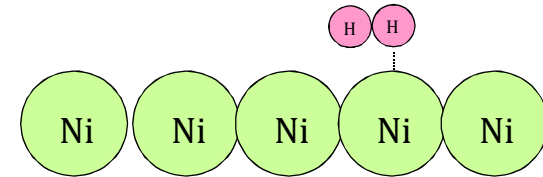


étude cinétique  $\Rightarrow$  ordre réactionnel  $\Rightarrow$  mécanisme

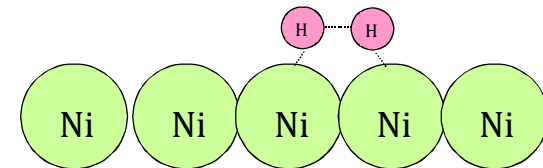
## 2 - Aspects énergétiques : physisorption vs chimisorption



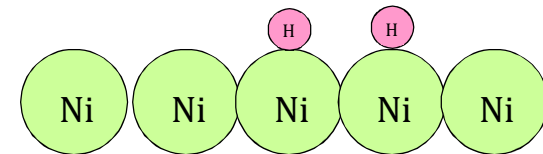
physisorption



état de transition



chimisorption



les deux courbes se croisent (même  $E_p$  en X)  $\Rightarrow$  une transition d'un système à l'autre possible (symétrie !)  
 $\Rightarrow H_2$  se rapproche du solide (physisorption) puis chimisorption dissociative ( $E_a$  13  $\text{kJ.mol}^{-1}$ )

# Aspects énergétiques : physisorption vs chimisorption

4-2

Adsorbant	Molécule sorbée	Physisorption (kJ·mol <sup>-1</sup> )	Chimisorption (kJ·mol <sup>-1</sup> )	T (°C)
Fer	oxygène	17	500	-183
	CO	30	130	-78
ZnO	hydrogène	5	-	-191
			85	200
Cuivre	hydrogène	4	-	-78
		-	90	160-300

40 kJ·mol<sup>-1</sup>

$T_{\text{critique}} = T_{\text{liquéfaction}}$  d'un gaz

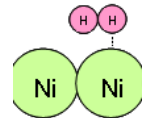
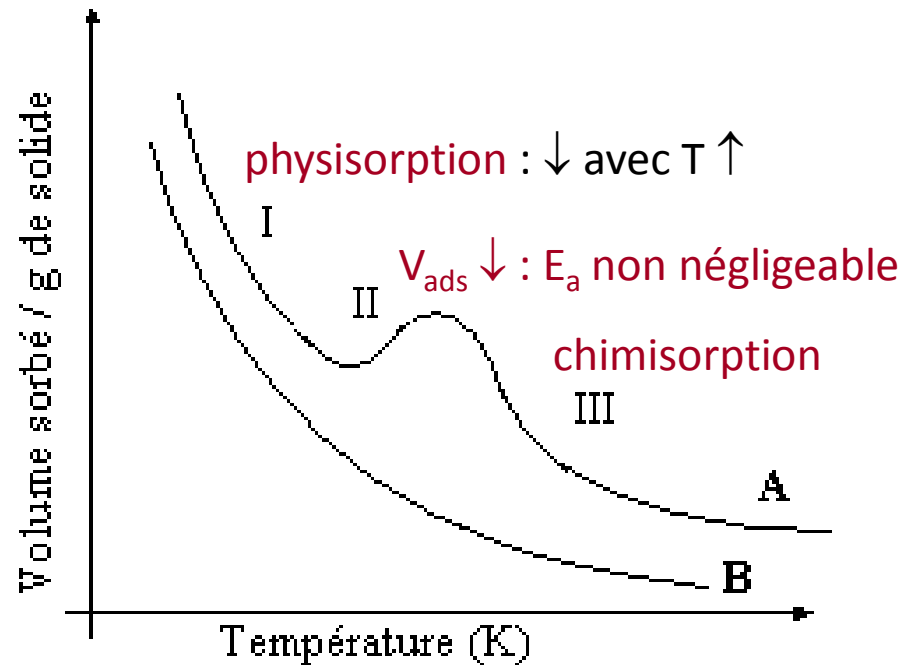
Adsorption de gaz sur 1 g de charbon activé à 15 °C.

Gaz	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	HCl	H <sub>2</sub> S	NH <sub>3</sub>	Cl <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>
V (cm <sup>3</sup> ) TPN	4,7	8,0	9,3	16,2	48	72	99	181	235	330
T critique (°C)	-240	-147	-139	-83	31	51	100	133	144	157

# Aspects énergétiques : physisorption vs chimisorption

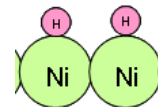
4-2

isobare d'adsorption de  $H_2$  sur Ni ( $P=cte$ )  
= variation du degré d'absorption en fonction de T



**Physisorption :**

- interactions faibles (VdW)
- $T < T_{\text{critique}}$
- $\Delta H < 40 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- adsorption multicouches
- $E_a$  faible  $\Rightarrow$  rapide
- $E_{\text{état}}$  adsorbat non modifiée
- réversible



**Chimisorption :**

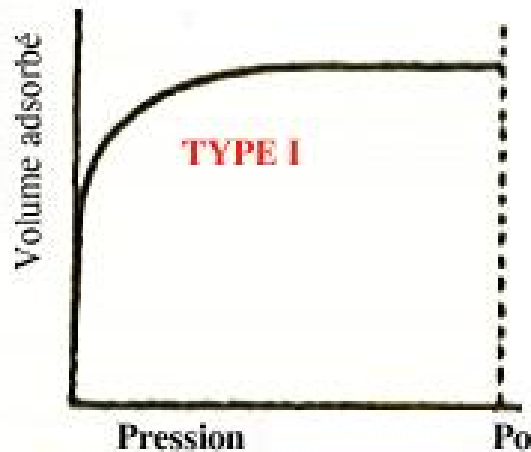
- interactions fortes (liaisons chimiques)
- T élevées
- $40 \text{ kJ.mol}^{-1} < \Delta H < 800 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- adsorption monocouche
- $E_a$  élevée  $\Rightarrow$  lente
- densité éique  $\uparrow$  à l'interface G-S
- réversible à haute T seulement



## 3 - Adsorption : isothermes d'adsorption



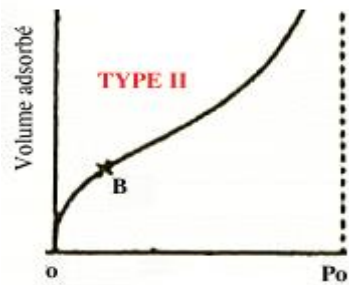
**Isothermes d'adsorption** : un équilibre s'établit entre la pression du gaz et la quantité de gaz adsorbé par unité de masse de solide



### Type I : Isotherme de Langmuir

correspond au recouvrement du solide par une seule couche de gaz physisorbé : elle présente une asymptote horizontale pour  $V=V_m$

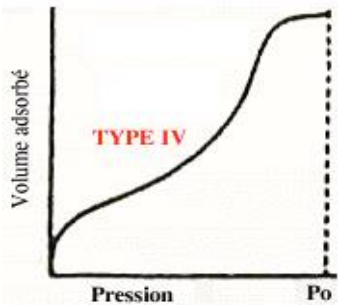
caractéristique des solides non poreux ou ayant des pores de très petits (**multiporeux**) dans lesquels les molécules de gaz ne peuvent pas pénétrer



### Type II :

solide complètement recouvert d'un film monomoléculaire (point B)  
puis plusieurs couches de molécules gazeuses (physisorption)

Solides **macroporeux**

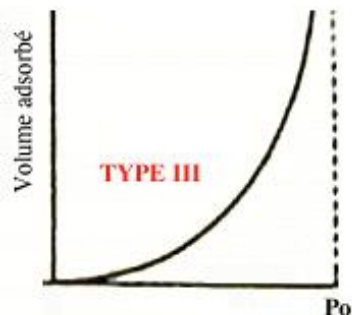


### Type IV :

suit d'abord une courbe de type II puis plateau aux pressions élevées, =  
remplissage des pores puis adsorption à la surface du matériau.

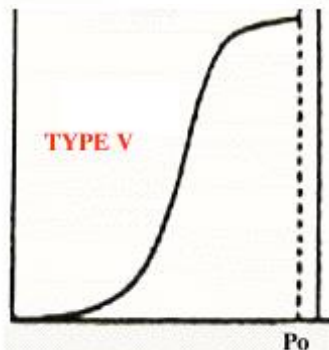
Solides **mésoporeux**.

désorption présente une hystérésis = condensation dans les pores



### Type III :

plusieurs multicouches de molécules gazeuses (partie droite de la  
courbe II), avec une formation de monocouche quasi-inexistante  
forte cohésion entre molécules adsorbées ( $E_{\text{absorption}} \leq E_{\text{liquéfaction}}$ )



### Type V :

courbe de type III (multicouche unique) puis plateau aux pressions  
élevées = remplissage des pores puis adsorption à la surface du  
matériau.

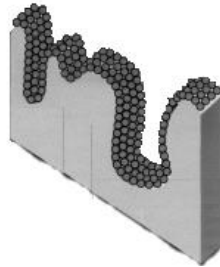
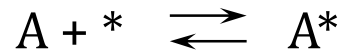
désorption présente une hystérésis due à la condensation dans les  
pores.

# Modèle de Langmuir, monocouche



Nobel chimie  
1932

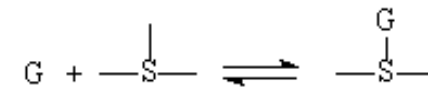
4-3



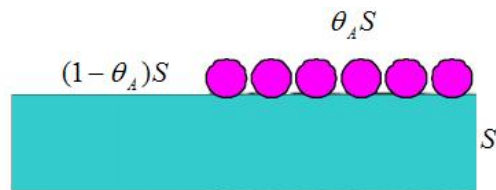
Physisorption :  
adsorption non dissociative

## Hypothèses :

- surface du solide uniforme
- une seule molécule par site (monocouche)
- pas d'interaction entre les molécules adsorbées
- chaleur d'adsorption indépendante du taux de recouvrement  $\theta$  de la surface du solide
- équilibre entre les molécules adsorbées et libres, tel que



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  
 $\theta$  fraction de solide recouvert  
k constantes de vitesse

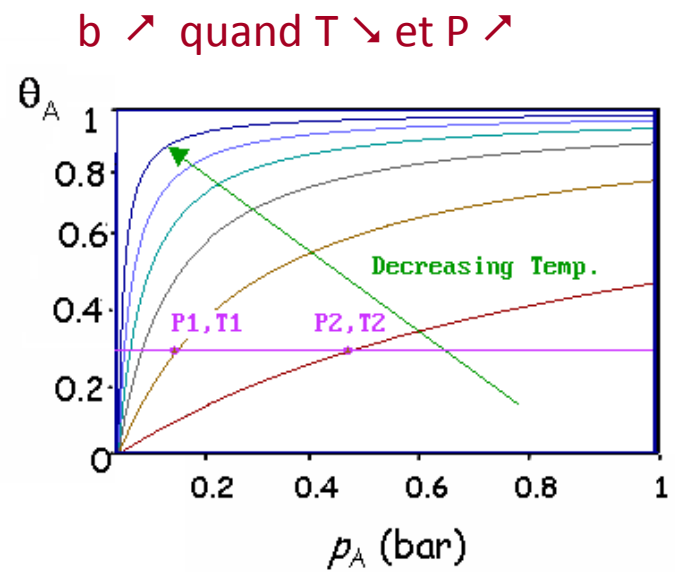
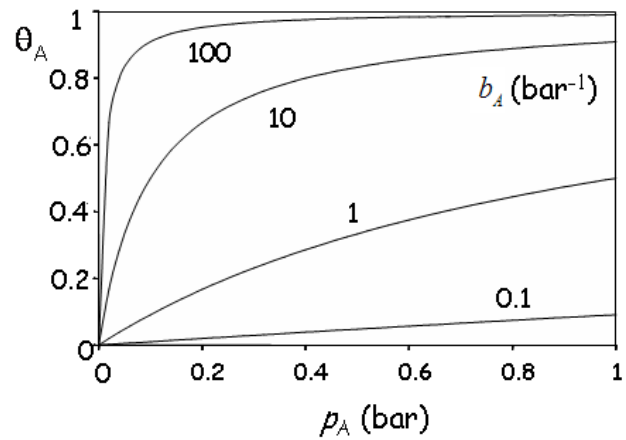
$$V_{ad} = V_m \cdot \theta = V_m \cdot \frac{b p}{1 + b p}$$

coefficient d'adsorption

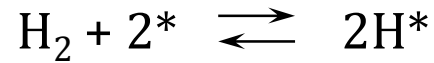
$\theta \rightarrow bp$  à basse pression

$\theta \rightarrow 1$  à haute pression

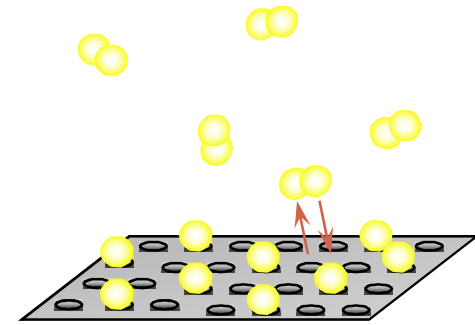
à  $p$  donnée,  $\theta$  est déterminé par la valeur de  $b$



## Chimisorption : adsorption dissociative



$$\theta_{\text{H}} = \frac{\sqrt{b_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2}}}{1 + \sqrt{b_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2}}}$$



A l'équilibre,  $v_{\text{adsorption}} = v_{\text{désorption}} \Rightarrow \vec{k}_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2} (1 - \theta_{\text{H}_2})^2 = \bar{k}_{\text{H}_2} \theta_{\text{H}_2}^2$

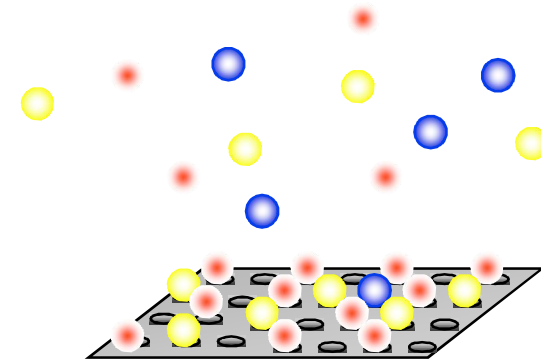
## adsorption compétitive

plusieurs gaz adsorbés simultanément

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

$$\theta_B = \frac{b_B p_B}{1 + b_B p_B + b_A p_A}$$

$$\theta = 1 - (\theta_A + \theta_B)$$



Généralisation pour n'importe quel gaz I :

$$\theta_A = \frac{b_A p_A}{1 + \sum_I b_I p_I}$$

## Exercice : étude de l'adsorption du dihydrogène sur le germanium

L'adsorption du dihydrogène sur un film de germanium est mesurée à différentes températures.

$P$ (mmHg)	0,084	0,219	0,356	0,815	1,000
$V$ (cm <sup>3</sup> , <b>278°C</b> )	0,0226	0,0353	0,0439	0,0629	0,0685

$P$ (mmHg)	0,250	0,599	1,000	1,346	2,250
$V$ (cm <sup>3</sup> , <b>318°C</b> )	0,0214	0,0322	0,0407	0,0465	0,0581

$P$ (mmHg)	0,189	0,250	0,527	1,000	2,250
$V$ (cm <sup>3</sup> , <b>348°C</b> )	0,0131	0,0150	0,0214	0,0288	0,0418

On sait qu'un mélange de dihydrogène et de deutérium au contact de germanium conduit à du HD.

Discuter les représentations par le modèle de Langmuir.

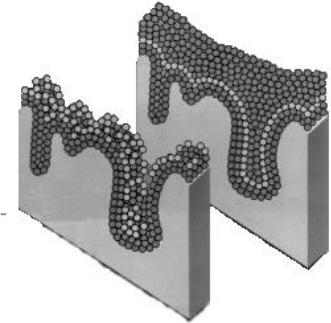
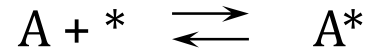
On conclura sur le type d'adsorption.

Calculer le volume maximal adsorbé  $V_m$  (saturation).

Calculez la chaleur d'adsorption.

# Modèle BET, multicouches

B.E.T. : Brunauer, Emmet, Teller

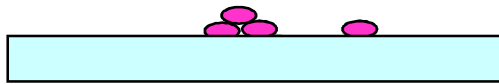


4-3

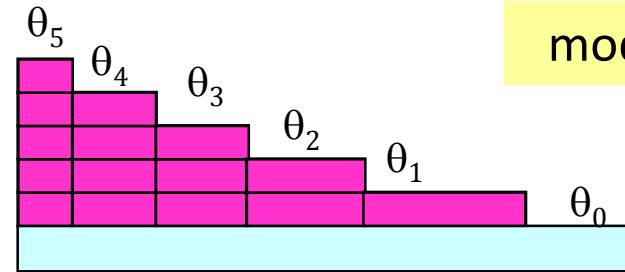
## Hypothèses :

- formation de plusieurs couches
- sur chaque couche, équilibre dynamique entre molécules adsorbées et désorbées  
 $\Rightarrow$  surface constante sur une couche à l'équilibre

réalité



modèle



Pour chaque couche : couche 0  $v_{ads,0} = \bar{k}_1 p \theta_0 = v_{des,0} = \bar{k}_1 \theta_1$

$$\theta_1 = \frac{\bar{k}_1}{\bar{k}_1} p \theta_0 = b_1 p \theta_0$$

modèle de Langmuir

couche 1  $v_{ads,1} = \bar{k}_1 p \theta_0 + \bar{k}_2 \theta_2 = v_{des,1} = \bar{k}_1 \theta_1 + \bar{k}_2 p \theta_1$

$$\theta_2 = \frac{\bar{k}_2}{\bar{k}_2} p \theta_1 = b_2 p \theta_1$$

Couches de molécules adsorbées divisées en :

- première couche avec une chaleur d'adsorption  $\Delta H_{ad,1}$  exothermique ( $< 0$ )
- seconde couche et suivantes identiques (même  $\Delta H_{ad,2} = \Delta H_{cond}$ , liquéfaction,  $< 0$ )

$$\frac{\bar{k}_2}{\bar{k}_2} p = \frac{\bar{k}_3}{\bar{k}_3} p = \dots = \frac{\bar{k}_i}{\bar{k}_i} p = x \Rightarrow \theta_2 = \frac{\bar{k}_2}{\bar{k}_2} p \theta_1 = x \theta_1$$

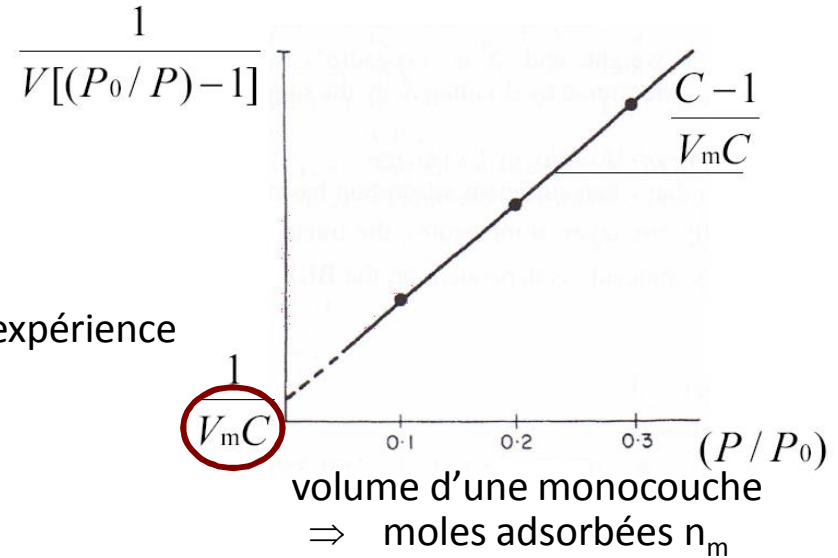
En pratique :

$$\frac{1}{V\left(\frac{P_0}{P}-1\right)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \left(\frac{P}{P_0}\right)$$

P pression du gaz

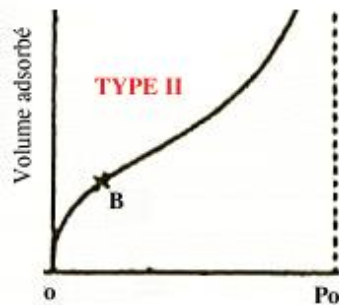
$P_0$  pression de liquéfaction du gaz à la température de l'expérience

$P/P_0$  pression réduite

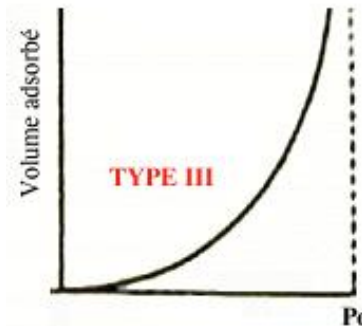


$$C = e^{\frac{\Delta H_{ads} - \Delta H_{cond}}{RT}}$$

$C \gg 1$  : adsorption plus intense  
que liquéfaction ( $|\Delta H_{ads}| > |\Delta H_{cond}|$ )



$C \ll 1$  : liquéfaction plus intense  
que adsorption ( $|\Delta H_{cond}| > |\Delta H_{ads}|$ )



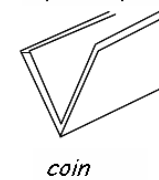
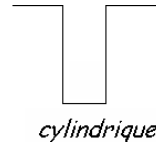
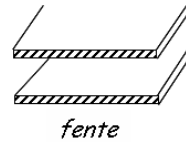


# 4 - Surfaces spécifiques : taille des pores

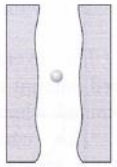


Surface spécifique du catalyseur dépend des pores :

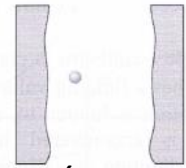
- formes des pores



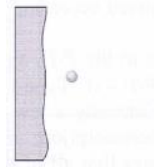
- diamètres des pores :



micropores  
 $d < 2 \text{ nm}$



mésopores  
 $2 < d < 50 \text{ nm}$

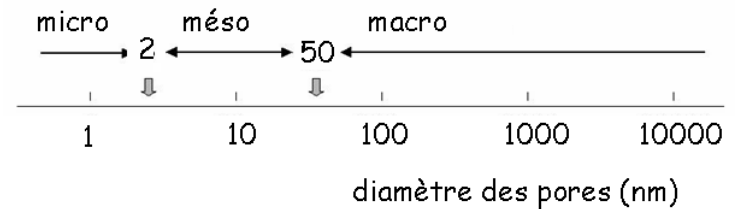


macropores  
 $d > 50 \text{ nm}$

## Techniques de mesures :

picnométrie (porosimétrie) au mercure

condensation capillaire de  $N_2$



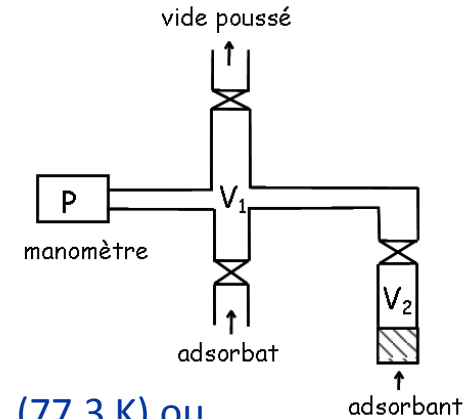
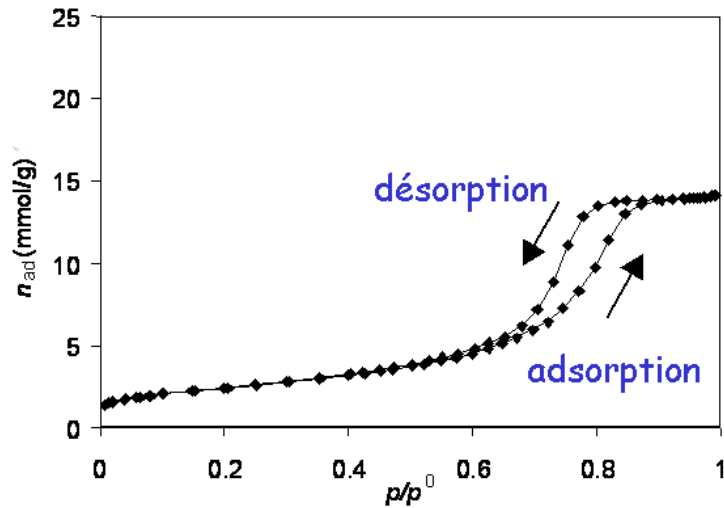
- distribution des pores (même taille ?)

# Condensation capillaire, BET

4-4

## Conditions expérimentales :

- désorption préalable des gaz
- mise en contact avec le gaz à basse T
- mesures de P pour différents volumes de gaz connus
- phénomène réversible : plusieurs cycles



$N_2$  (77.3 K) ou  
Ar, He,  $CH_4$ ,  $CO_2$ , Kr

1 mole de gaz occupe 22,4L

$$PV_m = n_m RT$$

$$S = n_m A_m N_A$$

$$S = \frac{V_m}{22400 \times m} A_m N_A \text{ pour } V_m \text{ en ml}$$

S surface spécifique ( $m^2/g$ )

$A_m$  aire occupée par une molécule de gaz ( $m^2/molécule$ )

$n_m$  capacité d'une monocouche (mol/g)

$N_A$  nombre d'Avogadro

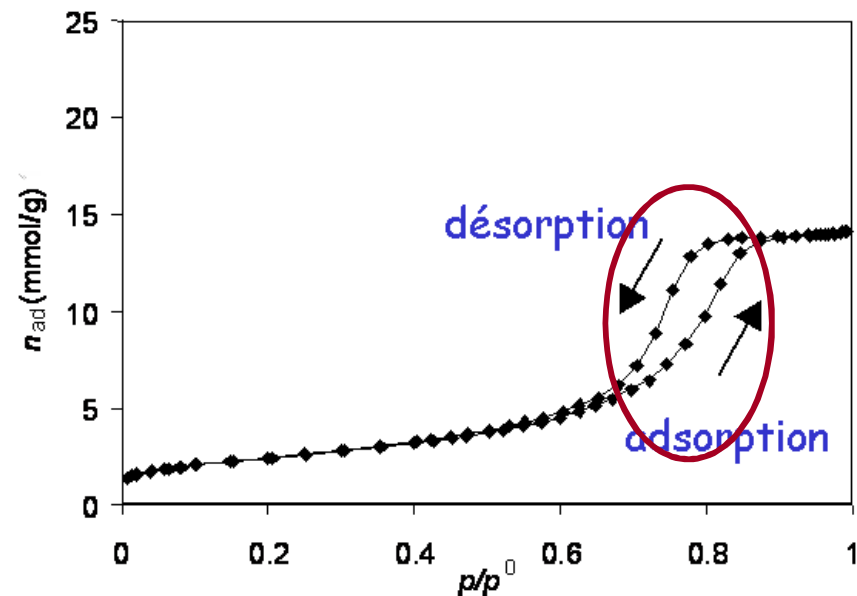
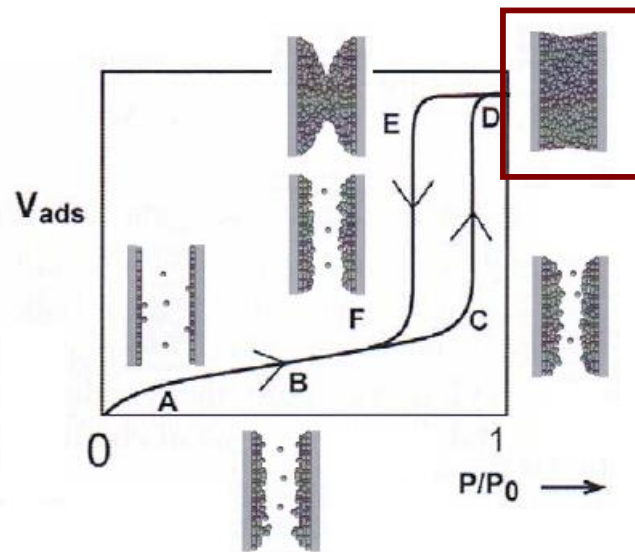
Adsorbate	Boiling Point (K)	$A_m$ ( $nm^2/molecule$ )
$N_2$	77.3	0.162
Ar	87.4	0.142
$CO_2$	194.5	0.17
Kr	120.8	0.152

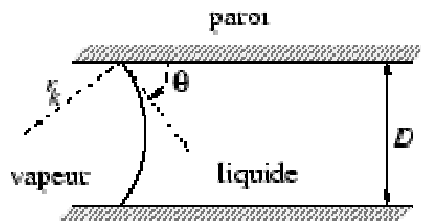
# Hystérésis, loi de Kelvin

4-4

La gamme  $0.05 < p/p_0 < 0.35$  utilisée pour déterminer  $S_{\text{BET}}$ , valable pour types I à V  
 $p/p_0 > 0.3$  : condensation dans les pores (liquéfaction)  $\Rightarrow$  perturbations

**hystérésis** : retard à la vaporisation dans les pores larges (macro) ou moyens (méso) :  
taille pores  $\nearrow \Rightarrow$  épaisseur de couche  $\nearrow$  (existence de liquide)  $\Rightarrow \gamma \nearrow$





Loi de Kelvin :

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{2\gamma V_m}{rRT}$$

P pression du gaz

$P_0$  pression de liquéfaction du gaz à  $T_{exp}$

$P/P_0$  pression réduite

$\gamma$  tension superficielle du liquide

$V_m$  volume molaire du gaz

r rayon du ménisque (interface courbe liquide/gaz)

Déterminer le rayon moyen des pores

volume poreux total,  $V_{10}$

mesuré au delà du point où la boucle d'hystérèse se referme (en général, pour ce point,  $P/P_0 \rightarrow 1$ ).

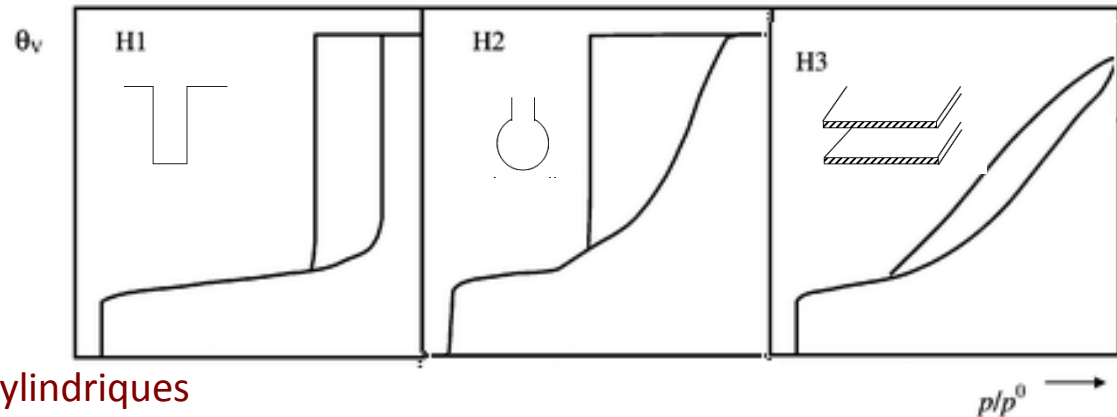
$$V_{10} = \frac{m_{adsorbée}}{\rho_{liquide}} \Rightarrow \bar{r}_p = \frac{2V_{10}}{S_{BET}}$$

pour  $N_2$ , à 77K, rayon max des pores cylindriques

$$V_{cylindre} = \pi r^2 h$$

$$S_{cylindre} = 2\pi r h$$

⇒ information sur la forme des pores



pores cylindriques

pores en encier  
(col étroit)

pores en lamelles  
(argiles)

# Porosimétrie au mercure (mésopores, macropores)

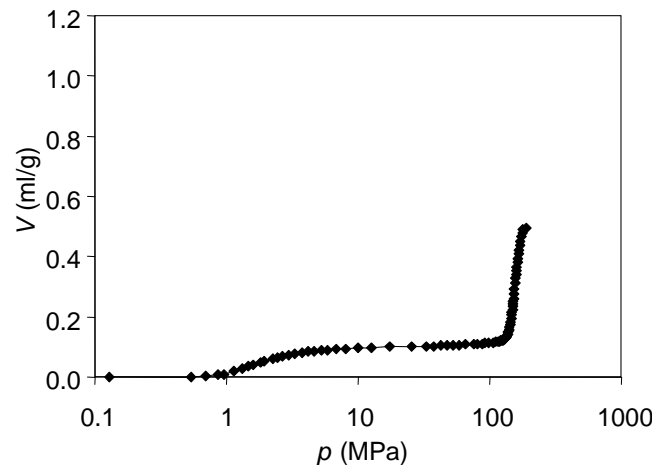
4-4

- Hg ne mouille pas les surfaces ; pression nécessaire pour forcer la pénétration des pores
- méthode utile pour déterminer le volume des pores vs leur taille
- permet de déterminer la distribution des pores

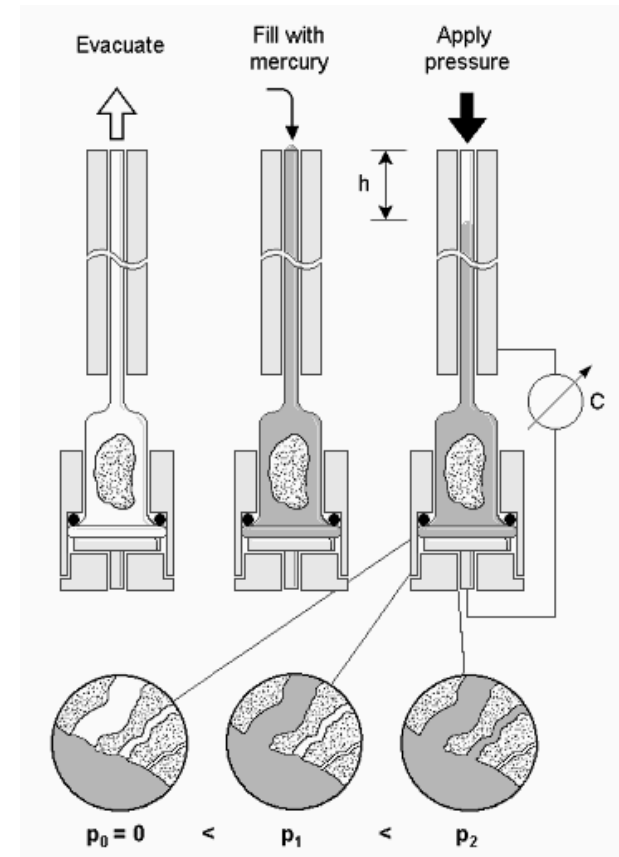
Loi de Jurin : 
$$d = -\frac{4\sigma \cos \theta}{p} = \frac{14708}{p}$$

d diamètre des pores  
 $\sigma$  tension de surface Hg (0.48 N/m)  
 $\theta$  angle de mouillage (140°)  
 p pression

$V_2 - V_1$  (mesurés) entre  $p_2$  et  $p_1$  (appliquées)  
 = remplissage des pores  $d_2 < d < d_1$



Porosimétrie au Hg de l' $\gamma$ -alumine



$r_p$ (nm)	750	75	7.5	2.5
$p_{\text{pénétration}}$ (atm)	10	100	1000	3000

# Validité des mesures

4-4

Adsorbent	$S_{\text{Hg}}$	$S_{\text{BET}}$	$\theta$
	m <sup>2</sup> /g	m <sup>2</sup> /g	deg
Iron Oxide	14.3	13.3	130
Tungsten Oxide	0.11	0.10	130
Anatase	15.1	10.3	130
Hydroxy Apatite	55.2	55.0	130
Carbon Black (Spheron-6)	107.8	110.0	130
0.5 % Ru/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	237.0	229.0	140
0.5 % Pd/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	115.0	112.0	140
TiO <sub>2</sub> Powder	31.0	25.0	140
Sintered Silica Pellets	20.5	5.0	140
Zeolite H-ZSM-5	39.0	375.0	140
Norit Active Carbon R1 Extra	112.0	915.0	140

- Hg ne peut entrer dans les micropores ( $d < 2\text{nm}$ )
- incertitude de l'angle de contact et des valeurs des tensions de surface
- fissuration et déformation des échantillons

## Exercice : étude de l'adsorption du butane sur du $\text{TiO}_2$

L'adsorption du butane sur un échantillon 6,603 g de  $\text{TiO}_2$  à 0 °C donne les valeurs suivantes :

$P$ (mmHg)	56,39	89,47	125,22	156,61	179,30	187,46
$V$ ( $\text{cm}^3$ , TPN)	17,09	20,62	23,74	26,09	27,77	28,30

La grandeur  $P$  est la pression de vapeur du butane en équilibre avec le catalyseur.

La surface de section d'une molécule de butane est estimée à  $0,446 \text{ nm}^2/\text{molécule}$ .

À partir de ces données ( $P_{0(\text{butane})} = 777 \text{ mm de mercure}$ )

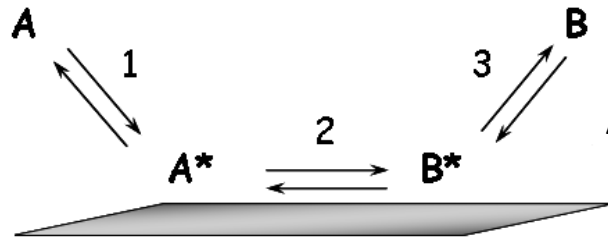
Vérifier que le système obéit à la loi de B.E.T. et évaluer la constante  $C$ . Conclure.

Calculer le volume  $V_m$  de butane nécessaire pour recouvrir une couche monomoléculaire de l'échantillon de  $\text{TiO}_2$ .

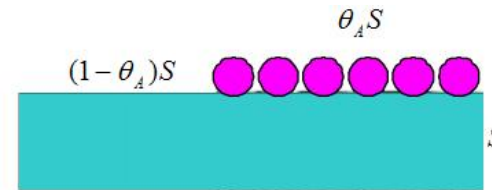
Calculez la surface active de l'échantillon.

# 5 – Cinétique de la catalyse hétérogène

## Vitesses d'adsorption et de désorption



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



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

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

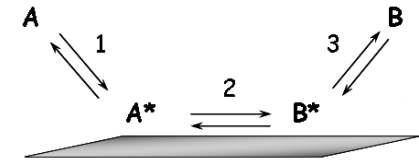
$$b_i = \frac{k_i}{k_{-i}} = \frac{k_{i,0}}{k_{-i,0}} e^{-\frac{\Delta H_a}{RT}}$$

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

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



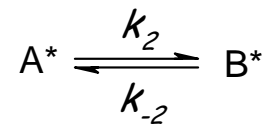
# Vitesse de réaction à la surface



4-5

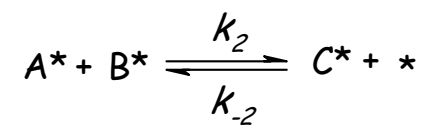
2 – réaction chimique à la surface :

réaction monomoléculaire



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

réaction bimoléculaire

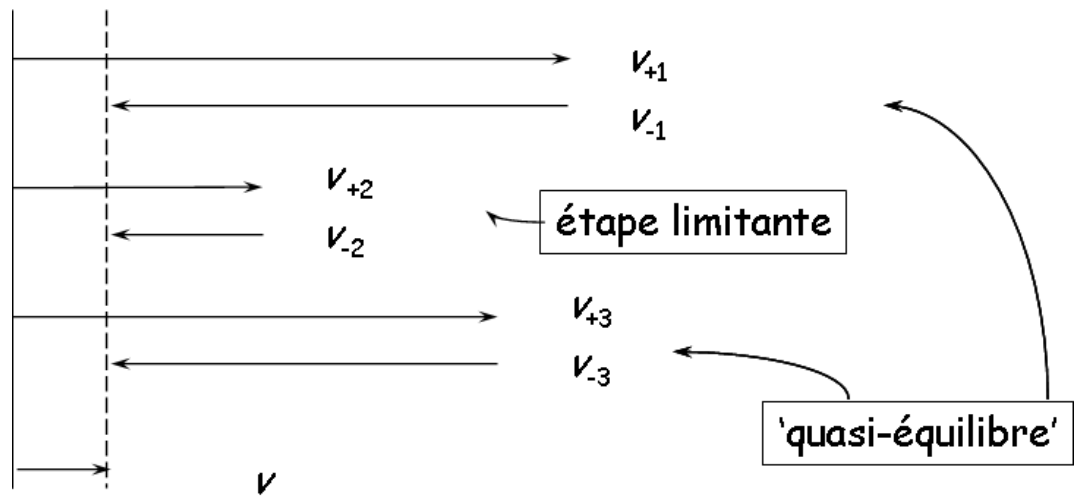


$$v_2 = k_2 S \theta_A \theta_B - k_{-2} S \theta_C (1 - \sum \theta_i)$$

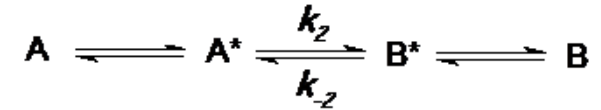
A l'état stationnaire :  $v = v_1 = v_2 = v_3$

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

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



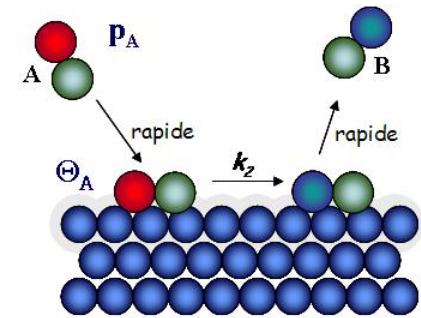
# Gaz-solide : réaction monomoléculaire



4-5

## Mécanisme Langmuir-Hinshelwood (1921)

réaction de A\* uniforme sur la surface  
 produit B\* faiblement lié, désorbe rapidement  
Étape limitante : réaction de surface



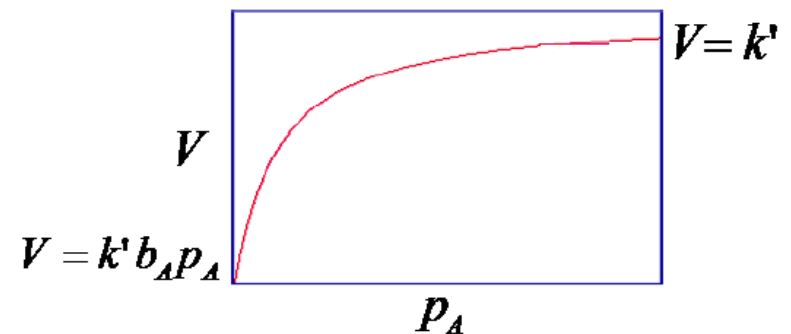
Vitesse de réaction de A pour une masse m de catalyseur :

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

$k_2$  : 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

[pression/(temps.masse catalyseur)]  
 $k$  : cte vitesse de la réaction catalytique

Cas limites



## Cas limites

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

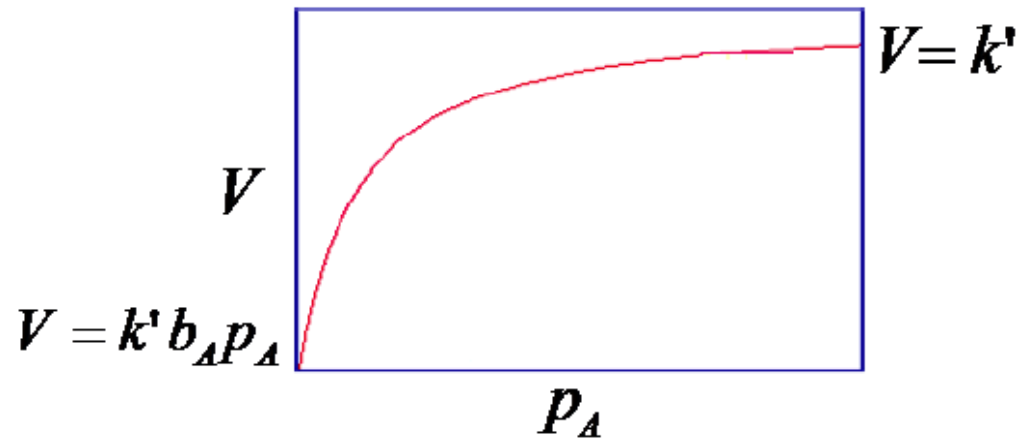
2<sup>ème</sup> cas : gaz fortement adsorbé

$$\Rightarrow \theta_A = 1$$

$$V = k$$

réaction d'ordre 0  
vitesse ne dépend pas de [A]

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



1<sup>er</sup> cas : gaz faiblement adsorbé =  $p_A \ll p_{0A}$

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

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

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

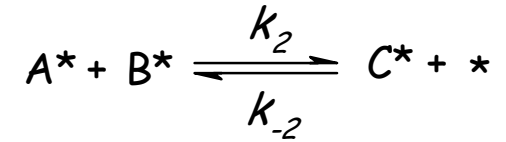
3<sup>ème</sup> cas : gaz modérément adsorbé

Freundlich

$$V = k p_A^n$$

réaction d'ordre  $n$

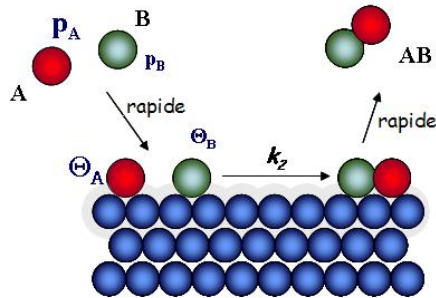
# Gaz-solide : réaction bimoléculaire Langmuir Hinshelwood



4-5

## 1<sup>ère</sup> 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**)

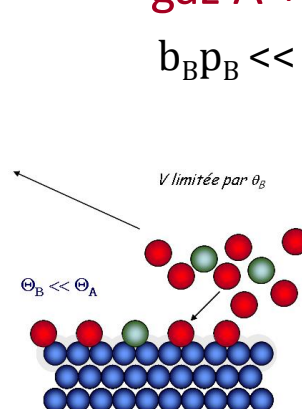
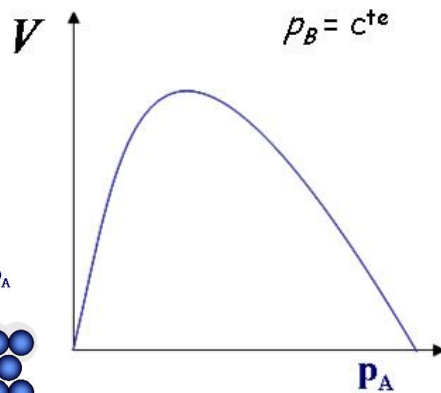
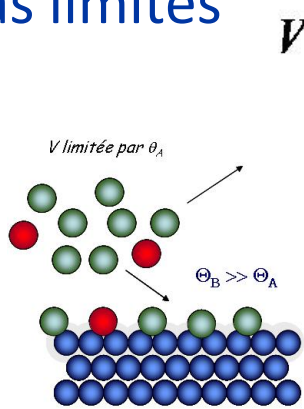


## Adsorption compétitive

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

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  $b_A p_A \gg 1$

$$V = k \frac{b_B p_B}{b_A p_A}$$

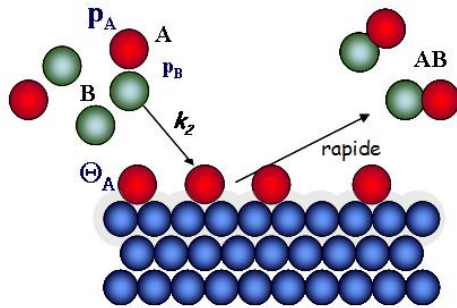
ordre -1 en A  
 $\Rightarrow V \rightarrow 0$

# Gaz-solide : réaction bimoléculaire Eley-Rideal (1943)

4-5

2<sup>ème</sup> 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

$$V = \frac{V_m}{m_{cat}} = -\frac{dp_A}{dt} = k\theta_A p_B = k \frac{b_A p_A p_B}{1 + b_A p_A} \quad \text{[} \frac{V_m}{m_{cat}} \text{ en } \frac{\text{mol}}{\text{kg} \cdot \text{s}} \text{]}$$

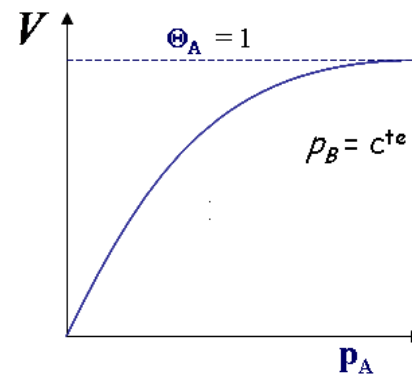
Cas limites

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

$$\Rightarrow \theta_A = 1$$

$$V = k p_B$$

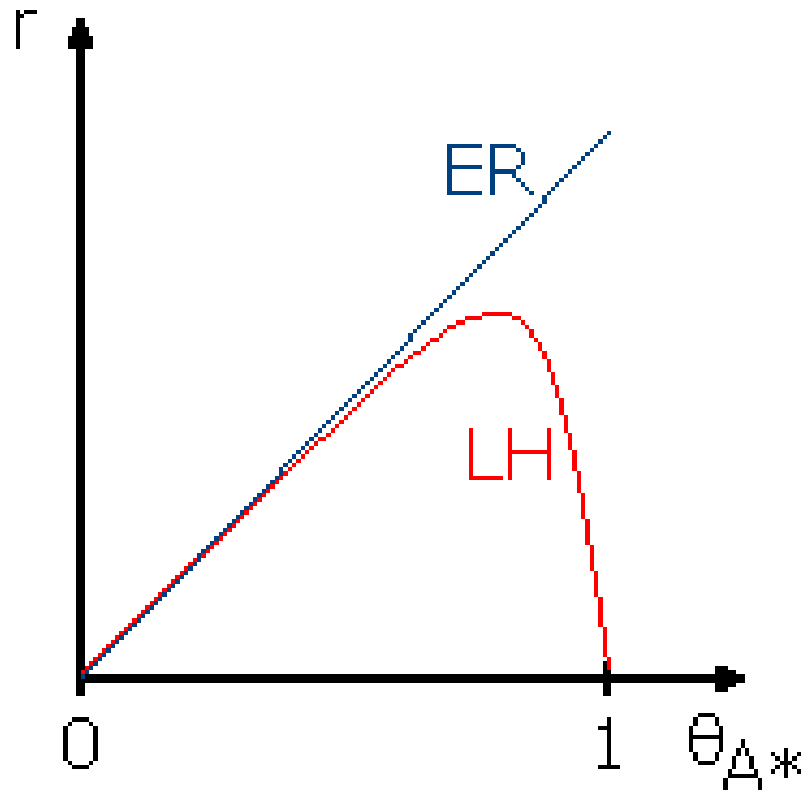
ordre 0 en A

ordre 1 en B

## Langmuir-Hinshelwood vs Eley-Rideal

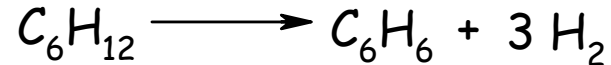
4-5

On pourra distinguer les deux mécanismes quand la fraction recouverte par A,  $\theta_A$ , augmente, donc **aux fortes pressions de A**



Exercice : étude de la déshydrogénation du cyclohexane sur oxyde de chrome

La réaction est effectuée en phase gazeuse, à volume constant et suivie par variation de la pression totale :



A partir d'une série d'expériences effectuées à 350°C sur 0.55g de catalyseur (15% d'oxyde de chrome dispersé sur du charbon actif) pour des pressions initiales  $P_0$  de cyclohexane différentes, on détermine les vitesses initiales  $v_0$  par la méthode des tangentes à l'origine des courbes.

$P_0$ (cmHg)	0,154	0,423	0,538	0,846	1,385	2,538
$10^3.v_0$ (cmHg.s <sup>-1</sup> )	1,25	2,95	3,42	4,67	6,27	8,42

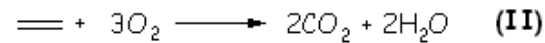
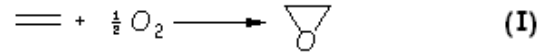
Ecrire l'expression de la vitesse initiale en fonction de la pression initiale.

Calculer les grandeurs accessibles (constante de vitesse, coefficients d'adsorption).

A 427°C, on trouve un coefficient d'adsorption du cyclohexane de 0,380 cmHg<sup>-1</sup>. Déterminer alors la chaleur d'adsorption du cyclohexane sur l'oxyde de chrome. Conclure.

## Exercice : production d'oxyde d'éthylène

On a étudié, à 240°C, la production d'oxyde d'éthylène par action de l'oxygène sur l'éthylène, en présence d'un catalyseur à l'argent supporté. On a constaté, en plus de la réaction principale (I), une réaction parasite



On a mesuré les vitesses initiales de réactions (tableau), où  $P_{\text{C}_2\text{H}_4}$  et  $P_{\text{O}_2}$  sont les pressions d'entrée dans le réacteur (en cmHg) et  $v_1$  et  $v_2$  sont respectivement les vitesses de formation de l'oxyde d'éthylène et du dioxyde de carbone (en  $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot(\text{g cat}^{-1})$ ).

$P_{\text{C}_2\text{H}_4}$	8	20	60	8	20	60	8
$P_{\text{O}_2}$	8	12	20	30	40	60	60
$10^8 \cdot v_1$	0.76	1.14	1.90	2.85	3.80	5.70	5.70
$10^8 \cdot v_2$	1.81	2.49	3.55	4.52	5.23	6.20	6.20

Pour rechercher les formes des équations de vitesse correspondant à chacune des réactions, on envisage les hypothèses suivantes :

- \* les phénomènes de diffusion sont négligeables
- \* les deux espèces sont susceptibles de s'adsorber à la surface du solide, sous forme non dissocié
- \* les réactions en surface sont les étapes limitatives : elles sont d'ordre 1 par rapport à chaque réactif.

Ecrire les différents modèles satisfaisant à ces hypothèses : 1) adsorption compétitive (une seule sorte de site); (2) adsorption sur deux sites différents

A l'aide des résultats expérimentaux, rechercher le(s) modèle(s) convenable(s) pour chaque vitesse. Calculer les grandeurs accessibles (constantes de vitesse et coefficients d'adsorption).

La sélectivité s'exprime par  $S = v_1 / (v_1 + v_2/2)$ . Dans quelles conditions faut-il se placer pour avoir la meilleure sélectivité possible ?