Influence de la symétrie et de la taille de la molécule adsorbée sur le processus d'adsorption des composés éthyléniques sur une zéolithe de topologie MFI

Véronique Bernardet

▶ **To cite this version:**

Véronique Bernardet. Influence de la symétrie et de la taille de la molécule adsorbée sur le processus d'adsorption des composés éthyléniques sur une zéolithe de topologie MFI. Matériaux. Université de Bourgogne, 2005. Français. NNT : . tel-00107051

HAL Id: tel-00107051

https://theses.hal.science/tel-00107051

Submitted on 17 Oct 2006

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

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

Université de Bourgogne
Ecole Doctorale Carnot

U.F.R. Sciences et Techniques

Thèse de Doctorat

Mention **Sciences**
Spécialité **Chimie-Physique**

Influence de la symétrie et de la taille de la molécule adsorbée sur le processus d'adsorption des composés éthyléniques sur une zéolithe de topologie MFI

Véronique BERNARDET

Soutenue le 12 décembre 2005 devant le jury composé de :

J.C. Mutin, Directeur de recherche, Université de Bourgogne	Président
N. Floquet, Chargée de recherche, Université de Aix-Marseille II	Rapporteur
F. Thibault-Starzyk, Chargé de recherche, ENSI de Caen	Rapporteur
G. Bertrand, Professeur, Université de Bourgogne	Examinateur
M. Rotger, Maître de conférences, Université de Bourgogne	Invitée
G. Weber, Chargé de recherche, Université de Bourgogne	Directeur de thèse
O. Bertrand, Professeur, Université de Bourgogne	Co-Directeur de thèse

Le travail exposé dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides de l'Université de Bourgogne (Dijon) au sein de l'équipe Adsorption sur Solides Poreux, dirigée par le Professeur J.P. Bellat.

“On se lasse de tout, excepté de comprendre.”
VIRGILE (selon Servius)

Remerciements

Je tiens à exprimer ma reconnaissance aux membres du jury pour m'avoir fait l'honneur de juger ce travail de thèse et pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail : *Jean-Claude Mutin*, président, *Nicole Floquet* et *Frédéric Thibault-Starzyk*, rapporteurs, *Gilles Bertrand* et *Maud Rotger*, examinateurs.

Je salue mes directeurs de thèse pour m'avoir laissée totalement autonome. Leur soutien irréprochable du début à la fin et leur enthousiasme pour l'encadrement de cette thèse ont été des facteurs très motivants. Ces trois années ont été très instructives !!!

Je remercie Jean-Marc Simon pour avoir complété mon travail expérimental par de nombreuses simulations.

En traversant les couloirs de la fac, avant et pendant la thèse, j'ai rencontré de nombreuses personnes. Je tiens à remercier plus précisément certaines d'entre elles.

Un immense merci à *Sophie*, *Phil*, *Denis* et *Marco* pour leur gentillesse, leur soutien, leur joie de vivre et pour toutes les soirées relaxantes et pleines de bonne humeur que nous avons passées ensemble... Plus particulièrement, je remercie :
- *Sophie* et *Jarod* pour les bons cakes, les caipirhinas quelques fois un peu trop fortes, sans oublier les nombreuses photos qui rendent ces moments inoubliables.
- *Denis* pour ses denisades (qui vont me manquer même si j'ai quelques florentades !!!). Je suis très heureuse d'avoir croisé son chemin. Son soutien et ses conseils m'ont été très utiles.
- *Marco*, pour les soirées passées chez lui et au cinquième qui resteront longtemps dans mon esprit comme des moments où la source du divin liquide de Villars est inépuisable... Un immense merci pour m'avoir invité si souvent pour résoudre ses problèmes ;-).

Merci à toutes les doctorantes de l'équipe, *Valérie, Edith* et *Armelle*, pour leur accueil chaleureux au sein de l'équipe lors de mon DEA, ahh j'allais oublier Mylène ;-). Un merci plus particulier à *Armelle* et *Edith*, les deux inséparables du labo, adorables nonobstant (ça y est, je l'est placé) leurs caractères bien tranchés. Je les remercie pour leurs gentillesses, pour leurs conseils (que je n'ai malheureusement pas toujours suivis, et oui j'ai signé !!!), leurs encouragements, leurs écoutes et nos discussions. Un grand merci à *Fred*, qui a dû me supporter seul durant ma dernière année de thèse. Je tiens à le remercier pour sa bonne

humeur, sa vision positive des choses, ses leçons sur les génériques de dessins animés et le Rap. Je lui souhaite bon courage pour sa dernière année... (Fred, si tu as besoin, tu sais où je suis!!! Je te donnerai mes p'tits trucs pratiques pour les graphs ;-)). Je les remercie pour avoir supporté ma musique!!! (Je leur ferai part de mes futures découvertes autour d'une p'tite fondue!!!)

Une pensée pour les deux physiciens(nes) qui ont partagé leur temps de pause de midi et parfois plus. Ils ont su pimenter nos pauses et me changer les idées lors de la rédaction... Je tiens surtout à remercier *Mélanie* pour sa bonne humeur, pour son soutien quand on était dans le même bateau et pour toutes les infos qu'elle m'a communiquées!!! Les personnes de son équipe te trouvent discrète et silencieuse... Alors là!!!! Non!!! Je ne suis pas d'accord... ;-)

Un clin d'oeil :
- à *JP*, qui malgré les évènements et la distance m'a toujours soutenue... J'ai un grand sourire en pensant à ma première année de thèse, ponctuée d'aller-retour entre Dijon et Charleroi...
- à *Thierry*... pour les moments passés et pour ce qu'il m'a apporté...
- à *Philou*, grâce à qui les enseignements en TP à l'IUT m'ont paru moins longs!!!
- au "linuxien", *Jérôme*, pour m'avoir appris les rudiments de Linux et Latex
- à *Alice, Sandrine, Gwen, Alexis, Samy.*
- aux doctorants de ma promo que moi qui n'ont pas encore fini... *Firmin, Olivier*, *Sylvain* (prépare tes raquettes)... Courage, bientôt la fin...

Une pensée "saudage" pour *Silvinha* qui a apporté beaucoup de gaîté et plein de bonne chose lors de son séjour à Dijon. Je la remercie pour m'avoir fait découvrir le Brésil et ses spécialités. (Te gosto bastante.)

Encore une fois, merci aux powerpuff girls Armelle et Edith, Mojo jojo alias Fred, Mélanie Paterson, Denis et ses denisades, Jarod alias Phil et son rire légendaire, Sophie et ses cakes sans rhum, Clément euhhh non Florent pour leur super diaporama mais surtout pour leur soutien et leur amitié. Moi aussi je vous adore...

Bien sûr, je ne peux continuer sans remercier *ma famille* et *ma belle famille* (ou presque) pour leur soutien et leur présence. Ils n'ont pas toujours cerné le sujet de ma thèse mais le rendaient très intéressant et même palpitant ;-)... J'ai une pensée particulière pour *Marie* qui a partagé mon début de vie étudiante, je la remercie pour sa générosité et sa patience lors de notre "colocation" !!! Je remercie aussi toute la *famille Mathey* pour les soirées très agréables que j'ai passées chez eux.

Enfin, je dédicace ce travail à *Florent*. Je le remercie du fond du coeur de m'avoir soutenu, encouragé, changé les idées et surtout supporté durant la dernière ligne droite!!! Une page pleine de bons souvenirs se tourne, mais grâce à lui, les prochaines pages s'annoncent de bonne augure... A nous les pistes et les superbes randonnées à petite dénivelée

comme “charmant som” !!!

Finissons par un p’tit proverbe que j’aime beaucoup et qui est si vrai...

“Dans la vie, comme en chimie, il existe des facteurs limitants.”
Anonyme

Table des matières

Introduction **17**

Références bibliographiques 20

I Etude bibliographique **21**

Chapitre 1 Adsorption d'un gaz sur un solide **23**

1.1 Principe de l'adsorption 23

1.2 Aspect énergétique 24

1.2.1 Interactions adsorbant/adsorbat 24

1.2.1.1 Interactions non-spécifiques 24

1.2.1.2 Interactions spécifiques 25

1.2.2 Interactions adsorbat/adsorbat 25

1.3 Aspect thermodynamique de l'adsorption 26

1.3.1 Définition du système thermodynamique 26

1.3.2 Isothermes de physisorption 26

Références bibliographiques 28

Chapitre 2 Les zéolithes de type MFI **29**

2.1 Généralités 29

2.2 Synthèse 30

2.3 Composition chimique 31

2.4 Morphologie 31

2.5 Description simplifiée de la structure 32

2.6 Système microporeux 33

2.7 Structure cristalline 33
2.7.1 Présentation des différentes structures cristallines 34
2.7.2 Transition d'une structure à une autre 35
2.7.3 Flexibilité de la charpente 35
2.7.3.1 Zéolithes brutes de synthèse 36
2.7.3.2 Zéolithes calcinées 37
2.8 Caractéristiques spectroscopiques 39
Références bibliographiques 43

Chapitre 3 Adsorption de diverses molécules sur une zéolithe de type MFI 49

3.1 Généralités 49
3.2 Adsorption de différents hydrocarbures 50
3.2.1 Allure des isothermes 50
3.2.2 Origine des isothermes à sous-marche 50
3.3 Adsorption des dérivés éthyléniques chlorés 54
3.3.1 Approches macroscopiques 54
3.3.2 Approches microscopiques 57
3.3.2.1 Diffraction des rayons X 57
3.3.2.2 Spectroscopie infrarouge 58
3.3.2.3 Diffraction des neutrons 60
3.4 Etat de l'art sur la compréhension des isothermes à sous-marche (ou à point d'inflexion) 61
Références bibliographiques 63

II Aspect expérimental 69

Chapitre 4 Techniques expérimentales 71

4.1 Thermogravimétrie de type McBain 71
4.1.1 Description de l'appareillage 71
4.1.2 Méthodologie 72
4.1.2.1 Préparation de la source de fluide 72

4.1.2.2 Mise en œuvre des expériences d'adsorption/désorption . . 73
4.1.3 Détermination des grandeurs isostériques 73
4.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier 75
4.2.1 Origine des spectres 75
4.2.2 Méthodologie 77
Références bibliographiques 81

Chapitre 5 Caractérisation des fluides adsorbables et des adsorbants 83
5.1 Fluides adsorbables 83
5.2 Les adsorbants 86
Références bibliographiques 88

III Résultats expérimentaux 89

Chapitre 6 Etude macroscopique 91
6.1 Isothermes et isobares d'adsorption sur la zéolithe ZSM-5 (500) 91
6.1.1 Ethylène 91
6.1.2 Tétraméthyléthylène 93
6.1.3 Comparaison des données d'adsorption de l'éthylène et de ses dérivés sur la zéolithe ZSM-5 (500) à 298 K 96
6.2 Enthalpies et entropies isostériques d'adsorption et entropies molaires de la phase adsorbée 98
6.2.1 Ethylène 99
6.2.2 Tétraméthyléthylène 100
6.2.3 Comparaison avec les grandeurs thermodynamiques d'adsorption du trichloroéthylène et du tétrachloroéthylène 102
6.3 Modélisation des données d'adsorption de l'éthylène et du tétraméthyléthylène sur la zéolithe ZSM-5 (500) 103
6.3.1 Modèle de Dubinin-Radushkevich 103
6.3.2 Modèle de Langmuir et de Fowler 106
6.3.3 Simulation numérique par la dynamique moléculaire 111
6.4 Isothermes d'adsorption sur l'Aérosil 200 113

Références bibliographiques 115

Chapitre 7 Etude microscopique **117**

7.1 Caractérisation des espèces adsorbables et des adsorbants 117

7.1.1 Fluides adsorbables 117

7.1.1.1 Ethylène 117

7.1.1.2 Tétraméthyléthylène 120

7.1.1.3 Trichloroéthylène et tétrachloroéthylène 122

7.1.2 Les adsorbants 125

7.1.2.1 Zéolithe ZSM-5 (500) 125

7.1.2.2 Aérosil 200 128

7.2 Caractérisation du processus d'adsorption 129

7.2.1 Bandes de vibration caractéristiques de la phase adsorbée 130

7.2.1.1 Molécules dont la signature est une isotherme de type I . . 131

7.2.1.2 Molécule dont la signature est une isotherme à point d'inflexion 136

7.2.1.3 Molécule dont la signature est une isotherme à sous-marche 138

7.2.2 Bandes de vibration caractéristiques de l'adsorbant 141

7.2.2.1 Bandes harmoniques. 141

7.2.2.2 Bandes complexes. 145

7.2.3 Bande émergente 151

Références bibliographiques 158

Conclusion générale et perspectives **161**

Références bibliographiques 167

IV Annexes **169**

Annexe A Classification des interactions moléculaires **171**

Références bibliographiques 173

Annexe B Modèles **175**

Références bibliographiques 180

Annexe C Caractéristiques d'un spectre infrarouge **181**

Références bibliographiques 188

Annexe D Théorie des groupes **189**

Références bibliographiques 206

Annexe E Modes de vibration des dérivés éthyléniques **207**

Références bibliographiques 210

Annexe F Procédure de simulation **211**

Références bibliographiques 213

Publications et communications **215**

Introduction

Les zéolithes sont des minéraux microporeux, naturels ou synthétiques appartenant à la famille des aluminosilicates. De par leur structure et leurs propriétés, elles sont capables d'adsorber des composés à l'état gazeux ou liquide et par voie de conséquence peuvent trouver des applications directes dans la séparation des gaz et la récupération des polluants atmosphériques. Leur développement et leur utilisation sont en plein essor dans l'industrie, en particulier dans la pétrochimie et dans la protection de l'environnement. Une meilleure compréhension des mécanismes fondamentaux mis en jeu au cours du processus d'adsorption s'avère par conséquent indispensable dans tout contexte d'application.

Les travaux présentés dans ce mémoire se rapportent à la compréhension des isothermes à sous-marche(s) qui sont susceptibles d'être observées au cours de l'interaction d'une zéolithe modèle de type MFI avec certains composés organiques. C'est le cas en particulier du tétrachloroéthylène, et d'une manière générale de nombreux hydrocarbures aromatiques tels que le benzène ou le p-xylène qui présentent une symétrie élevée, une structure rigide et un diamètre moléculaire du même ordre de grandeur que l'ouverture des canaux de la zéolithe.

Cette problématique s'inscrit dans la continuité des travaux engagés au laboratoire depuis une dizaine d'années. Bouvier [1] a tout d'abord effectué une étude essentiellement thermodynamique de l'adsorption du trichloroéthylène et du tétrachloroéthylène (molécules de taille équivalente) sur une série de zéolithes ZSM-5 de rapport Si/Al compris entre 26,5 et 500 et sur une silicalite (de rapport Si/Al = ∞). Le résultat majeur qui se dégage de cette étude est la mise en évidence du point de vue macroscopique d'une différence de comportement entre le trichloroéthylène et le tétrachloroéthylène qui se manifeste, entre autre par des isothermes respectivement de type I et à sous-marche à demi-remplissage de la zéolithe (4 moléc.maille^{-1}). Pour approfondir ces acquis, François [2], Maure [3] et Floquet [4] ont appréhendé par la suite le processus d'adsorption à l'échelle microscopique en mettant en oeuvre des techniques d'analyse *in situ* telles que la diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge et la diffraction des neutrons.

Les études structurales ont permis de mettre en évidence la haute flexibilité de la charpente zéolithique et de caractériser en particulier un changement de structure

monoclinique/orthorhombique qui se produit à un remplissage qui dépend de la nature de la molécule adsorbée, à 4 moléc.maille^{-1} dans le cas de l'adsorption du tétrachloroéthylène et à 6 moléc.maille^{-1} dans le cas du trichloroéthylène. Pour chacun des systèmes étudiés, aucune transition de phase de l'adsorbat n'a été mise en évidence. Deux mécanismes distincts d'adsorption par site du trichloroéthylène et du tétrachloroéthylène ont été proposés par Floquet *et al.* [4] Les molécules s'adsorbent pour les quatre premières préférentiellement dans les intersections des canaux (sites III) puis indifféremment dans les canaux droits (sites II) et les canaux sinusoïdaux (sites I) dans le cas du tétrachloroéthylène et indifféremment sur les trois types de site dans le cas du trichloroéthylène.

Sur la base de ces données thermodynamiques, spectroscopiques et structurales, il est apparu que l'existence d'une sous-marche dans les isothermes d'adsorption n'était pas la conséquence d'une transition de phase de l'espèce adsorbée ni des changements de structure et de symétrie de l'adsorbant, mais relevait d'une adsorption par site liée à la symétrie et à la taille de la molécule adsorbée, qui se trouve confinée dans le matériau poreux flexible. La considération d'espèces adsorbables autres que le trichloroéthylène, le tétrachloroéthylène, de taille et de symétrie variable, s'est alors imposée comme nécessité pour valider cette dernière hypothèse qui constitue la base de la réflexion de ce mémoire. Les candidats retenus ont été l'éthylène et le tétraméthyléthylène, deux composés de même symétrie que le tétrachloroéthylène mais de taille plus petite, le tétraméthyléthylène étant de diamètre moléculaire intermédiaire entre celui de l'éthylène et celui du tétrachloroéthylène.

Le processus d'adsorption de l'éthylène et du tétraméthyléthylène sur une zéolithe HZSM-5 (Si/Al = 500) a été caractérisé tant du point de vue macroscopique (étude thermodynamique par gravimétrie) que du point de vue microscopique (étude par spectroscopie infrarouge *in situ*). Cette dernière technique a été choisie car elle présente l'avantage de pouvoir suivre simultanément l'évolution que subissent l'adsorbant et l'adsorbat dans les conditions de l'adsorption. Ces deux approches expérimentales ont été complétées par une étude par simulation de la dynamique moléculaire du processus d'adsorption.

Ce mémoire s'articule autour de trois parties.

La *première partie* de ce mémoire propose une rétrospective bibliographique. Dans le *Chapitre 1* sont rappelés brièvement la nature des interactions mises en jeu au cours de la physisorption d'un gaz sur un solide, ainsi que l'aspect thermodynamique qui la caractérise. Le *deuxième chapitre* se rapporte à l'étude des zéolithes de topologie MFI, plus particulièrement à la caractérisation de leur structure poreuse. Le *Chapitre 3* propose une synthèse des résultats de la littérature concernant les propriétés d'adsorption des zéolithes MFI vis-à-vis des molécules organiques volatiles présentant une taille comparable à celle de l'ouverture des pores.

La *deuxième partie* de ce mémoire est consacrée à l'aspect expérimental de ce travail. Le *Chapitre 4* rend compte des différentes techniques expérimentales utilisées dans le cadre

de cette étude, des méthodologies suivies pour chaque expérience et d'une présentation succincte des grandeurs qui en découlent et leurs exploitations. Le *Chapitre 5* est dédié à la présentation des principales caractéristiques physico-chimiques des espèces adsorbables et des adsorbants utilisés dans ce travail.

Enfin, la *troisième partie* s'intéresse à la compréhension du processus d'adsorption de l'éthylène et du tétraméthyléthylène sur la zéolithe HZSM-5 (Si/Al = 500). Le *Chapitre 6* expose les résultats obtenus à partir de l'étude thermodynamique à l'équilibre des systèmes adsorbant/adsorbat. Le *Chapitre 7* présente tout d'abord les spectres infrarouge de référence des espèces adsorbables et des adsorbants, puis ceux de la zéolithe dans les conditions de l'adsorption, c'est-à-dire avec des quantités de matière adsorbées croissantes. Après les avoir comparées, les données macroscopiques et microscopiques sont analysées au regard des données de la littérature et des résultats obtenus dans le cas de l'adsorption du trichloroéthylène et du tétrachloroéthylène sur le même type de matériau [1–3].

Au terme de ce mémoire, est présentée une synthèse des résultats. Les principales conclusions en sont tirées et un mécanisme d'adsorption des deux espèces étudiées sur la zéolithe de type MFI est proposé. Les questions demeurant en suspens sont soulignées et les projets de recherche susceptibles d'y apporter des réponses sont avancés.

Références bibliographiques

[1] F. Bouvier. *Isothermes à sous-marche. Cas de l'adsorption du trichloroéthène et du tétrachloroéthène sur une zéolithe de topologie MFI à 25 °C.* Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, 1998.

[2] V. François. *Caractérisation physico-chimique des solides poreux modèles de type zéolithe MFI et silice mésoporeuse MCM-41. Approche thermodynamique et structurale du processus d'adsorption vis-à-vis des chlorures éthyléniques.* Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, 2001.

[3] S. Maure. *Analyse par spectroscopie infrarouge de l'adsorption de solvants halogénés gazeux sur des zéolithes de type ZSM-5. Cas du tétrachloroéthylène et du trichloroéthylène.* Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, 2000.

[4] N. Floquet, J. P. Coulomb, G. Weber, O. Bertrand, et J. P. Bellat. *Structural Signatures of Type IV Isotherm Steps : Sorption of Trichloroethene, Tetrachloroethene, and Benzene in Silicalite-I.* J. Phys. Chem. B, **107**, 685, (2003).

Première partie

Etude bibliographique

Chapitre 1

Adsorption d'un gaz sur un solide

Ce premier chapitre est consacré à une présentation succincte du phénomène d'adsorption et des aspects énergétiques et thermodynamiques qui le caractérisent.

1.1 Principe de l'adsorption

Fantana et Scheele [1] ont découvert le phénomène d'adsorption en 1711. Ce phénomène (Figure 1.1) rend compte de la "fixation" de molécules gazeuses (*espèce adsorbable*) à la surface d'un solide (*adsorbant*) sous l'effet de forces d'interaction entre les deux composés. Ce phénomène exothermique met en jeu deux types d'interaction : les interactions adsorbant/adsorbat (entre le solide et les molécules adsorbées) et les interactions adsorbat/adsorbat (entre les différentes molécules adsorbées).

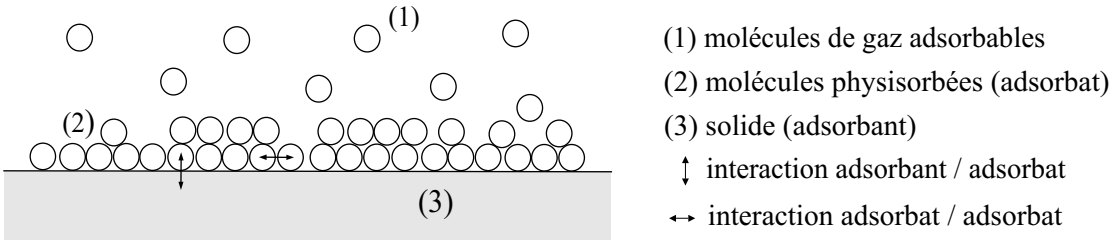

FIGURE 1.1 – *Schéma de l'adsorption physique d'un gaz sur un solide.*

En 1881, Kayser [2] introduit la notion d'adsorption pour rendre compte de la condensation des gaz sur des surfaces "libres" (externe et interne) et la différencier de l'absorption qui se rapporte à la propriété qu'ont les solides et les liquides de retenir certains liquides ou gaz dans la totalité de leur volume. En 1909, McBain propose d'utiliser le terme "*sorption*" pour englober les deux phénomènes [3] mais cette dénomination n'a jamais fait l'unanimité. Le plus souvent, le terme d'*adsorption* est utilisé pour désigner à la fois la condensation capillaire dans les pores et la condensation sur la surface externe.

Selon la nature des forces d'interaction mises en jeu au cours de l'accumulation des

molécules de gaz à la surface du solide, l'adsorption peut être qualifiée de *chimique* ou *physique* [4, 5] :

• L'*adsorption chimique*, ou chimisorption, s'effectue avec formation ou rupture de liaisons chimiques (covalentes ou ioniques). Dans ce cas, l'énergie mise en jeu est de l'ordre de 100 à 400 kJ.mol^{-1}. L'adsorption chimique est spécifique, irréversible et monocouche.

• L'*adsorption physique*, ou physisorption, s'effectue sans formation de liaisons chimiques. C'est le phénomène le plus courant qui se produit dans la plupart des procédés de séparation par adsorption. Les interactions entre les molécules et le solide sont de nature intermoléculaire purement physiques (forces de type van der Waals) et mettent en jeu des énergies plus faibles que celles observées dans le cas de la chimisorption (<100 kJ.mol^{-1}) [6]. L'adsorption physique est non spécifique, éventuellement multicouche et renversable.

1.2 Aspect énergétique

Différents types d'interaction sont susceptibles d'avoir lieu au cours du processus d'adsorption. Elles peuvent être intermoléculaires ou intramoléculaires, spécifiques ou non-spécifiques.

1.2.1 Interactions adsorbant/adsorbat

Les interactions intermoléculaires [4, 5, 7] adsorbant/adsorbat sont toujours de type *non-spécifique* (quelles que soient la nature des molécules adsorbables et celle du solide). Elle peuvent présenter en plus un caractère *spécifique* dès lors que l'adsorbant et l'espèce adsorbable présentent une répartition particulière de charges. Une classification des interactions moléculaires en fonction de la nature du couple adsorbant/adsorbat a été proposée par Kiselev [5] en 1965 (*Annexe A*).

1.2.1.1 Interactions non-spécifiques

L'énergie globale des interactions non-spécifiques est la somme de trois contributions :

• Le ***potentiel de dispersion*** (Φ_D) [8–10]. La fluctuation très rapide des électrons au sein des atomes de l'adsorbant et de l'adsorbat entraîne la formation de moments dipolaires qui interagissent entre eux. Ce type d'interaction est appelé *interaction de dispersion* ou bien *interaction de LONDON*,

• Le ***potentiel de répulsion*** (Φ_R) [11–13] (interaction à courte distance). Cette force découle du principe d'exclusion de PAULI et empêche les nuages électroniques des atomes i de l'adsorbat et j de l'adsorbant de s'interpénétrer lorsqu'ils se rapprochent. Cet

effet répulsif s'oppose à l'effet attractif de dispersion évoqué ci-dessus,

La résultante de ces deux forces de dispersion et de répulsion précitées conduit au potentiel de LENNARD-JONES [14]. Il traduit la variation de l'énergie potentielle en fonction de la distance r_{ij} entre les atomes i de l'adsorbat et j de l'adsorbant,

• Le ***potentiel de polarisation*** (Φ_P). Si l'adsorbant est polaire ou contient des groupes polaires ou des électrons π, il donne lieu à un champ électrique qui induit un dipôle dans les molécules de gaz.

1.2.1.2 Interactions spécifiques

Les interactions spécifiques sont principalement d'origine électrostatique et l'énergie résultante est la somme de deux composantes :

• Le ***potentiel de dipôle permanent*** ($\Phi_{F\mu}$). Le champ électrique induit par un solide polaire a toujours pour conséquence des interactions de polarisation mais peut également induire des interactions supplémentaires quand les molécules de gaz possèdent un dipôle permanent μ.

• Le ***moment quadripolaire*** (Φ_{FQ}) [15]. Cette contribution n'existe que si les molécules adsorbées présentent un moment quadripolaire Q (CO, CO_2, N_2, ...).

1.2.2 Interactions adsorbat/adsorbat

Contrairement au cas précédent, les interactions adsorbat/adsorbat (Φ_{SP}) sont de nature purement spécifique. Trois composantes sont prises en compte dans de telles interactions :
- Une contribution associée aux forces attractives de type *van der Waals*,
- Une contribution associée aux forces de *répulsion*,
- Et une contribution coulombienne d'origine *électrostatique*.

En conclusion, l'énergie totale d'interaction, $\Phi(r)$, d'une molécule située à une distance "r" de la surface d'un solide, rend compte de la somme des contributions dues aux interactions adsorbant/adsorbat et adsorbat/adsorbat (Equation 1.1) :

Interactions adsorbant/adsorbat Interactions adsorbat/adsorbat

$$\Phi(r) = \overbrace{\underbrace{\Phi_D + \Phi_R + \Phi_P}_{\text{Interactions non-spécifiques}} + \underbrace{\Phi_{Fm} + \Phi_{FQ}}_{\text{Interactions spécifiques}}}^{\text{Interactions adsorbant/adsorbat}} + \overbrace{\Phi_{SP}}^{\text{Interactions adsorbat/adsorbat}} \qquad \text{(Equation 1.1)}$$

1.3 Aspect thermodynamique de l'adsorption

Cette étude procure des renseignements au niveau macroscopique qui permettent de remonter aux différentes interactions intervenant dans le phénomène de physisorption. Les résultats sont obtenus à l'aide de diverses méthodes, à l'équilibre thermodynamique.

1.3.1 Définition du système thermodynamique

Le système thermodynamique est constitué :
- De trois constituants : l'adsorbant, l'espèce adsorbable et l'adsorbat,
- Et de deux phases, la première est constituée par l'espèce adsorbable et la seconde par la solution diluée dans laquelle l'adsorbant joue le rôle de solvant et l'adsorbat celui de soluté.

L'équilibre thermodynamique résultant, *espèce adsorbable = adsorbat*, est défini par trois variables intensives : la pression (P), la température (T) et la pression d'étalement (π) ou la quantité de matière adsorbée (n). Un tel système est divariant, ce qui signifie que l'équilibre thermodynamique est contrôlé par deux paramètres.

Une étude thermodynamique de l'équilibre adsorbant/adsorbat peut-être réalisée expérimentalement à partir du tracé :
- D'*isothermes*, $n = f(P)_T$ (quantité de matière adsorbée n, en fonction de la pression P, à température constante T),
- D'*isobares*, $n = f(T)_P$ (quantité de matière adsorbée n, en fonction de la température de l'adsorbant T, à pression constante P),
- Ou d'*isostères*, $P = f(T)_n$ (pression du gaz, en fonction de la température, à quantité de matière adsorbée constante).

1.3.2 Isothermes de physisorption

Les isothermes d'adsorption/désorption fournissent des indications sur la nature des interactions adsorbant/adsorbat et adsorbat/adsorbat ainsi que sur les caractéristiques géométriques de l'adsorbant (surface externe, porosité, capacité d'adsorption...). Elles sont répertoriées en six catégories d'après la classification de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) (Figure 1.2) [16] :

• Les ***isothermes de type I***, réversibles, sont caractéristiques d'une adsorption sur des matériaux microporeux (diamètre des pores inférieur à 2 nm). La partie concave par rapport à l'axe des pressions relatives traduit des interactions adsorbat/adsorbant fortes. A titre de remarque, la quantité maximale adsorbée est limitée par le volume microporeux car aucune adsorption supplémentaire n'est observée après le palier.

• Les ***isothermes de type II et III***, réversibles, sont représentatives de l'adsorp-

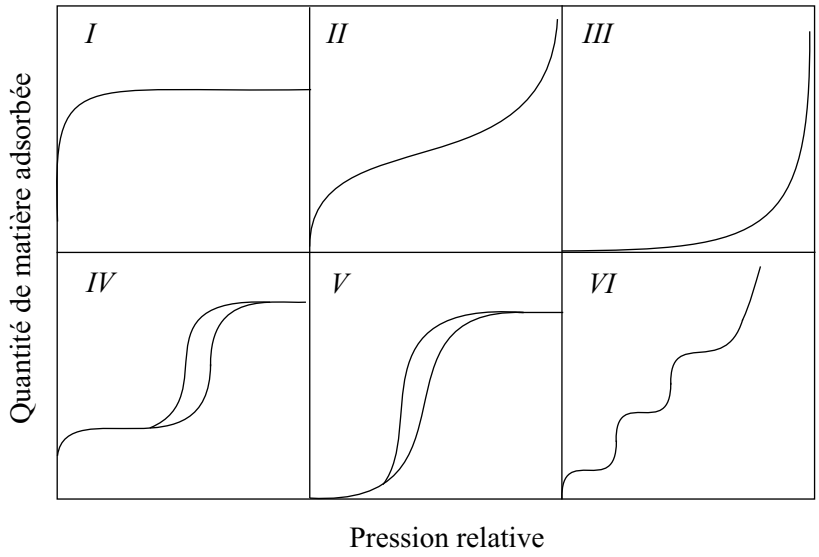

FIGURE 1.2 – *Classification IUPAC [16, 17] des isothermes d'adsorption.*

tion sur des solides non poreux ou macroporeux (diamètre des pores supérieur à 50 nm). Elles sont caractérisées par une adsorption monocouche/multicouche illimitée à saturation. Dans le cas de l'isotherme de type II, le point d'inflexion de l'isotherme à basse pression relative correspond à l'achèvement de la première monocouche. L'isotherme de type *III* peu répandue, est caractérisée par des interactions adsorbant/adsorbat faibles par rapport aux interactions adsorbat/adsorbat.

• Les ***isothermes de type IV et V*** sont représentatives de l'adsorption sur des solides mésoporeux (diamètre des pores compris entre 2 et 50 nm), voire de certains solides microporeux (type V). A saturation, le processus d'adsorption est limité. Elles présentent une *boucle d'hystérèse*, associée à la condensation capillaire de l'adsorbat dans les mésopores. Les isothermes de type IV et V, comparables aux isothermes de type II et III, présentent les mêmes parties initiales et sont caractérisées par des interactions adsorbant/adsorbat respectivement fortes et faibles.

• Les ***isothermes de type VI*** rendent compte d'une adsorption multicouche par paliers, sur une surface uniforme non-poreuse. La hauteur des paliers représente la capacité de chacune des couches adsorbées. Ces isothermes ont été observées pour la première fois par Hasley *et al.* [18].

Références bibliographiques

[1] S. T. Gregg et K. W. Sing. *Adsorption, surface area and porosity.* 2nd Ed. Academic press, London, 1777.

[2] H. Kayser. Wield Ann, **451**, (1881).

[3] J. W. McBain. Z. Physik Chem., **38**, 471, (1909).

[4] R. M. Barrer. *Specificity in physical sorption.* J. Colloid Interface Sci., **21**, 415, (1966).

[5] A. V. Kiselev. *Non-specific and specific interactions of molecules of different electronic structures with solid surfaces.* Disc. Far. Soc. Intermoleculaire Forces, **40**, 205, (1965).

[6] R. M. Barrer. *Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves.* Academic press, 1978.

[7] A. V. Kiselev et I. Y. A. Tashin. *La chromatographie gaz-solide.* Masson et Cie, Paris, 1969.

[8] F. London. *Uber einige eigenschaften und anwendungen der molekularkräfte.* Z. Phys. Chem., **11**, 222, (1930).

[9] A. V. Kiselev, A. A. Lopatkin, et A. A. Shulga. *Molecular statistical calculation of gas adsorption by silicalite.* Zeolites, **5**, 261, (1985).

[10] J. H. Irving et J. G. Kirkwood. *The statistical mechanical theory of transport processes. IV. The equations of hydrodynamics.* J. Chem. Phys., **18**, 817, (1950).

[11] D. M. Young et A. D. Crowell. *Adsorption physique des gaz.* Presses universitaires de France, Paris, 1967.

[12] A. G. Bezus, E. S. Dobrova, V. M. Kats, et A. V. Kiselev. *Thermodynamic characteristics of adsorption of gases by NaX zeolite.* Colloid J., **37**, 944, (1975).

[13] H. J. Spangenberg, K. Fiedler, H. J. Ortlieb, et W. Schirmer. *Schwingungsfrequenzen, thermodinamische funktionen und zustandsänderungen langkettiger n-paraffine in molecularsieb-zeolithen.* Z. Phys. Chem., **248**, 49, (1971).

[14] J. E. Lennard-Jones. Physica, **4**, 941, (1934).

[15] L. E. Drain et J. A. Morrison. *Thermodynamic properties of nitrogen and oxygen adsorbed on rutile.* Trans. Faraday Soc., **49**, 654, (1953).

[16] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, et T. Siemieniewska. *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (IUPAC).* Pure Appl. Chem., **57**, 603, (1985).

[17] S. Brunauer, L. S. Deming, W. S. Deming, et E. Teller. *Chemisorptions of gases on iron-synthetic-ammonia catalysts.* J. Am. Chem. Soc., **62**, 1732, (1940).

[18] G. D. Halsey. *Plane monolayer adsorption with area changes.* J. Colloid Interface Sci., **21**, 358, (1966).

Chapitre 2

Les zéolithes de type MFI

Les conditions de synthèse de ces matériaux, leur morphologie, leur microporosité, leur structure cristalline ainsi que leurs caractéristiques spectroscopiques seront abordées dans ce chapitre après avoir au préalable présenté quelques généralités sur les zéolithes.

2.1 Généralités

En 1756, Crönstedt [1], minéralogiste suédois, a découvert la stilbite minérale. Il lui attribua le nom de *zéolithe* qui provient du grec "*zeo*" bouillir et "*lithos*" pierre. En effet, ce matériau "produisait" de la vapeur dès lors qu'il était soumis à une source de chaleur. Par la suite, le nom de *zéolithe* a été attribué à toute une famille de minéraux aluminosiliciques naturels.

Les zéolithes sont des aluminosilicates hydratés de formule chimique générale [2] :

$$M^{n+}_{x/n}(AlO^-_2)_x(SiO_2)_y, mH_2O.$$

Leurs propriétés dépendent en partie de la valeur du rapport Si/Al [3]. La structure des cristaux de zéolithe est constituée d'un assemblage de tétraèdres TO_4 reliés les uns aux autres par la mise en commun d'un atome d'oxygène (Figure 2.1). T peut être soit un atome d'aluminium, soit un atome de silicium. L'arrangement des tétraèdres dans les trois directions de l'espace génère une importante microporosité dans laquelle des molécules vont pouvoir s'adsorber. Le tétraèdre AlO^-_4 porte une charge globale négative du fait de la valence 3 de l'atome d'aluminium. Cette charge est compensée par un cation M^{n+} (généralement alcalino-terreux) mobile et interchangeable avec d'autres cations. Les études actuelles tendent à substituer l'aluminium ou le silicium par d'autres éléments (lithium, sodium, cuivre, phosphore, titane...) afin de modifier la réactivité du matériau [4]. Des unités de constructions secondaires (appelées SBU, acronyme de *Secondary Building Unit*) servent de motifs de référence pour classer et décrire les diverses structures des zéolithes et leurs réseaux microporeux [5, 6].

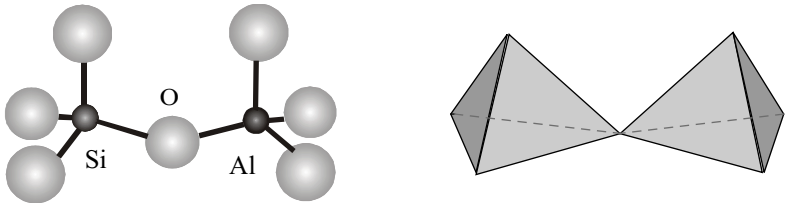

FIGURE 2.1 – *Schéma de l'assemblage des tétraèdres SiO_4 et AlO_4^-.*

La synthèse des zéolithes a été envisagée dès 1862 mais les synthèses de zéolithes effectives n'ont été réalisées pour la première fois qu'en 1956 [7]. De nos jours, la famille des zéolithes regroupe plus de cent trente six aluminosilicates naturels ou de synthèse [5], caractérisés chacun par une structure poreuse qui lui est propre. Cette microporosité leur confère de nombreuses propriétés dans les domaines de l'adsorption, de la purification et du tamisage moléculaire dans les procédés de séparation. Leurs applications les plus importantes restent dans le domaine de la catalyse [8]. Les zéolithes sont aussi utilisées pour leurs propriétés acides et/ou redox et leur grande capacité de régénération dans les raffineries pétrolières, pour le craquage des hydrocarbures lourds en essence. Les zéolithes faujasite (X ou Y), béta et ZSM-5 sont les trois matériaux les plus fréquemment utilisés.

Les zéolithes MFI (acronyme de Mobil type FIve) [9] choisies comme adsorbants modèles dans ce travail sont des zéolithes ZSM-5 (acronyme de *Zeolite Socony Mobil type 5*) [10]. Elles ont été synthétisées pour la première fois en 1964 [11]. Ces matériaux sont thermiquement stables jusqu'à 1273 K et leurs caractères organophile (dû aux liaisons SiO) et hydrophobe (dû à leur faible teneur en cation compensateur de charges) en font des adsorbants et des catalyseurs de choix.

2.2 Synthèse

Les zéolithes MFI sont obtenues par cristallisation en autoclave d'un gel constitué de silice et/ou d'alumine et d'eau en présence généralement d'un agent structurant organique de géométrie tétraédrique. Ce dernier est un fluorure, un bromure ou un hydroxyle de tétrapropylammonium [12] (TPA^+) de formule chimique : $N(C_3H_7)^{4+}X^-$. La synthèse s'effectue généralement dans des conditions de pH élevé (milieu fortement basique, $10 \leq pH \leq 13$) [10], dans un domaine de température compris entre 353 et 523 K. La durée de cristallisation peut varier de quelques heures à plusieurs jours.

Le nombre d'ions TPA^+ par maille élémentaire varie de 3,4 à 4, selon le rapport *Si/Al* [13]. Occupant la *quasi* totalité de la microporosité, l'agent structurant doit impérativement être décomposé avant toute utilisation de la zéolithe pour libérer la porosité du matériau [13]. La décomposition s'effectue par un traitement chimique ou thermique de la zéolithe sous air, ou sous flux de diazote, dans un domaine de température compris

entre 593 et 873 K.

Le mécanisme de nucléation et de croissance des cristaux [2] dépend de nombreux facteurs, en particulier, de la quantité de réactifs utilisés, du rapport SiO_2/Al_2O_3 du mélange réactionnel, de la nature des sources de silice et d'alumine, des conditions de pH de la solution, de la durée et de la température de cristallisation ainsi que du mode d'agitation du mélange.

La synthèse traditionnelle en milieu alcalin conduit à la formation de nombreux cristaux de petite taille présentant des défauts structuraux, tandis que la synthèse en milieu acide permet l'obtention de gros cristaux peu nombreux mais sans défaut. Il existe une autre méthode de synthèse mise au point par Guth *et al.* [14], en milieu acide et en présence d'ions fluorure qui jouent un rôle d'agent mobilisateur. Cette méthode conduit à des matériaux de rapport Si/Al élevé présentant peu de groupements hydroxyles et des propriétés catalytiques intéressantes. La littérature fait également état de synthèses de zéolithes de bas rapport Si/Al (< 50) [15] sans agent structurant.

2.3 Composition chimique

La composition des zéolithes MFI répond à la formule empirique usuelle des zéolithes [9] et s'écrit habituellement sous la forme :

$$M_n Al_n Si_{(96-n)} O_{(192)}, mH_2O \qquad \text{(Equation 2.1)}$$

Les zéolithes de type MFI présentent une teneur en aluminium peu élevée ($0 \leq n \leq 27$ avec une valeur typique $n \simeq 3$) et par conséquent, peu de cations compensateurs de charges (le plus souvent Na^+) et de molécules d'eau ($m \simeq 20$). Elles possèdent un homologue structural totalement silicique ($n = 0$) : la *silicalite* [16].

2.4 Morphologie

Les zéolithes MFI se composent de cristallites de forme et de dimension très variables, selon les conditions de synthèse. Les cristallites peuvent être distincts, agglomérés, sous forme d'agrégats plus ou moins arrondis... Il n'existe pas de morphologie type, même si l'une d'entre elles, présentée sur la Figure 2.2, est souvent mentionnée dans la littérature [17].

L'étendue de la surface externe des grains dépend des conditions de synthèse du matériau et d'un grand nombre de paramètres. Elle est souvent déterminée à partir de l'exploitation des isothermes d'adsorption de diazote à 77 K avec différents modèles [18], le plus usuel étant celui de Brunauer, Emmett et Teller [19]. Les valeurs de la surface

externe varient selon l'échantillon de plusieurs ordres de grandeur. Typiquement, elles se situent entre 1 et 200 $m^2.g^{-1}$ [18, 20, 21].

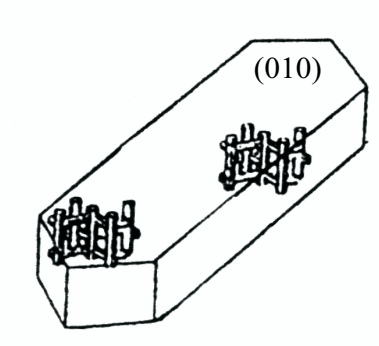

FIGURE 2.2 – *Représentation d'un monocristal de zéolithe ZSM-5.*

2.5 Description simplifiée de la structure

Du fait de la complexité de la maille élémentaire des zéolithes, la structure de la charpente est décrite le plus souvent par un assemblage ordonné de motifs unitaires plus petits [22] appelés *SBU*. Seuls sont pris en compte dans cette représentation les centres des tétraèdres de silicium et d'aluminium.

Dans le cas des zéolithes MFI [9, 23–25], la structure est définie à partir d'un arrangement de six tétraèdres de type SBU 5-1 (Figure 2.3.a). Les groupements SBU 5-1 s'associent pour former des unités structurales de type pentasil (Figure 2.3.b). L'agencement de ces groupements en chaînes (Figure 2.3.c) conduit à la formation de couches de tétraèdres (Figure 2.3.d) généralement choisies pour schématiser la porosité des zéolithes ZSM-5.

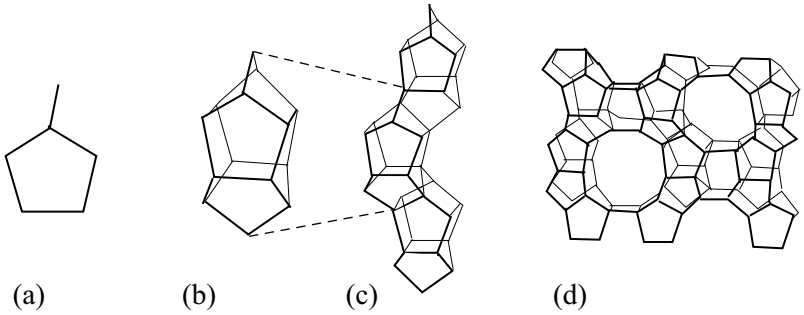

FIGURE 2.3 – *Eléments constitutifs de la structure d'une zéolithe ZSM-5. (a) Unité de construction secondaire SBU de type 5-1. Assemblage des unités de construction secondaire (b) en groupement pentasil, (c) en chaîne et (d) en couches de tétraèdres .*

2.6 Système microporeux

L'agencement des unités de construction secondaires génère au sein des zéolithes MFI une structure microporeuse composée de canaux droits interconnectés par des canaux sinusoïdaux. La Figure 2.4.a en donne une illustration. Les canaux possèdent une ouverture elliptique, dont la forme et les dimensions varient en fonction du rapport Si/Al de la zéolithe mais n'excède jamais 0,6 nm de diamètre.

Dans le cas de la zéolithe ZSM-5, les canaux droits et sinusoïdaux ont une ouverture respectivement de l'ordre de 0,54 x 0,56 nm^2 et 0,51 x 0,55 nm^2. Dans le cas de la silicalite, c'est-à-dire pour un rapport Si/Al proche de l'infini, les canaux sinusoïdaux deviennent *quasiment* cylindriques (diamètre d'ouverture de l'ordre de 0,54 à 0,56 nm) alors que les canaux droits conservent une section elliptique d'une dimension de l'ordre de 0,51 x 0,55 nm^2 [26].

Trois sites géométriques sont définis au sein de la charpente des zéolithes MFI (Figure 2.4.b) :
• les ***sites I***, dans les canaux sinusoïdaux, d'une dimension de l'ordre de 0,51 x 0,55 x 0,66 nm^3 [23, 27],
• les ***sites II***, dans les canaux droits, d'une dimension de l'ordre de 0,54 x 0,56 x 0,45 nm^3 [23, 27],
• les ***sites III***, à l'intersection des canaux, d'un diamètre de l'ordre de 0,9 nm [28].

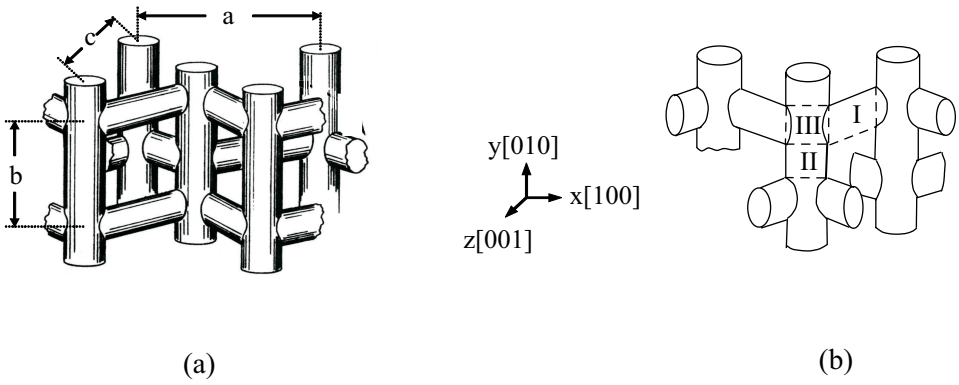

FIGURE 2.4 – *Représentation (a) de la microporosité de la zéolithe MFI et (b) de ses sites géométriques d'adsorption.*

2.7 Structure cristalline

La structure des zéolithes MFI est flexible [29]. En effet, les tétraèdres TO_4 (T = Si ou Al) peuvent subir de légères distorsions et les couches de tétraèdres de faibles translations. Ces modifications dans la structure zéolithique sont complexes et dépendent du rapport Si/Al, de la température d'adsorption, de la nature et/ou de la quantité de

matière adsorbée [30].

2.7.1 Présentation des différentes structures cristallines

Différentes variétés polymorphiques sont dénombrées à ce jour [31–34], trois d'entre elles sont présentées dans ce qui suit :

• la structure ***monoclinique (MONO)*** de symétrie $P2_1/n11$. Une maille monoclinique [35] est définie par un prisme droit dont la base est un parallélogramme. Les paramètres de maille a, b et c sont tous différents, les angles α et γ sont tous deux égaux à 90 ° et l'angle β est différent d'un angle droit (Figure 2.5.a). Dans cette structure, les canaux droits sont orientés dans la direction [010] et les canaux sinousoïdaux dans les directions [101] et[$10\overline{1}$]. Le double anneau à dix atomes T à l'intérieur des couches (010) possède un centre d'inversion mais ne présente pas de plan de symétrie entre les couches (010) successives (Figure 2.6.d).

• la structure ***orthorhombique (ORTHO)*** de symétrie Pnma. Une structure orthorhombique [35] est définie par un prisme droit dont la base est un rectangle. Les paramètres de maille a, b et c sont tous différents, les angles α, β et γ tous égaux à 90 ° (Figure 2.5.b). Les canaux sont dirigés dans les mêmes directions que ceux de la structure MONO. Cette structure présente un centre d'inversion et un plan de réflexion entre les feuillets pentasils (Figure 2.6.c).

• la structure ***orthorhombique (PARA)*** se différencie de la structure ORTHO par sa symétrie de type $P2_12_12_1$. Dans cette structure ***PARA***, les interactions dans les chaînes pentasil entraînent des déformations dans les anneaux à dix atomes T des canaux sinusoïdaux de la couche (100). Les feuillets (010) adjacents sont alors déplacés le long de l'axe [001] comme le montre la Figure 2.6.e.

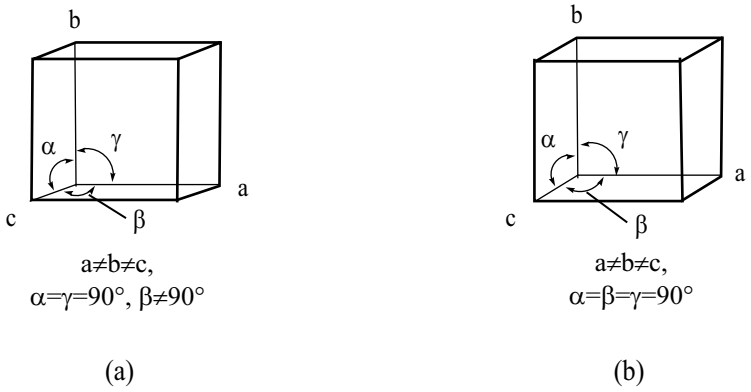

FIGURE 2.5 – *Schéma (a) d'une maille monoclinique et (b) orthorhombique.*

Le Tableau 2.1 résume les principaux éléments de symétrie présents au sein de ces trois structures de la zéolithe (Si/Al = 30) [32] ainsi que leurs paramètres de maille.

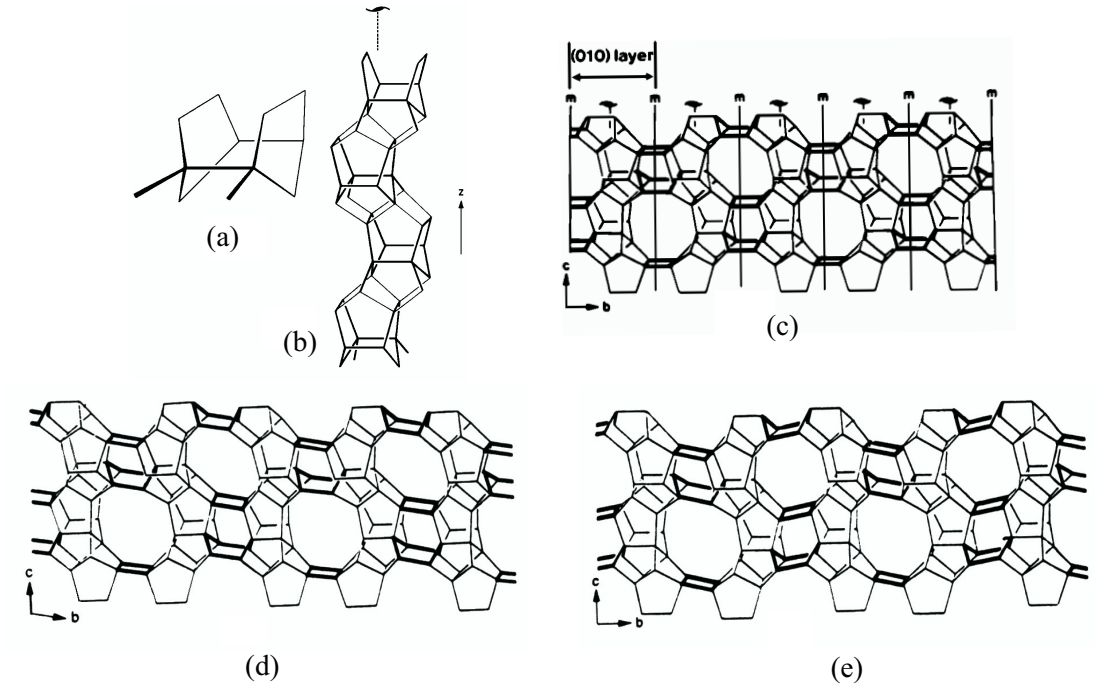

FIGURE 2.6 – *(a) Unité à douze atomes T, (b) chaîne, feuillets pentasil (100) de la zéolithe ZSM-5 de structure (c) ORTHO, (d) MONO et (e) PARA [32].*

2.7.2 Transition d'une structure à une autre

Il a été démontré que ces variétés polymorphiques ne diffèrent que par la translation des couches de tétraèdres les unes par rapport aux autres [36] et donc par une faible variation des paramètres de maille.

Lors d'une transition MONO/ORTHO, la translation des feuillets pentasil (001) de 0,021 nm se produit le long de l'axe [001], l'angle β diminue d'environ 1 ° (0,67 ° expérimentalement et 1,02 ° pour la valeur calculée) [29]. La transition ORTHO/PARA s'effectue selon le même axe [001], avec un déplacement des atomes de 0,036 nm mais sans variation d'angle [37, 38]. La transition MONO/PARA est décrite par le déplacement des plans (010) de la structure MONO de 0,036 nm [29, 31] selon l'axe [001].

2.7.3 Flexibilité de la charpente

Les zéolithes MFI sont susceptibles de subir un changement de structure, voire de symétrie au sein de la même structure, sous l'effet d'un traitement chimique, thermique ou bien lors de l'adsorption de diverses molécules [40]. La flexibilité de la charpente dépend également du rapport Si/Al. La diffraction des rayons X [25, 31, 36, 41, 42] et la RMN MAS (Magic Angle Spinning) du ^{29}Si à haute résolution [43, 44] sont des techniques

TABLEAU 2.1 – *Principaux éléments de symétrie des variétés polymorphiques [31] et caractéristiques structurales d'une zéolithe ZSM-5 de rapport Si/Al = 300 [29, 31, 32, 39].*

Structure de la zéolithe		Monoclinique	Orthorhombique		
Groupe d'espace		$P2_1/n.1.1$ MONO [29, 39]	Pnma ORTHO [29, 32]	$P2_12_12_1$ PARA [31]	$Pna2_1$
Elément de symétrie					
Nombre total		4	8	4	4
Identité		1	1	1	1
Centre d'inversion $\bar{1}$		1	1	0	0
Miroir plan m		0	1	0	0
Axes hélicoïdaux 2_1		1	3	3	3
Plans de glissement n		1	2	0	0
Caractéristiques structurales d'une zéolithe ZSM-5 (Si/Al = 300)					
Paramètres de maille	a (nm)	2,011	2,008	2,012	-
	b (nm)	1,988	1,990	1,982	-
	c (nm)	1,337	1,337	1,344	-
	α ($^\circ$)	90	90	90	90
	β ($^\circ$)	90,67	90	90	90
	γ ($^\circ$)	90	90	90	90
Ouvertures des pores (nm^2)					
canaux droits		0,581 x 0,523	0,575 x 0,522	0,612 x 0,494	-
canaux sinusoïdaux		0,584 x 0,518	0,558 x 0,529	0,626 x 0,467	-
Volume de la maille (nm^3)		5,343	5,341	5,359	-

performantes pour détecter et identifier ce type de changement de structure.

2.7.3.1 Zéolithes brutes de synthèse

Les zéolithes brutes de synthèse présentent toujours une structure orthorhombique (ORTHO, Pnma) à température ambiante [25]. Ces matériaux sont susceptibles de subir un changement de structure ORTHO/MONO à une température inférieure à la température ambiante, température qui dépend du rapport Si/Al. Dans le cas des zéolithes de grand rapport Si/Al (> 2000) [45], la température de transition de phase est de l'ordre de 176 K.

2.7.3.2 Zéolithes calcinées

Influence du rapport *Si/Al*. Après calcination, les matériaux adoptent une structure MONO à température ambiante, uniquement si leur rapport Si/Al est supérieur à 75 - 80 [46]. Dans le cas contraire, ils présentent sous air à température ambiante une structure ORTHO. Des traitements chimiques tels que la désalumination ou l'alumination [45], modifiant le rapport Si/Al, sont susceptibles d'induire un changement de structure.

Influence de la température. Les zéolithes calcinées de structure MONO peuvent subir un changement de structure MONO/ORTHO sous l'effet d'une élévation de température. Ce changement de structure, qui est réversible, se manifeste entre autre :

• Par une modification des ***diffractogrammes RX*** [30, 44, 47] : apparition de singulets (hkl) à la place des doublets (hk-l) et (hkl) dans trois domaines angulaires caractéristiques [10, 44, 48] :
21-26 $^\circ$ 2θ (Cu) (h=1, k=3, l=3),
27-31 $^\circ$ 2θ (Cu) (h=3, k=5, l=2),
47-50 $^\circ$ 2θ (Cu) (h=3, k=5, l=6).
Dans le cas d'une silicalite (de rapport $Si/Al > 34000$), le changement de structure est observé entre 328 et 333 K [44].

• Par une évolution des ***spectres RMN ^{29}Si*** : déplacement et diminution du nombre de pics localisés dans le domaine -108/-120 ppm [44, 47, 49]. Pour une silicalite de rapport Si/Al supérieur à 34000 [44], le pic situé à -109,8 ppm à température ambiante, est déplacé à -110,6 ppm à 326 K. Lorsque la zéolithe présente une structure ORTHO (T > 333 K), le spectre RMN comporte seulement cinq pics localisés à -113,8, -114,9, -115,5, -117,3 et -118,5 ppm à 353 K alors qu'il comprend sept pics à la température de 297 K .

• Par une variation de ***l'ouverture des canaux*** de la zéolithe [30, 32, 39]. Pour une silicalite de rapport Si/Al supérieur à 5000 chauffée de 293 à 403 K, l'ouverture elliptique des canaux droits reste quasiment constante et égale à 0,53 x 0,58 nm^2 alors que celle des canaux sinusoïdaux devient plus circulaire 0,54 x 0,56 nm^2 [30].

La température de transition MONO/ORTHO dépend également de la teneur en aluminium de la charpente zéolithique [29, 47, 49, 50]. Une diminution du rapport Si/Al entraîne une diminution de la température de transition. En effet, la transition de phase passe de 356 K à 340 K, lorsque le rapport Si/Al d'une silicalite diminue de 5000 à 1000 [46, 49]. Dans le cas d'un matériau ZSM-5 de rapport Si/Al égal à 263, cette transition de phase se produit à 322 K [49] .

Influence du remplissage de l'adsorbant. La structure et la symétrie de la charpente zéolithique dépendent également de la nature et de la quantité de matière adsorbée dans la microporosité. Des changements de structure ORTHO/PARA ou successivement

MONO/ORTHO puis ORTHO/PARA ont été mis en évidence au cours de l'adsorption de molécules organiques de diamètre moléculaire du même ordre de grandeur que l'ouverture des canaux des zéolithes MFI, de rapport Si/Al respectivement inférieur ou supérieur à 75-80 [39, 46, 48, 51]. Ces changements de structure ont été observés lors de l'adsorption de molécules de p-xylène [52], du p-dichlorobenzène [37, 53–55], du p-chlorotoluène [56] et très récemment dans le cas de l'adsorption de tétrachloroéthylène sur une silicalite [57, 58] à température ambiante.

Dans le cas du système silicalite/benzène [38, 59], deux transitions du type MONO/ PARA et PARA/ORTHO ont également été mises en évidence respectivement entre 4-5 moléc.maille^{-1} et à 7 moléc.maille^{-1}. Dans certains cas, l'adsorption de molécules telles que le toluène, l'éthylbenzène par des zéolithes de topologie MFI riches en silice, seule une transition MONO/ORTHO a été mise en évidence à 4 moléc.maille^{-1}, c'est-à-dire à demi-remplissage de la zéolithe.

Par ailleurs, un autre changement de structure du type MONO/ORTHO ($Pna2_1$) a également été observé expérimentalement au remplissage de 4 moléc.maille^{-1} dans le cas de l'adsorption du p-nitroaniline sur une silicalite [35] et sur une zéolithe ZSM-5 échangée à l'antimoine (Si/Sb = 11) [60]. Les caractéristiques de cette structure sont reportées dans le Tableau 2.1.

D'après la littérature, ces changements de structure observés au cours du remplissage résultent des différentes conformations adoptées par les molécules à l'intérieur des sites géométriques d'adsorption. Ces conformations sont soumises à des contraintes de symétrie locale compatibles avec le groupe d'espace du matériau. Ainsi, de nombreux auteurs s'accordent pour considérer dans le cas du système zéolithe MFI/p-xylène que les quatre premières molécules s'adsorbent dans les intersections des canaux droits et sinusoïdaux, avec leur axe principal parallèle aux canaux droits [010] et que cette localisation induit une modification de l'ouverture elliptique des canaux droits (de 0,58 x 0,53 nm^2 à 0,61 x 0,48 nm^2) [46], à l'origine du changement de structure MONO/ORTHO. Au-delà de 4 moléc.maille^{-1}, les molécules s'adsorbent dans les canaux sinusoïdaux et les intersections des canaux avec leur axe principal respectivement orienté selon les axes [010] et [100] [32, 53]. Au cours de la transition ORTHO/PARA, les canaux droits elliptiques subissent une augmentation de 0,616 x 0,480 nm^2 à 0,61 x 0,50 nm^2, simultanément à une déformation des canaux sinusoïdaux qui deviennent elliptiques (0,63 x 0,47 nm^2) [46]. Ces exemples choisis volontairement se rapportent essentiellement aux cas de l'adsorption de molécules organiques de structure rigide qui présentent un diamètre moléculaire du même ordre de grandeur que l'ouverture des canaux. Il est important de souligner que de telles transitions de phase de l'adsorbant sont également observées dans le cas de l'adsorption de molécules organiques linéaires de petit diamètre moléculaire par rapport à l'ouverture des pores. La complexité de la situation est telle qu'il demeure, en l'état, très difficile de prévoir les modifications structurales susceptibles de se produire dans une zéolithe ZSM-5.

Les quelques exemples décrits dans ce paragraphe montrent qu'une zéolithe de topo-

logie MFI est susceptible de subir une ou des transformation(s) polymorphique(s). Celle(s)-ci dépend(ent) du rapport Si/Al, de la composition chimique, des défauts internes, de la température, du taux de remplissage de l'adsorbant et de la localisation des molécules adsorbées dans le réseau microporeux. La Figure 2.7 schématise l'évolution que subit la structure de la zéolithe en fonction de certains de ces paramètres. Quelques valeurs limitant les domaines sont notées à titre indicatif. Il est nécessaire de garder à l'esprit que ces paramètres sont dépendants les uns des autres et que les domaines d'existence des différentes structures varient très fréquemment d'un système à un autre.

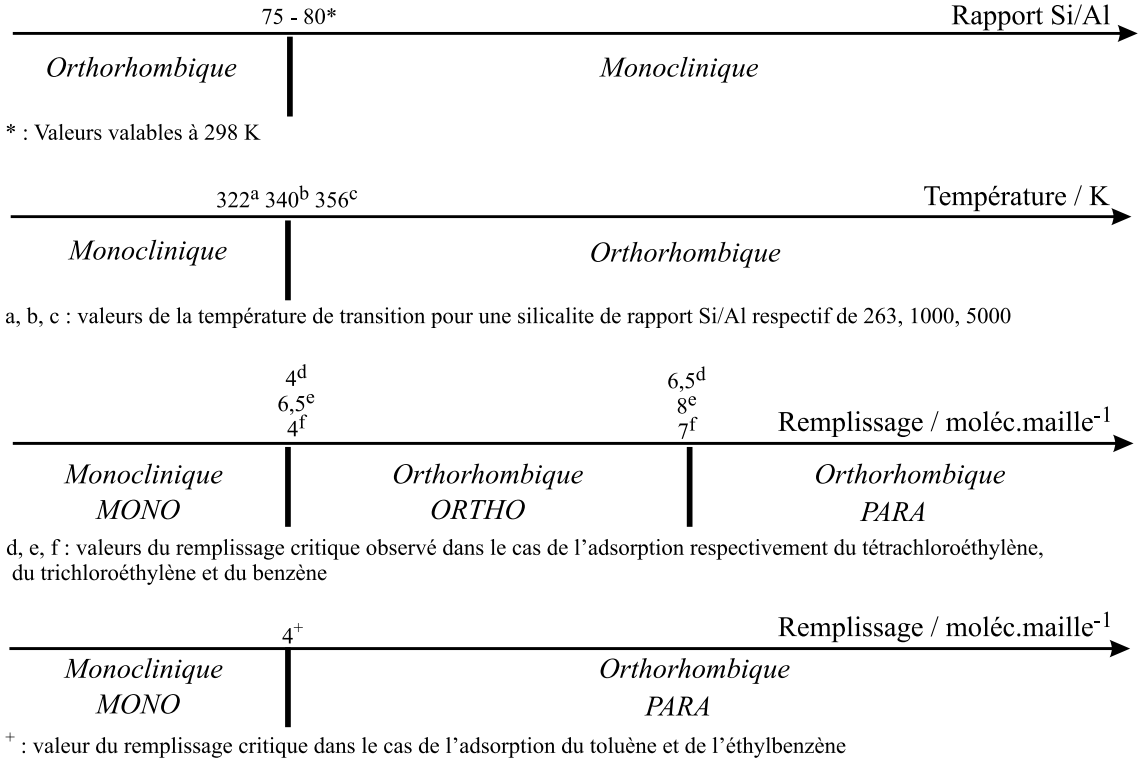

FIGURE 2.7 – *Récapitulatif de la tendance générale de l'évolution des différentes variétés polymorphiques de la zéolithe ZSM-5 en fonction du rapport Si/Al [46], de la température [46, 49] et du remplissage [38, 48, 59].*

2.8 Caractéristiques spectroscopiques

La spectroscopie infrarouge est fréquemment utilisée pour la caractérisation des zéolithes, et plus encore dans l'étude des transformations s'y rapportant. Elle fournit en effet simultanément des informations sur le solide microporeux et sur les molécules qui interagissent avec ce dernier. Il est alors possible d'observer, au niveau microscopique, le déroulement d'un processus d'adsorption sous l'éclairage de l'adsorbant et de l'adsorbat, le déroulement d'une réaction catalytique du point de vue du catalyseur, des réactifs ou

des produits...

Le mouvement des atomes dans un solide s'effectue dans le cadre de vibrations de réseau et de vibrations moléculaires. Dans la gamme de l'infrarouge moyen, le spectre représentatif du réseau de la zéolithe résulte des vibrations des unités de construction tétraédriques TO_4 ($T = Si^{4+}$, Al^{3+}) [61].

La caractérisation des structures de zéolithes par spectroscopie infrarouge remonte au début des années 60. Les recherches étaient basées sur l'attribution des bandes fondamentales de ces minéraux à l'état naturel [62, 63] et de synthèse [64]. En 1971, Flanigen *et al.* [61] décrivent les zéolithes à partir d'un modèle d'unités de construction tétraédriques. Ils réalisent alors la première analyse des vibrations de réseau de ces composés et parviennent à classer les bandes de réseau en fonction des vibrations des unités de constructions tétraédriques dans le domaine de l'infrarouge moyen [61, 65]. Le Tableau 2.2 répertorie les différentes attributions des bandes d'absorption proposées par Flanigen *et al.* [61, 65].

TABLEAU 2.2 – *Attributions conventionnelles des bandes de vibration de la charpente zéolithique d'après Flanigen et al. [65]. Les abréviations str. et δ désignent respectivement les vibrations d'élongation (stretching) qui peuvent être symétriques (s) ou antisymétriques (as) et les vibrations de déformation angulaire.*

Vibrations internes aux tétraèdres			
1250-950 cm^{-1}	as-str. *(O-T-O)*	Elongation asymétrique	$\leftarrow OT \leftarrow O$
720-650 cm^{-1}	s-str. *(O-T-O)*	Elongation symétrique	$\leftarrow OTO \rightarrow$
500-420 cm^{-1}	δ *(O-T-O)*	Déformation de l'angle (TOT)	
Vibrations externes aux tétraèdres			
1150-1050 cm^{-1}	as-str. *(T-O-T)*	Elongation asymétrique	$\leftarrow TO \leftarrow T$
720-650 cm^{-1}	s-str. *(T-O-T)*	Elongation symétrique	$\leftarrow TOT \rightarrow$
650-500 cm^{-1}		Vibration des doubles anneaux ($D_6R, ...$)	
420-300 cm^{-1}		Ouverture des pores	

Cette classification était acceptée jusqu'à présent mais de nouvelles études ont été effectuées en considérant les unités de construction *O-T-O* ou *T-O-T* (*T* étant Si ou Al) à la place des unités de construction tétraédriques [66, 67]. Le silicium et l'aluminium possédant des masses atomiques très proches, aucune distinction entre les deux ne peut être faite par spectroscopie infrarouge [67]. Les vibrations des constructions *O-T-O* sont des vibrations internes aux tétraèdres, faiblement affectées par les modifications de réseau. Les vibrations des constructions *T-O-T* sont des vibrations externes aux tétraèdres et dépendent de la nature du réseau et de sa symétrie.

Depuis une dizaine d'années, des méthodes de calcul numérique se sont développées et s'appliquent spécifiquement aux systèmes zéolithiques. Parmi ces méthodes, la *simulation numérique de la dynamique moléculaire* a remis en cause les fondements de la classification de Flanigen *et al.* [61, 65]. Smirnov *et al.* [68] ont étudié les modes de vibration de la charpente zéolithique et ont souligné la nécessité de nuancer les attributions des bandes infrarouge au regard des dimensions des unités de construction secondaires, auxquelles elles se réfèrent.

Par exemple, les modes fondamentaux de vibration des petites unités de construction, de type *O*-*T*-*O* ou *T*-*O*-*T*, ne sont pas localisés dans un domaine étroit de nombre d'onde mais dans un très large domaine, de l'ordre de plusieurs centaines de cm^{-1}. Un exemple peut en être donné avec l'élongation symétrique (s-str. *T*-*O*-*T*) qui ne conduit pas à une absorption unique vers 800 cm^{-1} mais à une série de bandes d'absorption dont la principale est localisée autour de 800 cm^{-1} et dont les autres s'étendent de 800 à 100 cm^{-1}. De même, la déformation d'angle δ(*T*-*O*) donne lieu à une absorption discontinue de 600 à 50 cm^{-1}, avec une bande principale vers 450 cm^{-1}. Dans ces deux cas, pour des raisons pratiques, les dénominations s-str. *T*-*O*-*T* et δ(*T*-*O*) peuvent être conservées pour les contributions principales à 800 et à 450 cm^{-1}. Toutefois, il faut garder à l'esprit que ces bandes ne correspondent pas à un mode fondamental donné, mais à la combinaison de plusieurs modes, dont l'un a une contribution prépondérante. Ce comportement peut être généralisé à la *quasi*-totalité des modes de vibration des petites unités de construction, à l'exception de ceux d'élongation antisymétrique (as-str) qui se caractérisent par des zones d'absorption étroites, localisées vers 1200-1000 cm^{-1}. Les unités de construction plus importantes, comme les doubles anneaux et les ouvertures de pores, ne possèdent a *priori* pas de modes de vibration spécifiques. Ainsi, il n'est pas possible d'assigner, comme cela était fait jusqu'alors dans les régions 650-500 cm^{-1} et 420-300 cm^{-1}, des bandes infrarouge propres à leurs vibrations.

Ces nouvelles études sur les modes de vibration de la charpente zéolithique montrent que les spectres infrarouge doivent être interprétés avec prudence. Indépendamment de Smirnov *et al.* [69–71], Nicholas *et al.* [72] ont également fait des calculs par dynamique moléculaire mais avec d'autres paramètres de simulation, et comparé le spectre simulé avec un spectre expérimental [73]. Les attributions des bandes de vibration de la zéolithe proposées, suite aux études théoriques par simulation sont données dans le Tableau 2.3.

TABLEAU 2.3 – *Attributions des bandes de vibration infrarouge de la zéolithe proposées suites aux études théoriques. Les abréviations str. et δ désignent respectivement les vibrations d'élongation qui peuvent être symétriques (s) ou antisymétriques (as) et les vibrations de déformation angulaire.*

	Mode de	Position / cm^{-1}		
[65]	vibration	[68, 69]	[71]	[72]
1250-950	as-str. *Si-O-Si*	1113	1176	1099
1150-1050	as-str. *O-Si-O*	1080	-	-
720-650	s-str. *Si-O-Si*	750	785	806
	Bande	-	590	-
	complexe	540	-	545
500-420	*δSi-O*	480	492	464

Références bibliographiques

[1] A. Crönstedt. Kongl. svenska vetenskaps academiens handlingar stockholm, **17**, 120, (1756).

[2] J. B. Nagy, P. Bodart, I. Hannus, et I. Kiricsi. *Synthesis, caraterization and use of zeolitic micoporous mateials.* DecaGen Ltd, Hungary, 1998.

[3] D. W. Breck. *Zeolite molecular sieves structure chemistry and use.* John Wilay & Sons,New York, 1974.

[4] J. B. Nagy, P. Bodart, H. Collette, J. E. l. Hage, A. l. Asswad, Z. Gabelica, et R. Aiello. *Aluminium distribution and cation location in various M-ZSM-5 type zeolite (M = Li, Na, K, Rb, Cs, NH_4).* Zeolites, **8**, 587, (1988).

[5] C. Baerlacher, R. W. Meier, et D. H. Olson. *Atlas of zeolite structure types.* Third Revised Edition, butterworth-Heinemann, London, 1992.

[6] R. M. Barrer, J. W. Baynham, F. W. Bultitude, et W. M. Meier. *Hydrothermal chemistry of the silicates. Part VIII. Low-temperature crystal growth of aluminosilicates, and of some gallium and germanium analogues.* J. Chem. Soc., page 195, (1959).

[7] R. M. Milton. Rapport in US patent 2, 1959.

[8] S. T. Sie. *Past, present and future role of microporous catalysts in the petroleum industry.* Stud. Surf. Sci. Catal., **85**, 587, (1994).

[9] G. T. Kokotailo, S. L. Lawton, D. H. Olson, et W. M. Meier. *Structure of synthetic zeolite ZSM-5.* Nature, **272**, 437, (1978).

[10] E. L. Wu, S. L. Lawton, D. H. Oison, A. C. Rohrman, et G. T. Kokotailo. *ZSM-5-type materials. factors affecting crystal symmetry.* J. Phys. Chem., **83**, 2777, (1979).

[11] R. J. Argauer, M. Kensington, G. R. Landolt, et N. J. Audubon. *Crystalline zeolite ZSM-5 and method of preparing the same.* Rapport in US patent Office, 1972.

[12] J. Keijsper, M. Mackay, et K. van der Berg. KNCV Katalyse Sympasium, Twente, The Netherlands, 1986.

[13] A. Nastro, P. Ciambelli, F. Crea, et R. Aiello. *Thermal analysis of zeolite ZSM-5 precursors with different Si/Al ratios.* J. Therm. Anal., **33**, 1974, (1988).

[14] T. L. Guth et P. Caullet. *Zeolite synthesis and future propects.* J. Chem. Phys., **83**, 155, (1986).

[15] A. Tissier, P. Polanek, et U. Girrbach. *Zeolite as catalysts.* Elsevier, Amtersdam, 1989.

[16] E. M. Flanigen, J. M. Bennett, R. W. Grose, J. P. Cohen, R. L. Patton, R. M. Kirchner, et J. V. Smith. *Silicalite, a new hydrophobic crystalline silica molecular sieve.* Nature, **271**, 512, (1978).

[17] G. Müller, T. Narbeshuber, G. Mirth, et J. A. Lercher. *Infrared microscopic study of sorption and diffusion of toluene in ZSM-5.* J. Phys. Chem., **98**, 7436, (1994).

[18] M. J. Remy et G. Poncelet. *A new approach to the determination of the external surface and micropore volume of zeolites from the nitrogen adsorption isotherm at 77 K.* J. Phys. Chem., **99**, 773, (1995).

[19] S. Brunauer, P. Emmett, et E. Teller. *Adsorption of gases in multimolecular layers.* J. Am. Chem. Soc., **60**, 309, (1938).

[20] F. Bouvier. *Isothermes à sous-marche. Cas de l'adsorption du trichloroéthène et du tétrachloroéthène sur une zéolithe de topologie MFI à 25 ° C.* Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, 1998.

[21] I. Suzuki, S. Namba, et T. Yashima. *Determination of external surface area of ZSM-5 type zeolite.* J. Catal., **81**, 485, (1983).

[22] W. M. Meier. *Zeolite structure.* Soc. Chem. Ind. London, 1968.

[23] R. M. Barrer. *Chemical nomenclature and formulation of compositions of synthetic and natural zeolites.* Pure Appl. Chem., **51**, 1091, (1979).

[24] *International Zeolithe Association, Database of Zeolite Structures, http ://www.iza-structure.org.*

[25] D. H. Olson, G. T. Kokotailo, et S. L. Lawton. *Crystal structure and structure-related properties of ZSM-5.* J. Phys. Chem., **85**, 2238, (1981).

[26] S. Ashtekar, A. S. McLeod, M. D. Mantle, P. J. Barrie, L. F. Gladden, et J. J. Hastings. *Determining the adsorption sites for binary mixtures of p-xylene and n-heptane in silicalite using FT-Raman spectroscopy and temperature-programmed desorption.* J. Phys. Chem. B, **104**, 5281, (2000).

[27] H. Thamm. *Adsorption site heterogeneity in silicalite : a calorimetric study.* Zeolites, **7**, 341, (1987).

[28] Y. Grillet, P. L. Llewellyn, M. B. Kenny, F. Rouquerol, et J. Rouquerol. *Evaluation of the n-nonane preadsorption method with a well characterized model adsorbent : Silicalite-I.* Pure Appl. Chem., **65**, 2157, (1993).

[29] E. De Vos Burchart, H. van Bekkum, et B. van De Graaf. *Molecular mechanics studies on MFI-type zeolites : Part 3. The monoclinic-orthorhombic phase transition.* Zeolites, **13**, 212, (1993).

[30] B. F. Mentzen et M. Sacerdote-Peronnet. *Flexibility of the framework structure in highly crystalline silicalite during the reversible monoclinic/orthorhombic solid state polymorphic phase transition.* Mater. Res. Bull., **28**, 1017, (1993).

[31] H. van Koningsveld, F. Tuinstra, H. van Bekkum, et J. C. Jansen. *The location of p-xylene in a single crystal of zeolite H-ZSM-5 with a new, sorbate-induced, orthorhombic framework symmetry.* Acta Crystallogr., **B45**, 423, (1989).

[32] H. van Koningsveld, J. C. Jansen, et H. van Bekkum. *The monoclinic framework structure of zeolite H-ZSM-5. Comparison with the orthorhombic framework of as-synthesized ZSM-5.* Zeolites, **10**, 235, (1990).

[33] R. Goyal, A. N. Fitch, et H. Jobic. *Powder neutron and X-ray diffraction studies of benzene adsorbed in zeolite ZSM-5.* J. Phys. Chem., **104**, 2878, (2000).

[34] B. F. Mentzen et F. Lefebvre. *The silicalite(MFI)/p-nitroaniline system. I. Location of the sorbed molecules at medium and high pore-fillings. A study by X-ray powder diffraction,* ^{29}*Si mas NMR and energy minimization calculations.* J. Chem. Phys., **95**, 1052, (1998).

[35] M. van Meerssche et J. Feneau-Dupont. *Introduction à la cristallographie et à la chimie structurale.* Paris, 1984.

[36] H. van Koningsveld, H. van Bekkum, et J. C. Jansen. *On the location and disorder of the tetrapropylammonium (TPA) ion in zeolite ZSM-5 with improved framework accuracy.* Acta Crystallogr., **B43**, 127, (1987).

[37] H. van Koningsveld et H. van Bekkum. *The location of p-dichlorobenzene in a single crystal of zeolite H-ZSM-5 at high sorbate loading.* Acta Crystallogr., **B52**, 140, (1996).

[38] F. Mentzen et F. Lefebvre. *Flexibility of the MFI silicalite framework upon benzene adsorption at higher pore-fillings : a study by X-ray powder diffraction, NMR and molecular mechanics.* Mater. Res. Bull., **32**, 813, (1997).

[39] Y. Long, Y. Sun, H. Zeng, Z. Gao, T. Wu, et L. Wang. *Studies on the formation and characteristics of two types of p-xylene/silicalite-1 associates.* J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem., **28**, 1, (1997).

[40] B. F. Mentzen et F. Lefebvre. *The silicalite/p-xylene system : part II - the correct choice for structural and theoretical parameters in computer simulations of non-bonded sorbent/sorbate interactions.* Mater. Res. Bull., **20**, 613, (1995).

[41] H. Lermer, M. Draeger, J. Steffen, et K. K. Unger. *Synthesis and structure refinement of ZSM-5 single crystals.* Zeolites, **5**, 131, (1985).

[42] J. C. Lin, K. J. Chao, et Y. Wang. *The location of cations in cs-exchanged ZSM-5 zeolite.* Zeolites, **11**, 376, (1991).

[43] C. A. Fyfe, G. J. Kennedy, G. T. Kokotailo, et C. T. Deschutter. *Investigation of the dealumination of high silica zeolite A (ZK-4) by* ^{29}*Si Magic-angle-spining NMR spectroscopy.* J. Chem. Soc. chem. conversion, **16**, 1093, (1984).

[44] D. G. Hay, H. Jaeger, et G. W. West. *Examination of the monoclinic/orthorhombic transition in silicalite using XRD and silicon NMR.* J. Phys. Chem., **89**, 1070, (1985).

[45] J. M. Chezeau L. Delmotte, T. Hasebe, et N. B. Chanh. *Low temperature orthorhombic monoclinic transition in as-synthesized MFI siliceous zeolites.* Zeolites, **11**, 729, (1991).

[46] F. Mentzen et P. Gelin. *The silicalite/p-xylene system : Part I - flexibility of the MFI framework and sorption mechanism observed during p-xylene pore-filling by x-ray powder diffraction at room temperature.* Mater. Res. Bull., **30**, 373, (1995).

[47] B. F. Mentzen, J. M. Letoffe, et P. Claudy. *Enthalpy change and temperature of the reversible monoclinic-orthorhombic phase transition in MFI type zeolitic materials.* Thermochim. Acta, **288**, 1, (1996).

[48] V. François. *Caractérisation physico-chimique des solides poreux modèles de type zéolithe MFI et silice mésoporeuse MCM-41. Approche thermodynamique et structurale du processus d'adsorption vis-à-vis des chlorures éthyléniques.* Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, 2001.

[49] W. C. Conner, R. Vincent, P. Man, et J. Fraissard. *Flexibility in zeolites : ^{29}Si NMR studies of ZSM-5 frame transitions.* Catal. Lett., **4**, 75, (1990).

[50] A. Endoh. *Calorimetric study of the monoclinic-orthorhombic phase transition in highly siliceous zeolite ZSM-5.* Zeolites, **8**, 250, (1998).

[51] B. F. Mentzen et J. C. Vedrine. *Phases cristallines de zéolithes pentasil formées par adsorption de n-hexane et de p-xylène.* Acad. Sc. Paris, **301 II**, 1017, (1985).

[52] Y. Huang. *An FT-raman study of sorbate-induced structural changes in zeolite ZSM-5.* J. Am. Chem. Soc., **118**, 7233, (1996).

[53] H. van Koningsveld. *Localization of non-framework species in MFI.* J. Mol. Catal. A : Chem., **134**, 89, (1998).

[54] H. van Koningsveld, J. C. Jansen, et A. J. De Man. *Single-crystal structure analysis and energy minimizations of a MFI-type zeolite at low p-dichlorobenzene sorbate loading.* Acta Crystallogr., **B52**, 131, (1996).

[55] Y. Huang et P. Qiu. *A Fourier Transform Raman study of the effect of Si/Al ratio on phase transitions in zeolite ZSM-5 induced by adsorption of p-dichlorobenzene.* Langmuir, **15**, 1591, (1999).

[56] B. F. Mentzen. *Structural correlations between the framework symmetry of highly siliceous MFI zeolitic materials (silicalite, ZSM-5 for Si/Al > 75) and the location or the geometry of sorbed molecules.* Mater. Res. Bull., **27**, 831, (1992).

[57] B. F. Mentzen et F. Lefebvre. *Structural study of the silicalite (MFI)/tetrachlorethylene (TCET) host-guest system by X-ray powder diffraction and ^{2}9Si NMR. Locations of the TCET molecules at low and high pore-fillings.* C.R. Acad. Sci. Paris, **843**, (2000).

[58] B. F. Mentzen et F. Lefebvre. *Evolution of host/guest interactions during adsorption of tetrachloroethylene (TCET) by silicalite (MFI) - A study by X-ray powder diffraction, NMR and molecular mechanics.* Mater. Res. Bull., **37**, 957, (2002).

[59] Y. Huang et E. A. Havenga. *Probing the locations of benzene molecules inside completely siliceous ZSM-5 by FT-Raman spectroscopy.* J. Phys. Chem. B, **104**, 5084, (2000).

[60] F. Marlow, G. Reck, J. Kornatowski, W. Hill, et J. Caro. *Structure of dipole chains in a MFI type molecular sieve.* J. Phys. Chem., **100**, 1688, (1996).

[61] E. M. Flanigen, H. Khatami, et H. A. Szymanski. *Infrared structural studies of zeolite frameworks.* J, Adv. Chem. Ser., **101**, 201, (1971).

[62] B. D. Saksena. *Infrared absorption studies of some silicate structures.* Trans. Faraday Soc., **57**, 242, (1960).

[63] R. G. Milkey. *Infrared spectra of some tectosilicates.* Am. Mineral., **45**, 990, (1960).

[64] V. Stubican et R. Roy. *Infrared spectra of layer-structure silicates.* J. Am. Ceram. Soc., **44**, 625, (1961).

[65] E. M. Flanigen. *Structural analysis by infrared spectroscopy.* Zeolite Chemistry and Catalysis. Advances in Chemistry Series, New York, page 80, (1974).

[66] A. J. M. de Man, B. W. H. van Beest, M. Leslie, et R. A. van Santen. *Lattice dynamics of zeolitic silica polymorphs.* J. Phys. Chem., **94**, 2524, (1990).

[67] R. Szostak et T. L. Thomas. *Reassessment of zeolite and molecular sieve framework infrared vibrations.* J. Catal., **101**, 549, (1986).

[68] K. S. Smirnov et D. Bougeard. *Computer modeling of the infrared spectra of zeolite catalysts.* Catal. Today, **70**, 243, (2001).

[69] K. S. Smirnov et B. van de Graaf. *On the origin of the band at 960 cm^{-1} in the vibrational spectra of Ti-substituted zeolites.* Microporous Mater., **7**, 13, (1996).

[70] K. S. Smirnov et D. Bougeard. *Molecular dynamics study of the vibrational spectra of siliceous zeolites built from sodalite cages.* J. Phys. Chem., **97**, 9434, (1993).

[71] V. A. Ermoshin, K. S. Smirnov, et D. Bougeard. *Ab initio generalized valence force field for zeolite modelling. 1. Siliceous zeolites.* Chem. Phys., **202**, 53, (1996).

[72] J. B. Nicholas, A. J. Hopfinger, F. R. Trouw, et L. E Iton. *Molecular modeling of zeolite structure. 2. Structure and dynamics of silica sodalite and silicate force field.* J. Am. Chem. Soc., **113**, 4792, (1991).

[73] J. B. Nicholas, J. Mertz, F. R. Trouw, L. E Iton, et A. J. Hopfinger. *soumis à publication.*

Chapitre 3

Adsorption de diverses molécules sur une zéolithe de type MFI

Après la présentation générale du phénomène d'adsorption et des zéolithes, ce chapitre est consacré à la synthèse des travaux de la littérature concernant l'étude de l'interaction de certains composés organiques volatils (saturés, aromatiques ou éthyléniques) avec des zéolithes MFI, plus particulièrement celles de molécules présentant un diamètre de l'ordre de grandeur de l'ouverture des pores de la zéolithe. La première partie de ce chapitre se rapporte à l'adsorption des hydrocarbures saturés et aromatiques. La seconde partie est dédiée à l'adsorption des composés éthyléniques, et plus précisément à celle du trichloroéthylène et du tétrachloroéthylène qui ont fait l'objet d'études antérieures au sein du laboratoire. Les questionnements qui en découlent, sont à l'origine de ce travail.

3.1 Généralités

Les zéolithes présentent un caractère organophile marqué et par conséquent constituent des matériaux poreux de choix pour adsorber de nombreux composés organiques [1–3]. Compte tenu de la taille des pores, ces zéolithes sont considérées comme des tamis moléculaires moyens [4], susceptibles d'adsorber des molécules qui présentent un diamètre au plus de 0,65 nm [2]. La quantité maximale de matière adsorbée dépend de la nature du composé organique. Elle s'échelonne jusqu'à 30 moléc.maille^{-1} pour les hydrocarbures de petite taille (méthanol [1], méthane [5]). En revanche, pour les espèces adsorbables de diamètre du même ordre de grandeur que l'ouverture des pores, telles que le benzène et ses dérivés, le remplissage maximal est toujours voisin de 8 moléc.maille^{-1}.

3.2 Adsorption de différents hydrocarbures

3.2.1 Allure des isothermes

L'interaction d'un hydrocarbure saturé du type C_nH_{2n+2} avec une zéolithe de topologie MFI se manifeste de manière générale par des isothermes de type I [2, 6–20]. Toutefois, dans le cas de l'adsorption du n-hexane, du n-heptane, du n-octane, voire du méthylpentane, les isothermes peuvent présenter selon la température d'adsorption une sous-marche bien définie ou un point d'inflexion [8, 12, 18, 21–23] (Tableau 3.1). Des études récentes ont confirmé le comportement particulier du n-hexane et du n-heptane [11–13, 24–32] au remplissage de 4 moléc.maille^{-1}. La température pour laquelle est observée la sous-marche (ou le point d'inflexion) dans les isothermes d'adsorption correspondantes diffère selon les auteurs. Ainsi, dans le cas de l'adsorption du n-hexane, Richards *et al.* [12], Eder *et al.* [29–31] ainsi que Smit *et al.* [32] la situent aux environs de 333 K, l'effet étant plus marqué lorsque la température augmente. En revanche, Yang *et al.* [26] considèrent que la limite supérieure du domaine d'existence de la sous-marche est de l'ordre de 383 K. Sun *et al.* [13] situent le domaine d'existence de la sous-marche entre 310 K et 360 K ; en dehors de ce domaine, une isotherme de type I est observée.

L'adsorption d'hydrocarbures saturés cycliques, tels que le cyclopentane, est aussi caractérisée par des isothermes de type I à haute température (T > 343 K) [33, 34] et des isothermes à sous-marche aux températures inférieures à 343 K [13, 33, 34] (Tableau 3.1).

L'adsorption des hydrocarbures aromatiques induit dans certains cas des isothermes à sous-marche(s) au remplissage de 4 moléc.maille^{-1} [16, 35, 36, 36–41]. Comme dans le cas des hydrocarbures saturés, le domaine de température dans lequel est observée la sous-marche, varie selon les auteurs. A titre d'exemple, Song *et al.* observent une sous-marche dans l'isotherme d'adsorption du p-xylène entre 323 et 348 K, alors que Lee *et al.* [36] l'observent dans un domaine de température compris entre 273 et 323 K. Dans le cas particulier du benzène et du p-xylène, deux sous-marches sont susceptibles d'être observées suivant le domaine de température exploré, la seconde sous-marche étant localisée à un remplissage de 6 moléc.maille^{-1} (Tableau 3.1).

La localisation de la (ou des) sous-marche(s) dans l'échelle des pressions relatives dépend de la température et du rapport Si/Al de la zéolithe. Une augmentation de la température ou une diminution du rapport Si/Al induit un déplacement de la sous-marche vers des valeurs plus élevées de la pression relative [35].

3.2.2 Origine des isothermes à sous-marche

L'étude des isothermes d'adsorption à sous-marche dans le cas de l'adsorption des composés aromatiques a fait l'objet d'un grand nombre de travaux dans la littérature [35, 36, 40, 42–47]. Les différentes hypothèses qui ont été successivement envisagées pour

expliquer leur existence sont présentées dans ce qui suit.

TABLEAU 3.1 – *Quelques exemples d'espèces adsorbables avec lesquelles ont été observées des isothermes d'adsorption à sous-marche (ou à point d'inflexion) sur la silicalite à la température T (DSC : calorimétrie différentielle, ATG : analyse thermogravimétrique, TEOM : Tapered Element Oscillating Microbalance, n_{max} : quantité maximale de matière adsorbée).*

Espèce adsorbable	T / K	n_{max}/ moléc.maille^{-1}	Technique utilisée	Référence
n-Hexane	333	7,5	ATG	Richards [12]
	303	8,1	TEOM	Zhu [23]
Isobutane	303	8,2	TEOM	Zhu [23]
	308	7,9	ATG	Sun [48]
2-Méthylpentane	303	5,2	TEOM	Zhu [23]
	338	4,0	TEOM	Zhu [23]
Cyclopentane	304	9,1	ATG	Duan [33]
	323	7,8	ATG	Duan [33]
Benzène	301	8,4	DSC	Thamm [16]
	303	8,3	ATG	Guo [40]
	303	8,0	ATG	Szabelski [38]
	273-303	8,0	ATG	Chiang [41]
	273-303	8,4	ATG	Lee [36]
	323	4,5	ATG	Guo [40]
	323	6,8	ATG	Song [35]
Ethylbenzène	263-283	6,0	ATG	Lee [36]
Bromobenzène	301	7,6	DSC	Thamm [16]
p-Xylène	-	7,6	ATG	Richards [37]
	303	6,2	ATG	Szabelski [38]
	313	7,6	ATG	Richards [37]
	273-323	8,1	ATG	Lee [36]
	333-343	8,0	ATG	Long [39]
	323-348	8,0	ATG	Song [35]
Toluène	263-303	7,5	ATG	Lee [36]
	323	7,0	ATG	Song [35]

Une transition de phase de l'adsorbat. Tout d'abord, la sous-marche a été considérée comme une signature d'un changement de phase de l'adsorbat par Thamm *et al*. [16, 49, 50] à la fin des années 1980. En effet, l'allure particulière des courbes de chaleur d'adsorption des hydrocarbures aromatiques sur une silicalite témoigne de l'hétérogénéité des sites d'adsorption (Figure 3.1). Thamm *et al.* [16, 49] ont alors suggéré dans le cas

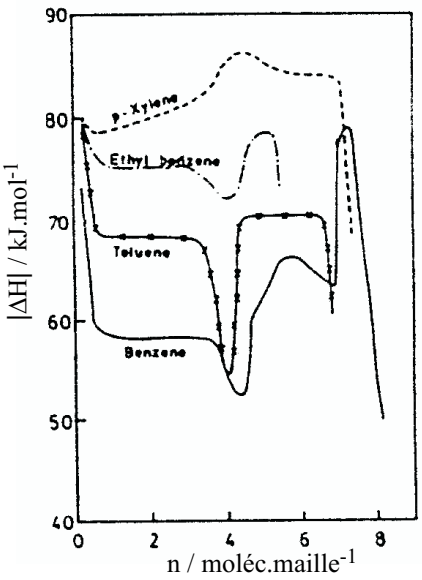

FIGURE 3.1 – *Courbes de chaleur isostérique d'adsorption du benzène, du toluène, du éthylbenzène et du p-xylène sur une silicalite en fonction du remplissage à 301 K [16, 49, 50].*

de l'adsorption du benzène, du toluène et de l'éthylbenzène que les quatre premières molécules sont adsorbées sur des sites énergétiquement favorables, suffisamment éloignés les uns des autres de telle sorte que les molécules ne puissent pas interagir entre elles. Cette considération repose sur l'allure *quasiment* horizontale que manifestent les courbes de chaleur d'adsorption dans le domaine de remplissage 0,5-4 moléc.maille^{-1}. Au-delà de ce remplissage, les courbes présentent un minimum suivi d'un maximum attribués respectivement à une adsorption des molécules sur des sites énergétiquement moins favorables et à des interactions adsorbat/adsorbat fortes liées à un changement d'état de la phase adsorbée. Le second maximum localisé à 8 moléc.maille^{-1}, dans le cas de l'adsorption du benzène, est attribué à une seconde transition de phase de l'adsorbat. La partie ascendante de la courbe de chaleur d'adsorption du p-xylène dans le domaine de remplissage inférieur à 4 moléc.maille^{-1}, témoigne d'interactions adsorbat/adsorbat non négligeables dues à la présence des groupements méthyle.

Un changement de symétrie dans la structure de l'adsorbant. Au début des années 1990, selon Snurr *et al.* [42, 43], la sous-marche localisée au remplissage de 4 moléc.maille^{-1} dans les isothermes d'adsorption du p-xylène et du benzène sur une silicalite, résulterait d'un changement de symétrie du type ORTHO/PARA de l'adsorbant. Une modification de la taille et de la forme des canaux sinusoïdaux entre les phases ORTHO et PARA serait suffisante pour rendre compte de l'augmentation abrupte de la quantité de matière adsorbée. Ce changement de symétrie ORTHO/PARA s'accompagne d'une va-

riation d'entropie molaire de l'ordre de -210 J.K^{-1}.mol^{-1} dans le cas de l'adsorption du p-xylène et de l'ordre de -180 J.K^{-1}.mol^{-1} dans le cas du système silicalite/benzène [36].

Une adsorption par site. Fin des années 1990, Narkiewicz-Michalek *et al.* [46, 47] ont modélisé le processus d'adsorption du p-xylène et du benzène sur une silicalite dans un domaine de température 273-323 K en considérant une hétérogénéité énergétique des sites du même type, hétérogénéité due à la présence de défauts chimiques et/ou géométriques dans la microporosité de l'échantillon. Ces auteurs ont montré que la présence de sous-marche (s) (une dans le cas du p-xylène et deux dans le cas du benzène) résulterait d'une redistribution coopérative des molécules adsorbées sur les différents sites d'adsorption. Dans

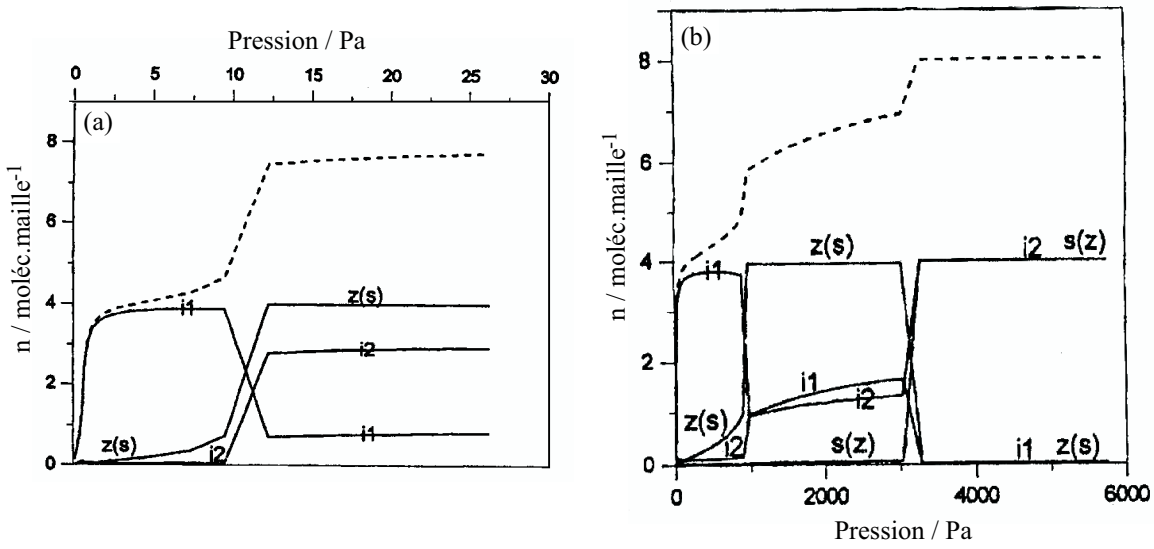

FIGURE 3.2 – *Localisation des molécules dans la porosité de la silicalite lors de l'adsorption (a) du p-xylène et (b) du benzène à 303 K. i_1, i_2 représentent deux configurations distinctes des molécules dans les intersections, z(s) et s(z) indiquent l'occupation non différenciée des canaux sinusoïdaux (z) et droits (s). La courbe en pointillés représente l'isotherme d'adsorption. [46, 47]*

le domaine de remplissage 0-4 moléc.maille^{-1}, les molécules de p-xylène et de benzène seraient localisées préférentiellement aux intersections des canaux droits et sinusoïdaux avec une orientation préférentielle notée (i1) (Figure 3.2.a). Au-delà de ce remplissage, les molécules de p-xylène occuperaient toujours les intersections mais en adoptant une orientation préférentielle notée (i2), ainsi qu'un autre type de site noté z(s) non différencié pour les canaux droits et les canaux sinusoïdaux. La même situation est globalement décrite dans le cas de l'évolution du système benzène/silicalite à la première sous-marche de l'isotherme (remplissage 4,5-6 moléc.maille^{-1}) à la différence qu'aux intersections des canaux droits et sinusoïdaux, les molécules de benzène adoptent les deux orientations

(i1) et (i2) dans les mêmes proportions (Figure 3.2.b). A la seconde sous-marche de l'isotherme (remplissage 7-8 moléc.maille^{-1}), les molécules de benzène subiraient une nouvelle "redistribution" dans le réseau poreux de la zéolithe : les quatre molécules localisées dans les canaux droits accéderaient aux canaux sinusoïdaux ou inversement, les molécules localisées dans les intersections des canaux droits et sinusoïdaux adoptant une seule orientation de type (i2).

D'autres auteurs ont aussi envisagé cette hypothèse pour expliquer la sous-marche dans l'isotherme d'adsorption de diverses molécules. Selon Vlugt *et al.* [22], Smit *et al.* [32] et van Well *et al.* [24], les discontinuités observées à 4 moléc.maille^{-1} dans le cas de l'adsorption du n-hexane et du n-heptane ont été attribuées à des effets de "confinement" de la phase adsorbée dans les micropores de la zéolithe MFI. Au cours du processus d'adsorption, les premières molécules ont libre accès à la totalité de la porosité du matériau. A un remplissage plus élevé, les molécules s'adsorbent préférentiellement dans les canaux droits. Dans le cas des molécules d'isobutane, Vlugt *et al.* [22] associent l'existence du point d'inflexion à une adsorption préférentielle des molécules au niveau des intersections des canaux au remplissage de 4 moléc.maille^{-1}. Des molécules supplémentaires peuvent s'adsorber dans les canaux droits uniquement si la pression devient plus grande.

Cette dernière hypothèse semble faire l'unanimité depuis la fin des années 1990 pour expliquer l'existence d'une sous-marche dans une isotherme d'adsorption.

3.3 Adsorption des dérivés éthyléniques chlorés

Cette étude bibliographique se limite aux systèmes zéolithe MFI/trichloroéthylène et zéolithe MFI/tétrachloroéthylène en insistant particulièrement sur les travaux de Bouvier [51], Maure [52], François [53] et Floquet *et al.* [54, 55]. Rappelons que les molécules de trichloroéthylène et de tétrachloroéthylène, au même titre que le benzène, le toluène et le p-xylène, sont des composés organiques de structure rigide qui présentent un diamètre moléculaire du même ordre de grandeur que l'ouverture des canaux des zéolithes de topologie MFI.

3.3.1 Approches macroscopiques

Au travers d'une approche essentiellement macroscopique, Bouvier [51] a initié l'étude du processus d'adsorption du trichloroéthylène et du tétrachloroéthylène sur une série de zéolithes de topologie MFI de rapport Si/Al égal à 26,5, 339 et 500 et avec une silicalite (rapport Si/Al = ∞), à 298 K. Dans la suite de ce chapitre, les zéolithes MFI seront nommées respectivement ZSM-5 (26,5), ZSM-5 (339) et ZSM-5 (500). Les travaux de Maure [52] et François [53] ont complété cette approche, en étudiant les mêmes systèmes dans un domaine de température plus étendu, en conditions isothermes et isobares. La suite de cette partie présente les résultats majeurs de ces études.

Isothermes d'adsorption. Le trichloroéthylène et le tétrachloroéthylène manifestent un comportement distinct au cours de leur interaction avec les zéolithes. Dans le cas de l'adsorption du trichloroéthylène, les isothermes d'adsorption/désorption présentent une allure classique de type I dans le domaine de température compris entre 244 et 389 K [51–53] (Figure 3.3.a). Les zéolithes les plus siliciques présentent une capacité d'adsorption maximale de l'ordre de 10 moléc.maille^{-1}, résultats en accord avec les travaux de Chandak *et al.* [56] (Tableau 3.2).

Dans le cas de l'adsorption du tétrachloroéthylène, les isothermes d'adsorption/ désorption présentent, à une température comprise entre 298 K et 318 K, comme dans le cas de l'adsorption du benzène, du toluène [36] ou encore du p-xylène [35], une sous-marche au remplissage de 4 moléc.maille^{-1}, localisée à très basse pression relative ($p/p_0 \simeq 0{,}02$) [51, 53] (Figure 3.4.a et Tableau 3.2). Un résultat analogue a été observé dans le cas de l'adsorption du tétrachloroéthylène, en phase liquide, sur une zéolithe ZSM-5 (500) [57]. Toutefois, au-delà de la température de 356 K, l'isotherme d'adsorption du tétrachloroéthylène ne présente plus une allure discontinue mais une allure de type I comme dans le cas de l'adsorption de trichloroéthylène.

Différents effets du rapport Si/Al sur l'allure des isothermes d'adsorption ont été mis en évidence [51] :

⋆ Pour les échantillons siliciques (Si/Al $>$ 339), l'isotherme d'adsorption du tétrachloroéthylène présente une boucle d'hystérésis très étroite au niveau de la sous-marche,

⋆ Plus l'échantillon est silicique, plus la sous-marche est localisée dans le domaine des basses pressions relatives et plus sa verticalité est prononcée.

En ce qui concerne la quantité de matière adsorbée, plus l'échantillon est silicique, plus elle est élevée. Par exemple, à 298 K, pour les échantillons siliciques, la quantité de tétrachloroéthylène adsorbé est de l'ordre de 8 moléc.maille^{-1} alors que pour l'échantillon le moins silicique (Si/Al = 26,5), la quantité de matière adsorbée est de 6 moléc.maille^{-1}. L'effet est moins marqué dans le cas du trichloroéthylène : les quantités de matière adsorbées varient de 9 à 10 moléc.maille^{-1} pour les échantillons étudiés (Si/Al variant de 26,5 à ∞).

Grandeurs énergétiques. La chaleur d'adsorption du trichloroéthylène sur une zéolithe ZSM-5 (500) pure [51] ou mise en forme avec un liant [58] augmente tout d'abord de façon continue au fur et à mesure du remplissage des micropores, avant de diminuer de façon abrupte vers la valeur de l'enthalpie de vaporisation à remplissage élevé (Figure 3.3.b). L'accumulation progressive des molécules de trichloroéthylène dans la microporosité de la zéolithe se traduit alors par une diminution de l'entropie molaire de la phase adsorbée (Figure 3.3.c).

Dans le cas du tétrachloroéthylène, les courbes de variation d'enthalpie et d'entropie

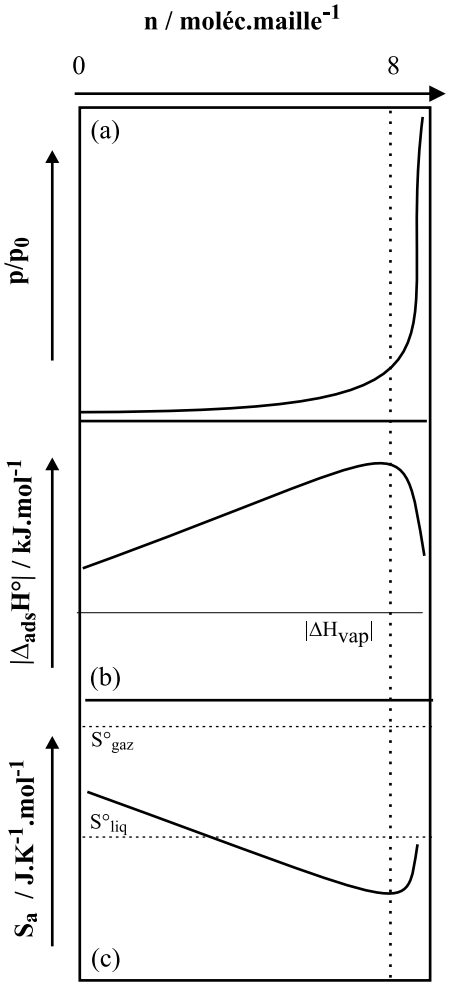

FIGURE 3.3 – *Représentation schématique (a) des isothermes d'adsorption et des courbes de variation (b) d'enthalpie isostérique d'adsorption et (c) d'entropie molaire de la phase adsorbée dans le cas de l'adsorption du trichloroéthylène sur une zéolithe de topologie MFI [51].*

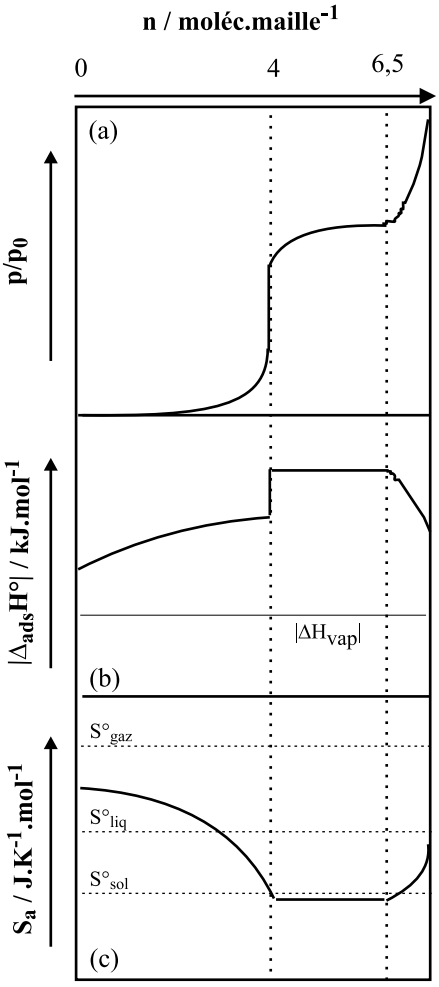

FIGURE 3.4 – *Représentation schématique (a) des isothermes d'adsorption et des courbes de variation (b) d'enthalpie isostérique d'adsorption et (c) d'entropie molaire de la phase adsorbée dans le cas de l'adsorption du tétrachloroéthylène sur une zéolithe de topologie MFI [51].*

en fonction du remplissage manifestent une allure singulière. L'évolution de l'enthalpie isostérique d'adsorption présente une discontinuité au remplissage de 4 moléc.maille^{-1} (saut énergétique de l'ordre de 10 kJ.mol^{-1}), suivie d'un plateau dans tout le domaine de remplissage de la sous-marche (Figure 3.4.b). Il en est de même dans le cas de la variation de l'entropie molaire de la phase adsorbée. Dans le domaine de coexistence du plateau, l'entropie molaire du tétrachloroéthylène adsorbé est proche de celle du tétrachloroéthylène solide (Figure 3.4.c).

TABLEAU 3.2 – *Allures des isothermes d'adsorption du trichloroéthylène et du tétrachloroéthylène sur des zéolithes de topologie MFI, obtenues par thermogravimétrie, à différentes températures T.*

Adsorbant (Rapport Si/Al)	T / K	Présence de sous-marche	Référence
Trichloroéthylène			
HZSM-5 (26,5)	298	non	[51]
HZSM-5 (339)	298-389	non	[51, 53]
HZSM-5 (500)	244-298	non	[51, 52]
Silicalite (∞)	298-389	non	[51, 53]
Tétrachloroéthylène			
HZSM-5 (26,5)	298	oui	[51]
HZSM-5 (339)	298-318	oui	[51, 53]
	356-389	non	[53]
HZSM-5 (500)	298	oui	[51]
Silicalite (∞)	298-318	oui	[51, 53]
	356-389	non	[53]

3.3.2 Approches microscopiques

Pour approfondir les différences de comportement entre le trichloroéthylène et le tétrachloroéthylène, diverses approches microscopiques, présentées dans les sous-sections suivantes, ont été mises en œuvre par les précurseurs de la thématique.

3.3.2.1 Diffraction des rayons X

François [53] a entre autre étudié par diffraction des rayons X *in situ* le processus d'adsorption du trichloroéthylène et du tétrachloroéthylène sur une zéolithe ZSM-5 (339) à 298 K. Au cours de cette étude, deux changements de structure de la zéolithe ont été mis en évidence : un changement de structure monoclinique (MONO)/orthorhombique (ORTHO1) et un changement de symétrie orthorhombique noté ORTHO1/ORTHO2 (Figure 3.5). Ces changements de structure et de symétrie de la zéolithe sont corrélés aux variations des paramètres de maille de la zéolithe au cours du remplissage. Ils se matérialisent par une rupture dans l'évolution des paramètres de maille de la zéolithe. Ces changements sont respectivement observés à 6,5 et 8,5 moléc.maille^{-1} pour le trichloroéthylène et à 4 et 6,5 moléc.maille^{-1} pour le tétrachloroéthylène.

Mentzen *et al.* [59, 60] ont mis en évidence les mêmes changements de structure dans le cas de l'adsorption du tétrachloroéthylène sur une silicalite. A remplissage nul,

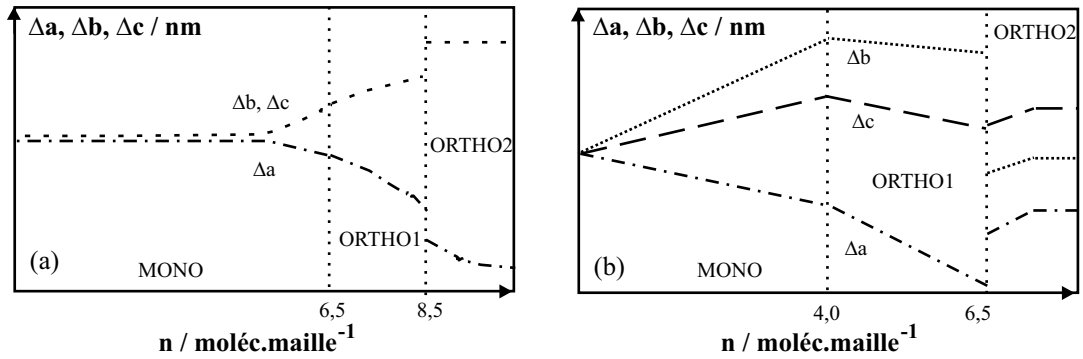

FIGURE 3.5 – *Représentation schématique de l'évolution relative des paramètres de maille (Δa, Δb et Δc) de la zéolithe ZSM-5 (339) au cours de l'adsorption (a) du trichloroéthylène et (b) du tétrachloroéthylène.*

la silicalite présente une structure monoclinique. A 4 moléc.maille^{-1}, la silicalite présente une structure orthorhombique de symétrie *Pnma* (ORTHO) dans laquelle les molécules sont localisées dans les sites III. Le changement de structure MONO/ORTHO est attribué aux fortes interactions entre les atomes de chlore et les atomes d'oxygène de la silicalite. A fort remplissage (8 moléc.maille^{-1}), une structure orthorhombique de symétrie $P2_12_12_1$ (PARA) est mise en évidence. A ce remplissage, les molécules sont localisées dans les sites I et III.

Ces études par diffraction des rayons X montrent, entre autre, la grande flexibilité de la charpente zéolithique quelle que soit la molécule adsorbée, mais ne permet pas de corréler l'existence d'une sous-marche dans une isotherme d'adsorption à un changement de structure de l'adsorbant. Les changements MONO/ORTHO ou ORTHO1/ORTHO2 observés dans le cas de l'adsorption du trichloroéthylène et du tétrachloroéthylène n'ont pas permis d'élucider la différence de comportement des deux dérivés chlorés.

3.3.2.2 Spectroscopie infrarouge

Maure [52] a étudié par spectroscopie infrarouge *in situ* le processus d'adsorption du trichloroéthylène et du tétrachloroéthylène sur une zéolithe ZSM-5 (500), à 298 K. Il a analysé l'évolution des bandes d'absorption caractéristiques de la zéolithe ZSM-5 (500) et de la phase adsorbée (trichloroéthylène et tétrachloroéthylène) en fonction du remplissage. Parmi les résultats obtenus, trois observations majeures ont été retenues :

• Les groupements hydroxyle sont considérés comme des sites privilégiés d'adsorption uniquement dans le cas du trichloroéthylène.

• Des discontinuités dans les variations de la position et de l'intensité des bandes d'absorption de la charpente zéolithique et des groupements hydroxyle de surface apparaissent aux mêmes remplissages critiques que ceux observés dans les courbes

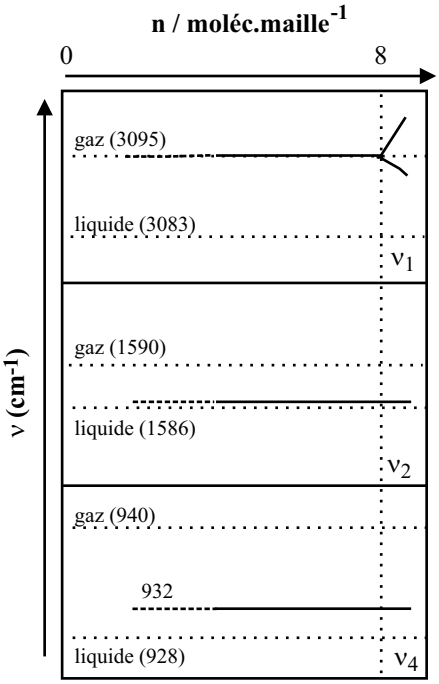

FIGURE 3.6 – *Représentation schématique de l'évolution de la position des bandes infrarouge caractéristiques des modes d'élongation du trichloroéthylène, au cours du remplissage de la zéolithe ZSM-5 (500). La position des mêmes bandes dans les phases liquide et gazeuse est indiquée en pointillés.*

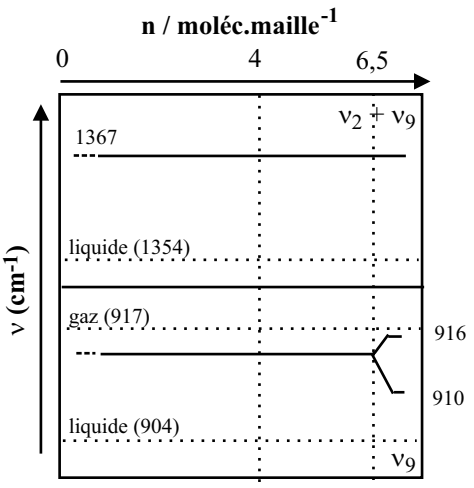

FIGURE 3.7 – *Représentation schématique de l'évolution de la position des bandes infrarouge caractéristiques des modes d'élongation du tétrachloroéthylène, au cours du remplissage de la zéolithe ZSM-5 (500). La position des mêmes bandes dans les phases liquide et gazeuse est indiquée en pointillés.*

de variation des grandeurs macroscopiques, à savoir : 8 moléc.maille^{-1} pour le trichloroéthylène, 4 et 6,5 moléc.maille^{-1} pour le tétrachloroéthylène.

• Les bandes d'absorption de la phase adsorbée ne changent *quasiment* pas de position au cours du processus d'adsorption, hormis à remplissage élevé (8 moléc.maille^{-1} pour le trichloroéthylène et 6,5 moléc.maille^{-1} pour le tétrachloroéthylène) où certaines bandes sont dédoublées (Figures 3.6 et 3.7).

A partir de cette dernière observation, il a pu être conclu qu'aucune transition de phase du tétrachloroéthylène adsorbé n'est mise en évidence au remplissage critique de 4 moléc.maille^{-1}. Cet état de fait interdit de considérer la sous-marche dans l'isotherme d'adsorption du tétrachloroéthylène comme la conséquence d'une transition de phase de l'adsorbat.

3.3.2.3 Diffraction des neutrons

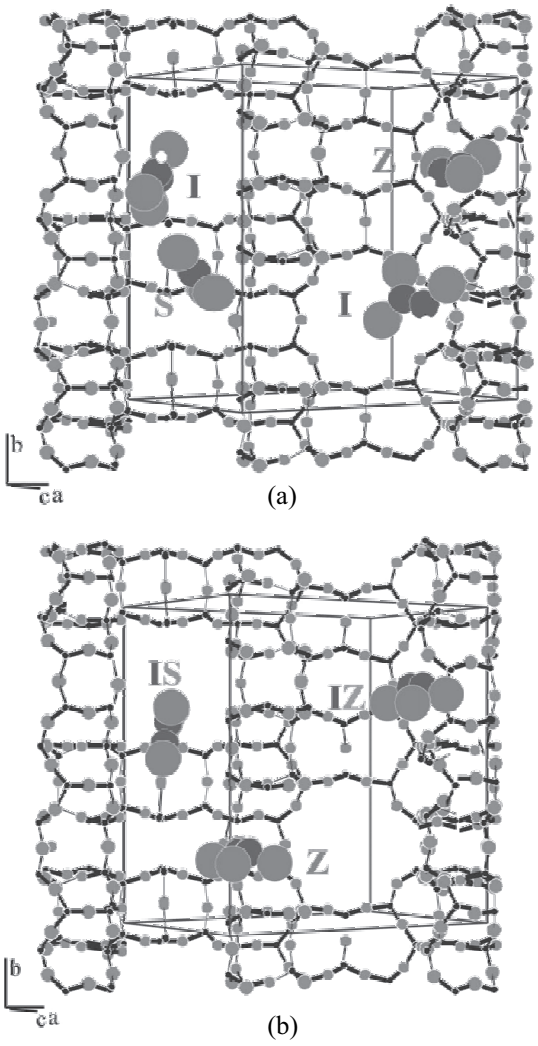

FIGURE 3.8 – *Position des molécules de trichloroéthylène dans les trois sites de la porosité d'une silicalite-I (a) à faible remplissage (1,2 < n < 3,75 moléc.maille^{-1}) et (b) à remplissage élevé (5 < n < 8 moléc.maille^{-1}). S, Z, I représentent les molécules adsorbées respectivement dans les canaux droits, les canaux sinusoïdaux et aux intersections. IZ et IS représentent une position intermédiaire entre les intersections et les canaux sinusoïdaux et entre les intersections et les canaux droits.*

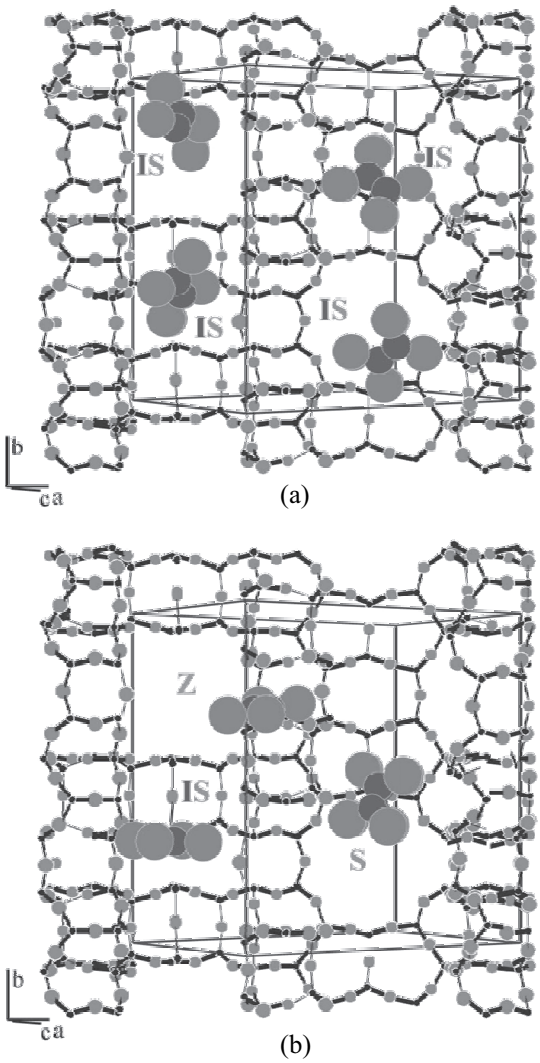

FIGURE 3.9 – *Position des molécules de tétrachloroéthylène dans les trois sites de la porosité d'une silicalite-I (a) à faible remplissage (1 < n < 4 moléc.maille^{-1}) et (b) à remplissage élevé (5 < n < 8 moléc.maille^{-1}). S, Z représentent les molécules adsorbées respectivement dans les canaux droits, les canaux sinusoïdaux. IS représente une position intermédiaire entre les intersections et les canaux droits.*

L'étude du processus d'adsorption du trichloroéthylène et du tétrachloroéthylène sur une silicalite I, menée par Floquet *et al.* [55], par diffraction des neutrons a permis de déterminer avec précision la position des molécules au cours du remplissage de la zéolithe. Cette étude met en évidence une adsorption par sites des molécules de trichloroéthylène et de tétrachloroéthylène. Les Figures 3.8 et 3.9 en donnent une illustration en fonction du remplissage.

Le trichloroéthylène s'adsorbe dans les trois types de site de la microporosité de la zéolithe dès les premières molécules adsorbées. Toutefois, leurs orientations dépendent du remplissage de la silicalite. A faible remplissage (n < 3,75 moléc.maille^{-1}), les molécules situées dans les intersections des canaux sinusoïdaux et des canaux droits (I) sont orientées *quasiment* perpendiculairement au plan (010). Les molécules situées dans les canaux sinusoïdaux (Z) et les canaux droits (S) sont inclinées respectivement à 30^o et 55^o par rapport au plan (010) (Figure 3.8.a). A fort remplissage (5 < n < 8 moléc.maille^{-1}), les molécules occupent toute la microporosité de la zéolithe et s'orientent soit parallèlement soit perpendiculairement au plan (010). Les molécules situées entre les intersections et les canaux sinusoïdaux (IZ) et dans les intersections (I) s'orientent parallèlement au plan (010), alors que les molécules situées entre les intersections et les canaux droits (IS) sont orientées perpendiculairement au plan (010) (Figure 3.8.b).

Dans le cas du tétrachloroéthylène, les molécules s'adsorbent préférentiellement entre les intersections et les canaux droits (IS) jusqu'à un remplissage de 4 moléc.maille^{-1}. Elles sont inclinées à 55^o par rapport au plan (010). Le fait que les molécules s'adsorbent sur un même type de sites d'adsorption est caractéristique de fortes interactions adsorbant/adsorbat (Figure 3.9.a). A fort remplissage (5 < n < 8 moléc.maille^{-1}), les molécules se réorientent et accèdent à tous les sites d'adsorption de la zéolithe. Les molécules situées entre les intersections et les canaux droits (IS) et dans les intersections (I) s'orientent parallèlement au plan (010) alors que les molécules situées dans les canaux droits (S) sont inclinées de 66^o par rapport au plan (010) (Figure 3.9.b).

3.4 Etat de l'art sur la compréhension des isothermes à sous-marche (ou à point d'inflexion)

Au regard de ces études macroscopiques et microscopiques, la sous-marche n'est pas caractéristique d'un changement de structure de l'adsorbant, ni d'une transition de phase de l'adsorbat mais d'une adsorption par site. Elle est observée dans un grand nombre de cas au remplissage de 4 moléc.maille^{-1}, les premières molécules étant localisées aux intersections des canaux droits et sinusoïdaux [7, 22, 38, 61–64]. A ce remplissage, les interactions adsorbat/adsorbat provoquent un changement d'orientation des molécules qui peuvent atteindre des sites plus énergétiquement favorables jusqu'ici inaccessibles (sites I). Au-delà de ce remplissage, les molécules accèdent aux sites vacants de la microporosité

de la zéolithe.

A ce stade, il semble nécessaire de déterminer les différents paramètres influençant l'adsorption par site des molécules. Suite à son étude sur l'adsorption des dérivés chlorés, François [53] a émis l'hypothèse que la symétrie influence le processus d'adsorption des molécules. D'autre part, les molécules dont la signature est une isotherme à sous-marche, présentent en général une taille du même ordre de grandeur que l'ouverture des canaux [17, 36, 46, 47, 65]. L'adsorption par site semble donc être liée à la symétrie et à la taille des molécules adsorbées par rapport à l'ouverture des canaux. Comme le montre la Figure 3.10, plus le degré de symétrie est élevé, plus la sous-marche de l'isotherme est verticale. Pour un même degré de symétrie, la sous-marche est plus ou moins marquée selon la taille de la molécule adsorbée.

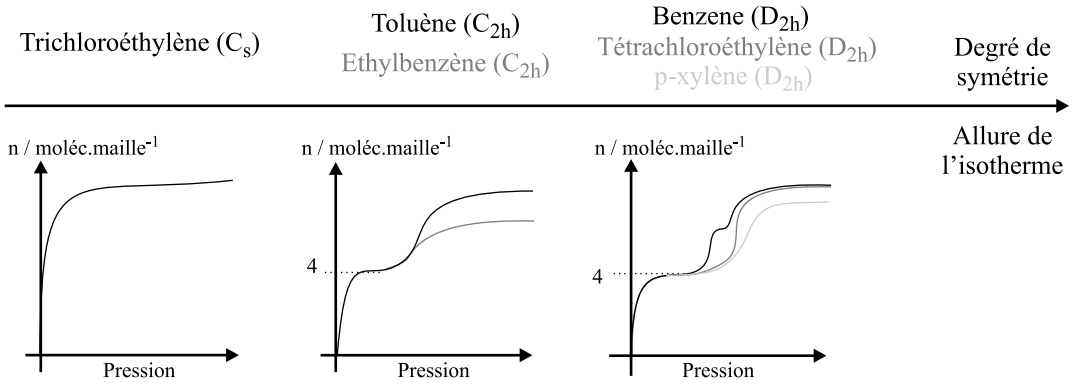

FIGURE 3.10 – *Relation entre le degré de symétrie et la taille de la molécule adsorbée et l'allure de l'isotherme d'adsorption. Les indications entre parenthèse correspondent au groupe de symétrie de la molécule.*

Afin de confirmer l'importance de ces deux facteurs, deux molécules de même symétrie que le tétrachloroéthylène mais de taille inférieure ont été choisies : l'éthylène et le tétraméthyléthylène. L'adsorption de ces deux composés a été étudiée sur une zéolithe de type MFI et à titre de comparaison sur une silice non poreuse : l'Aérosil 200. Deux approches ont été mises en œuvre pour caractériser le processus d'adsorption, une approche macroscopique par thermogravimétrie et une approche microscopique par spectroscopie infrarouge *in situ*. Cette dernière technique permet l'analyse simultanée des modifications de l'espèce adsorbée et de l'adsorbant.

Références bibliographiques

[1] G. T. Kokotailo, S. L. Lawton, D. H. Olson, et W. M. Meier. *Structure of synthetic zeolite ZSM-5.* Nature, **272**, 437, (1978).

[2] D. H. Olson, G. T. Kokotailo, et S. L. Lawton. *Crystal structure and structure-related properties of ZSM-5.* J. Phys. Chem., **85**, 2238, (1981).

[3] D. H. Olson, W. O. Haag, et R. M. Lago. *Chemical and physical properties of the ZSM-5 substitutional series.* J. Catal., **61**, 390, (1980).

[4] X. S. Zhao, G. Q. Lu, et G. J. Millar. *Advances in mesoporous molecular sieve MCM-41.* Ind. Eng. Chem. Res., **35**, 2075, (1996).

[5] P. L. Llewellyn, J. P. Coulomb, Y. Grillet, J. Patarin, H. Lauter, H. Reichertt, et J. Rouquerol. *Adsorption by MFI-type zeolites examined by isothermal microcalorimetry and neutron diffraction. 1. Argon, krypton, and methane.* Langmuir, **9**, 1846, (1993).

[6] W. J. W. Bakker, F. Kapteijn, J. Poppe, et J. A. Moulijn. *Permeation characteristics of a metal-supported silicalite-1 zeolite membrane.* J. Membr. Sci., **117**, 57, (1996).

[7] E. M. Flanigen, J. M. Bennett, R. W. Grose, J. P. Cohen, R. L. Patton, R. M. Kirchner, et J. V. Smith. *Silicalite, a new hydrophobic crystalline silica molecular sieve.* Nature, **271**, 512, (1978).

[8] T. J. H. Vlugt, R. Krishna, et B. Smit. *Molecular simulations of adsorption isotherms for linear and branched alkanes and their mixtures in silicalite.* J. Phys. Chem. B, **103**, 1102, (1999).

[9] S. Furukawa, C. McCabe, T. Nitta, et P. T. Cummings. *Non-equilibrium molecular dynamics simulation study of the behavior of hydrocarbon-isomers in silicalite.* Fluid Phase Equilib., **194**, 309, (2002).

[10] B. J. Cwiklik, L. Cwiklik, et M. Frankowicz. *Theorical study of influence of confinement and channel blocking on adsorption and diffusion of n-butane in silicalite-1.* Appl. Surf. Sci., **à paraître**, (2005).

[11] W. Zhu, J. M. van De Graaf, L. J. P. van den Broeke, F. Kapteijn, et J. A. Moulijn. *TEOM : a unique technique for measuring adsorption properties. Light alkanes in silicalite-1.* Ind. Eng. Chem. Res., **37**, 1934, (1998).

[12] R. E. Richards et L. V. C. Rees. *Sorption and packing of n-alkane molecules in ZSM-5.* Langmuir, **3**, 335, (1987).

[13] M. S. Sun, O. Talu, et D. B. Shah. *Adsorption equilibria of C_5-C_{10} normal alkanes in silicalite crystals.* J. Phys. Chem., **100**, 17276, (1996).

[14] P. A. Jacobs, H. K. Beyer, et J. Valyon. *Properties of the end members in the pentasil-family of zeolites : characterization as adsorbents.* Zeolites, **1**, 161, (1981).

[15] P. Wu, A. Debebe, et Y. H. Ma. *Adsorption and diffusion of C_6 and C_8 hydrocarbons in silicalite.* Zeolites, **3**, 118, (1983).

[16] H. Thamm. *Adsorption site heterogeneity in silicalite : a calorimetric study.* Zeolites, **7**, 341, (1987).

[17] L. Song et L. V. C. Rees. *Adsorption and transport of n-hexane in silicalite-1 by the frequency response.* J. Chem. Soc., Faraday Trans., **93**, 649, (1997).

[18] R. Krishna, T. J. H. Vlugt, et B. Smit. *Influence of isotherm inflection on diffusion in silicalite.* Chem. Eng. Sci., **54**, 1751, (1999).

[19] C. L. Cavalcante et D. M. Ruthven. *Adsorption of Branched and Cyclic Paraffins in Silicalite. 1. Equilibrium.* Ind. Eng. Chem. Res., **34**, 177, (1995).

[20] H. Stach, U. Lohse, H. Thamm, et W. Schirmer. *Adsorption equilibria of hydrocarbons on highly dealuminated zeolites.* Zeolites, **6**, 74, (1986).

[21] U. Lohse et B. Fahlke. *Zur adsorption von kohlenwasserstoffen an silicalite und ZSM-5.* Chem. Techn., **35**, 350, (1983).

[22] T. J. H. Vlugt, W. Zhu, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, B. Smit, et R. Krishna. *Adsorption of linear and branched alkanes in the zeolite silicalite-1.* J. Am. Chem. Soc., **120**, 5599, (1998).

[23] W. Zhu, F. Kapteijn, et J. A. Moulijn. *Adsorption of light alkanes on silicalite-1 : Reconciliation of experimental data and molecular simulations.* Phys. Chem. Chem. Phys., **2**, 1989, (2000).

[24] W. J. M. van Well, J. P. Wolthuizen, B. Smit, J. H. C. van Hooff, et R. A. van Santen. *Commensurate freezing of n-alkanes in silicalite.* Angew. Chem. (Int. Ed.), **34**, 2543, (1995).

[25] D. H. Olsen et P. T. Reischmann. *Structure-related paraffin sorption in ZSM-5.* Zeolites, **17**, 434, (1996).

[26] Y. Yang et L. V. C. Rees. *Adsorption of normal hexane in silicalite-1 : an isosteric approach.* Microporous Mater., **12**, 117, (1997).

[27] Y. Yang et L. V. C. Rees. *Temperature programmed desorption of normal alkanes from silicalite-1.* Microporous Mater., **12**, 223, (1997).

[28] B. Millot, A. Méthivier, et H. Jobic. *Adsorption of n-alkanes on silicalite crystals. A temperature-programmed desorption study.* J. Phys. Chem. B, **102**, 3210, (1998).

[29] F. Eder et J. A. Lercher. *Alkane sorption in molecular sieves : the contribution of ordering, intermolecular interactions, and sorption on Brönsted acid sites.* Zeolites, **18**, 75, (1997).

[30] F. Eder et J. A. Lercher. *On the role of the pore size and tortuosity for sorption of alkanes in molecular sieves.* J. Phys. Chem. B, **101**, 1273, (1997).

[31] F. Eder, M. Stockenhuber, et J. A. Lercher. *Brönsted acid site and pore controlled siting of alkane sorption in acidic molecular sieves.* J. Phys. Chem. B, **101**, 5414, (1997).

[32] B. Smit et Th. L. M. Maesen. *Commensurate 'freezing' of alkanes in the channels of a zeolite.* Nature, **374**, 42, (1995).

[33] L. Duan, X. Zahng, K. Tang, L. Song, et Z. Sun. *Adsorption and diffusion of cyclopentane in silicalite-1 : a thermodynamic and kinetic study.* Appl. Surf. Sci., **à paraître**, (2005).

[34] H. Ban, J. Gui, L. Duan, X. Zhang, L. Song, et Z. Sun. *Sorption of hydrocarbons in silicalite-1 studied by intelligent gravimetry.* Fluid Phase Equilib., **232**, 149, (2005).

[35] L. Song et L. V. C. Rees. *Adsorption and diffusion of cyclic hydrocarbon in MFI-type zeolites studied by gravimetric and frequency-response techniques.* Microporous and Mesoporous Mater., **35**, 301, (2000).

[36] C. K. Lee et A. S. T. Chiang. *Adsorption of aromatic compounds in large MFI zeolite crystals.* J. Chem. Soc., Faraday Trans., **92**, 3445, (1996).

[37] R. E. Richards et L. V. C. Rees. *The sorption of p-xylene in ZSM-5.* Zeolite, **8**, 35, (1988).

[38] P. Szabelski, J. Narkiewicz-Michalek, et W. Rudzinski. *Coverage dependence of aromatic hydrocarbon diffusion in silicalite : predictions of the three-site lattice model.* Appl. Surf. Sci., **196**, 191, (2002).

[39] Y. Long, Y. Sun, H. Zeng, Z. Gao, T. Wu, et L. Wang. *Studies on the formation and characteristics of two types of p-xylene/silicalite-1 associates.* J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem., **28**, 1, (1997).

[40] C. J. Guo, O. Talu, et D. T. Hayhurst. *Phase transition and structural heterogeneity ; benzene adsorption on silicalite.* Aiche J., **35**, 573, (1989).

[41] A. S. T. Chiang, C. K. Lee, W. Rudzinski, J. Narkiewicz-Michalek, et P. Szabelski. In W. Rudzinski, W. A. Steele, et G. Zgrablich, éditeurs, *Equilibria and dynamics of gas adsorption on heterogeneous solid surfaces studies in surface science and catalysis*, page 519, Amsterdam, 1997. Elsevier Science.

[42] R. Q. Snurr, A. T. Bell, et D. N. Theodorou. *Prediction of adsorption of aromatic hydrocarbons in silicatite from grand canonical monte carlo simulations with biased.* J. Phys. Chem., **97**, 13742, (1993).

[43] R. Q. Snurr, A. T. Bell, et D. N. Theodorou. *A Hierarchical Atomistic/Lattice Simulation Approach for the Prediction of Adsorption Thermodynamics of Benzene in Silicatite.* J. Phys. Chem., **98**, 5111, (1994).

[44] C. G. Pope. *Sorption of benzene, toluene, and p-xylene on silicalite and H-ZSM-5.* J. Phys. Chem., **90**, 1986, (835).

[45] J. G. Tsikoyiannis et J. Wei. *Diffusion and reaction in high-occupancy zeolite catalysts -II. Experimental results.* Chem. Eng. Sci., **46**, 255, (1991).

[46] W. Rudzinski, J. Narkiewicz-Michalek, et P. Szabelski. *Adsorption of aromatics in zeolites ZSM-5 : A thermodynamic-calorimetric study based on the model of adsorption on heterogeneous adsorption sites.* Langmuir, **13**, 1095, (1997).

[47] J. Narkiewicz-Michalek, P. Szabelski, et W. Rudzinski. *Heterogeneous three-site lattice model for adsorption of aromatics in ZSM-5 zeolites : temperature dependence of adsorption isotherms.* Langmuir, **13**, 6091, (1999).

[48] M. S. Sun, D. B. Shah, H. H. Xu, et O. Talu. *Adsorption equilibria of C1 to C4 Alkanes, CO_2, and SF_6 on silicalite.* J. Phys. Chem. B, **102**, 1466, (1998).

[49] H. Thamm. *Sorption of strongly polar molecules on silicalite, calorimetric evidence for the formation of associates in the sorbed phase.* J. Phys. Chem., **92**, 193, (1988).

[50] H. Thamm. *Calorimetric study on the state of aromatic molecules sorbed on silicalite.* J. Phys. Chem., **91**, 8, (1987).

[51] F. Bouvier. *Isothermes à sous-marche. Cas de l'adsorption du trichloroéthène et du tétrachloroéthène sur une zéolithe de topologie MFI à 25 $^\circ$C.* Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, 1998.

[52] S. Maure. *Analyse par spectroscopie infrarouge de l'adsorption de solvants halogénés gazeux sur des zéolithes de type ZSM-5. Cas du tétrachloroéthylène et du trichloroéthylène.* Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, 2000.

[53] V. François. *Caractérisation physico-chimique des solides poreux modèles de type zéolithe MFI et silice mésoporeuse MCM-41. Approche thermodynamique et structurale du processus d'adsorption vis-à-vis des chlorures éthyléniques.* Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, 2001.

[54] N. Floquet, J. P. Coulomb, G. Weber, O. Bertrand, et J. P. Bellat. *Structural study of benzene, tetrachloroethene and trichloroethene sorbed phases.* Proceedings from the 13^{th} International Zeolite Conference, Montpellier, 2001.

[55] N. Floquet, J. P. Coulomb, G. Weber, O. Bertrand, et J. P. Bellat. *Structural Signatures of Type IV Isotherm Steps : Sorption of Trichloroethene, Tetrachloroethene, and Benzene in Silicalite-I.* J. Phys. Chem. B, **107**, 685, (2003).

[56] M. V. Chandak et Y. S. Lin. *Hydrophobic zeolites as adsorbents for removal of volatile organic compounds from air.* Environ. Technol., **19**, 941, (1998).

[57] R. Schumacher, S. Ernst, et J. Weitkamp. *Separation of Gaseous Tetrachloroethene/water Mixtures by Adsorption on Zeolites.* Proceedings of the 9th International Zeolite Conference, page 89, (1992).

[58] B. Garrot. *Influence de la structure zéolithique de type MFI et FAU sur le processus d'adsorption/coadsorption de composés organiques chlorés-bromés. Application au traitement d'effluents pollués.* Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, Dijon, 2000.

[59] B. F. Mentzen et F. Lefebvre. *Structural study of the silicalite (MFI) /tetrachlorethylene (TCET) host-guest system by X-ray powder diffraction and ^{29}Si NMR.*

Locations of the TCET molecules at low and high pore-fillings. C. R. Acad. sci., Sér. IIc chim., **3**, 843, (2000).

[60] B. F. Mentzen et F. Lefebvre. *Evolution of host/guest interactions during adsorption of tetrachloroethylene (TCET) by silicalite (MFI) - A study by X-ray powder diffraction, NMR and molecular mechanics.* Mater. Res. Bull., **37**, 957, (2002).

[61] P. T. Reischman, K. D. Schmitt, et D. H. Olson. *A theoretical and NMR study of p-xylene sorption into ZSM-5.* J. Phys. Chem., **92**, 5165, (1988).

[62] F. Bosselet, M. Sacerdote, J. Bouix, et B. F. Mentzen. *The MFI(ZSM-5)/sorbate systems - comparison between structural, theoretical and calorimetric results.1. The MFI/p-xylene system.* Mater. Res. Bull., **25**, 443, (1990).

[63] B. F. Mentzen et F. Vigne-Maeder. *Characterization and localization of the p-xylene molecule in a pentasil type zeolite : the complexes formed by two boralites with p-xylene.* Mat. Res. Bull., **22**, 309, (1987).

[64] B. F. Mentzen. *Structural correlations between the framework symmetry of highly siliceous MFI zeolitic materials (silicalite, ZSM-5 for Si/Al > 75) and the location or the geometry of sorbed molecules.* Mater. Res. Bull., **27**, 831, (1992).

[65] O. Talu, C. J. Guo, et D. T. Hayhurst. *Heterogeneous adsorption equilibria with comparable molecule and pore sizes.* J. Phys. Chem., **93**, 7294, (1989).

Deuxième partie

Aspect expérimental

Chapitre 4

Techniques expérimentales

Ce chapitre présente les techniques expérimentales utilisées ainsi que l'exploitation des données qui en découlent. La thermogravimétrie McBain et la spectroscopie infrarouge ont été principalement utilisées dans le cadre de ce travail pour caractériser le processus d'adsorption respectivement du point de vue macroscopique et microscopique.

4.1 Thermogravimétrie de type McBain

Les *méthodes gravimétriques* se basent sur l'enregistrement du gain (ou de la perte) de masse de l'adsorbant au cours d'une réaction. La thermogravimétrie McBain [1] est utilisée dans ce travail pour étudier les équilibres d'adsorption et de désorption de l'éthylène et du tétraméthyléthylène à différentes températures, dans des conditions isothermes et/ou isobares.

4.1.1 Description de l'appareillage

La thermobalance McBain [2], entièrement réalisée au sein du Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides [3], permet de mesurer la variation de masse que subit l'échantillon au cours du processus d'adsorption (ou de désorption) d'un gaz.

L'ensemble du dispositif expérimental, schématisé sur la Figure 4.1, est constitué des éléments suivants :

• Une jaquette à double paroi thermorégulée *(1)* à 323 K dans laquelle est fixé un ressort en quartz *(2)* solidaire d'une nacelle en aluminium où est déposé l'échantillon à analyser *(3)*,

• Une enceinte thermorégulée *(4)* (four ou bain glacé) permettant d'explorer un domaine de température compris entre 223 à 673 K. La température est mesurée au moyen d'un thermocouple *(5)* localisé au voisinage immédiat de l'échantillon *(3)*,

• Une ligne de vide constituée d'une pompe sèche et d'une pompe turbomoléculaire

(6) permettant d'atteindre une pression résiduelle dans l'enceinte réactionnelle de l'ordre de 10^{-4} hPa,

• Une source de fluide *(7)* permettant d'imposer au sein du réacteur des pressions de gaz pur contrôlées [4],

• Un système optique, constitué d'un cache solidaire *(8)* du ressort en quartz *(2)*, d'une source lumineuse *(9)*, de lentilles *(10)*, d'un système de miroirs *(11)* et d'une cellule photoélectrique *(12)* qui permet de détecter les variations de masse avec une sensibilité de l'ordre de 0,02 mg,

• Deux capteurs de pression à membrane de type Baratron *(13)*.

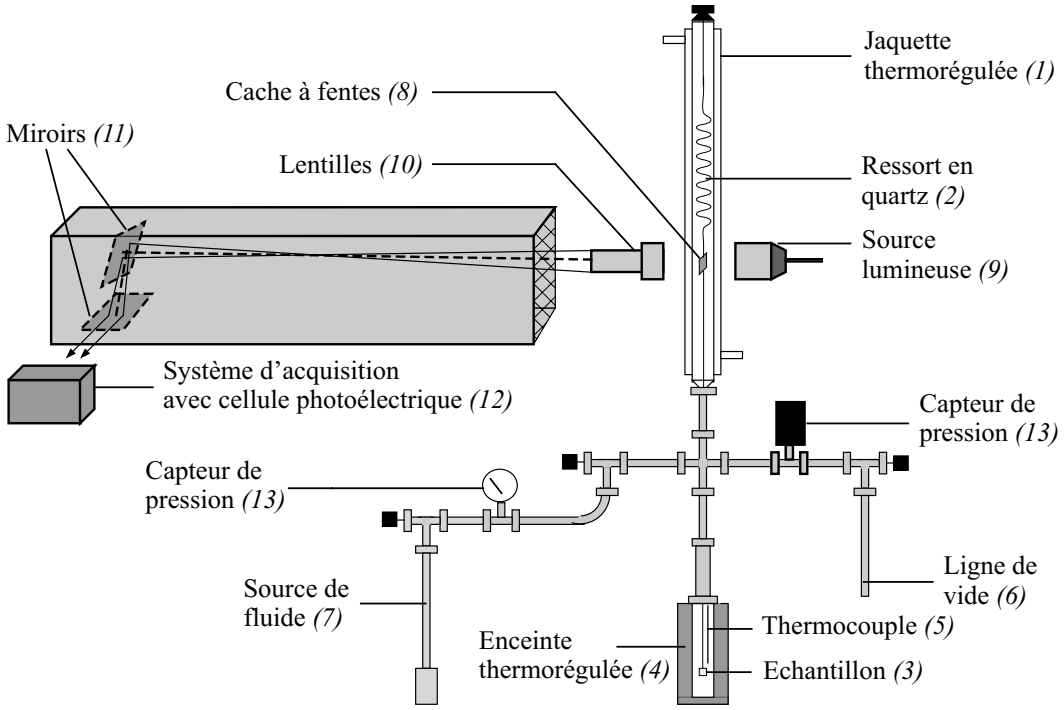

FIGURE 4.1 – *Représentation schématique d'une thermobalance McBain.*

4.1.2 Méthodologie

4.1.2.1 Préparation de la source de fluide

Dans le cas de l'éthylène qui est un gaz "permanent" de grande pureté, aucune préparation n'est nécessaire.

Le tétraméthyléthylène, qui est liquide dans les conditions ambiantes, doit être prétraité pour éliminer toute trace d'eau résiduelle. Pour ce faire, le fluide est dégazé sous vide à une température de 346 K (température d'ébullition) puis transféré dans des conditions *in situ* par évaporation/condensation dans un réservoir maintenu à la

température de 77 K, contenant une zéolithe 4A hydrophile "activée", c'est-à-dire exempte de toute trace de gaz adsorbé.

4.1.2.2 Mise en œuvre des expériences d'adsorption/désorption

La première étape consiste à activer l'échantillon, c'est-à-dire éliminer sous vide dynamique de 10^{-4} hPa, pendant 12 heures à 673 K, tous les gaz adsorbés, sous air, dans les conditions ambiantes.

La seconde étape consiste à étudier l'évolution que subit la masse de l'échantillon au cours de l'adsorption puis de la désorption du fluide en mode isotherme ou en mode isobare. Le système zéolithe/gaz est considéré à l'équilibre quand la masse de l'échantillon ne varie plus durant au minimum une heure.

En mode isotherme, l'échantillon est maintenu à température constante. Les branches d'adsorption et de désorption de l'isotherme sont obtenues en effectuant respectivement des incréments et des décréments successifs de pression.

Le tracé des isothermes d'adsorption/désorption reporte la variation de la quantité de matière adsorbée, n, en fonction de la pression p ou de la pression relative p/p_0 (p_0 désigne la pression de vapeur saturante du gaz adsorbable à la température T de l'isotherme).

En mode isobare, l'échantillon est maintenu sous une pression constante puis exposé au fluide adsorbable à différentes températures (respectivement décroissantes et croissantes pour décrire les branches d'adsorption et de désorption).

Le tracé des isobares d'adsorption/désorption reporte la variation de la quantité de matière adsorbée, n, par l'échantillon en fonction de la température T.

4.1.3 Détermination des grandeurs isostériques

Le phénomène d'adsorption s'accompagne toujours d'un dégagement de chaleur, quel que soit le couple adsorbant/adsorbat. L'évolution de ces grandeurs donne des informations sur les interactions mises en jeu entre les différents partenaires lors du processus d'adsorption. A partir des réseaux d'isothermes et/ou d'isobares, les grandeurs thermodynamiques (enthalpie et entropie d'adsorption) peuvent être déterminées soit :

- Par analyse des isothermes au moyen des différents modèles présentés en *Annexe B*,

- Par exploitation d'un réseau d'isostères qui en découle.

Dans le second cas, sont définies les *grandeurs isostériques d'adsorption*. Elles sont calculées à partir de l'égalité des potentiels chimiques de la phase gazeuse et de la phase adsorbée (Equation 4.1) en considérant l'équilibre divariant (Equation 4.2)

espèce adsorbable (gaz) = adsorbat (ads).

En assimilant le fluide adsorbable à un gaz parfait, ces potentiels chimiques s'écrivent :

$$\mu_{gaz}(T,p) = \mu^0_{gaz}(T) + RT.ln\left(\frac{p}{p^0}\right) \quad \text{(Equation 4.1)}$$

$$\mu_{ads}(T,p,n) = \mu^*_{ads}(T,p) + RT.ln(a_{ads}) \quad \text{(Equation 4.2)}$$

avec

- $\star\ T$: température de l'équilibre,
- $\star\ p$: pression du fluide adsorbable,
- $\star\ n$: quantité de matière adsorbée,
- $\star\ \mu_{gaz}(T,p)$: potentiel chimique de l'espèce adsorbable gazeuse,
- $\star\ \mu_{ads}(T,p,n)$: potentiel chimique de la phase adsorbée,
- $\star\ \mu^0_{gaz}(T)$: potentiel chimique standard de la phase gazeuse,
- $\star\ \mu^*_{ads}(T,p)$: potentiel chimique de référence de la phase adsorbée,
- $\star\ a_{ads}$: activité de la phase adsorbée,
- $\star\ R$: constante des gaz parfaits (8,314 $J.K^{-1}.mol^{-1}$),
- $\star\ p^0$: pression de référence (1013,25 hPa).

L'égalité des potentiels chimiques (Equation 4.3), à l'équilibre, conduit aux relations suivantes :

$$\mu^0_{gaz}(T) + RT.\ln\left(\frac{p}{p^0}\right) = \mu^*_{ads}(T,p) + RT.ln(a_{ads}), \quad \text{(Equation 4.3)}$$

$$ln\left(\frac{a_{ads}.p^0}{p}\right) = \frac{\mu^0_{gaz}(T) - \mu^*_{ads}(T,p)}{RT} = \left(ln\frac{p^0}{p}\right)_{T,a}, \quad \text{(Equation 4.4)}$$

Sachant que :

$$\mu^0_{gaz}(T) = H^0_{gaz}(T) - T.S^0_{gaz}(T), \quad \text{(Equation 4.5)}$$

et que

$$\mu^*_{gaz}(T,p) = H_{ads}(T,n) - T.S_{ads}(T,n), \quad \text{(Equation 4.6)}$$

avec $H_{ads}(T,n)$ et $S_{ads}(T,n)$ respectivement l'enthalpie et l'entropie molaire partielle de la phase adsorbée et $H^0_{gaz}(T)$ et $S^0_{gaz}(T)$ respectivement l'enthalpie et l'entropie molaire standard de l'espèce adsorbable.

L'Equation 4.4 s'écrit alors de la façon suivante :

$$ln\left(\frac{p}{p^0}\right) = \frac{H_{ads}(T,n) - H^0_{gaz}(T)}{RT} - \frac{S_{ads}(T,n) - S^0_{gaz}(T)}{R}, \qquad \text{(Equation 4.7)}$$

A remplissage constant, l'Equation 4.7 devient :

$$\left[ln\left(\frac{p}{p^0}\right)\right]_n = \frac{\Delta_{ads}H_{iso}}{RT} - \frac{\Delta_{ads}S_{iso}}{R} \qquad \text{(Equation 4.8)}$$

La représentation linéaire de $ln(p/p^0) = f(1/T)$ permet d'accéder aux grandeurs isostériques d'adsorption. La contribution enthalpique ($\Delta_{ads}H_{iso}$) est calculée à partir de la pente de la droite et la contribution entropique ($\Delta_{ads}S_{iso}$) à partir de l'ordonnée à l'origine.

L'entropie molaire de la phase adsorbée (S_a) est calculée à partir de l'entropie isostérique d'adsorption de la façon suivante :

$S_a = \Delta_{ads}S_{iso} + S_{gaz}$

avec $\Delta_{ads}S_{iso}$ l'entropie isostérique d'adsorption et S_{gaz} l'entropie de la phase gazeuse à la température d'adsorption T.

4.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau à analyser. Elle consiste à envoyer un faisceau de radiations infrarouge sur un composé et à enregistrer le signal transmis à savoir : les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption.

Le spectre fournit des informations sur les mouvements de vibration, voire de rotation des atomes et des molécules. Il rend compte de la géométrie moléculaire, des distances internucléaires, des forces des liaisons inter-atomiques, des chaleurs de dissociation de la cinétique chimique et du mécanisme réactionnel [5, 6]...

4.2.1 Origine des spectres

En première approximation, l'énergie totale (Equation 4.9) d'une molécule peut être considérée comme la somme de quatre composantes associées :

- L'énergie de translation (T),
- L'énergie de rotation (E_r),
- L'énergie de vibration (E_v),

• L'énergie électronique (E_e).

$$E_{totale} = T + E_r + E_v + E_e \qquad \text{(Equation 4.9)}$$

Le mouvement de translation a un caractère continu et son énergie ne peut être quantifiée, à la différence des autres formes d'énergie. En effet, la molécule peut présenter uniquement certains états de vibration, de rotation ou électroniques. Sous l'influence d'un rayonnement lumineux, la molécule peut transiter d'un état énergétique inférieur (E_n) vers un état énergétique supérieur (E_{n+1}) par absorption d'un quantum de lumière (photon), dont l'énergie est égale à la différence des énergies des deux états (Figure 4.2). L'énergie absorbée s'exprime de la façon suivante :

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n. \qquad \text{(Equation 4.10)}$$

Deux phénomènes peuvent se produire au cours de l'absorption :

- si la molécule vibre avec une fréquence différente des ondes incidentes, les radiations passent sans interaction,

- si le faisceau contient des photons dont la fréquence coïncide avec l'une des fréquences fondamentales de vibration de la molécule, celle-ci peut absorber un photon et son énergie peut passer de l'état fondamental à l'état excité (niveau d'énergie supérieur). Cette transition est quantifiée.

Cette énergie lumineuse est inversement proportionnelle à la longueur d'onde λ du rayonnement considéré (Equation 4.11). L'unité la plus souvent utilisée en spectroscopie infrarouge est le micromètre (μm).

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} = hc\sigma \qquad \text{(Equation 4.11)}$$

avec :

⋆ h : constante de Planck ($6{,}626.10^{-34}$ J.s),

⋆ c : vitesse de la lumière dans le vide ($2{,}998.10^{8}$ m.s^{-1}),

⋆ σ : nombre d'onde.

En spectroscopie, le nombre d'onde est utilisé préférentiellement à la longueur d'onde pour caractériser l'énergie car son échelle est linéaire ; il s'exprime en cm^{-1} et est relié à la longueur d'onde par la relation :

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} \qquad \text{(Equation 4.12)}$$

Les longueurs d'onde caractéristiques des *transitions de vibration* appartiennent aux domaines de l'infrarouge moyen et proche, celles caractéristiques des *transitions*

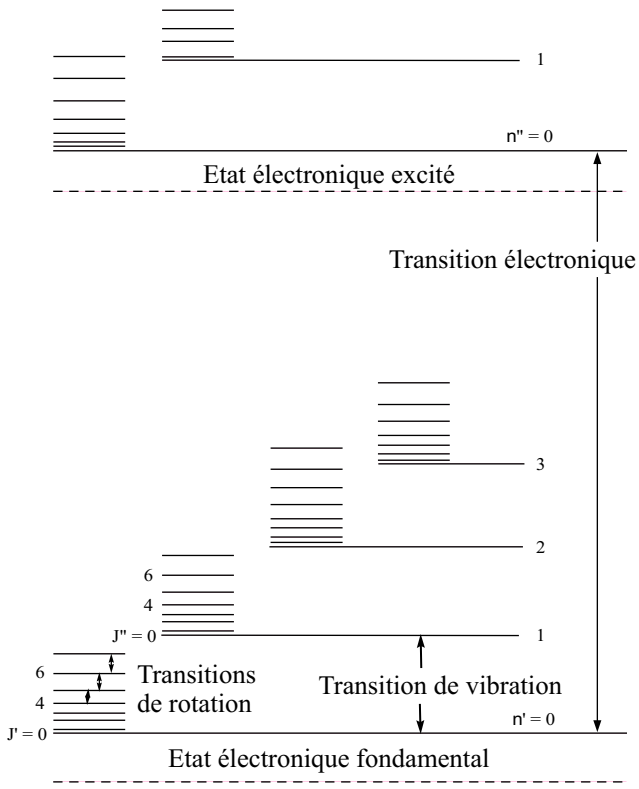

FIGURE 4.2 – *Niveaux d'énergie d'une molécule diatomique [5].*

de rotation se situent en limite du domaine de l'infrarouge lointain. Ainsi, ces deux transitions relèvent de la spectroscopie d'absorption infrarouge. Par contre, les *transitions électroniques* mettent en jeu des énergies très élevées et induisent des rayonnements dans les domaines du visible et de l'ultraviolet. Elles ne seront plus évoquées par la suite.

L'*allure générale*, le *nombre*, la *position* et l'*intensité* des bandes d'absorption doivent être pris en compte pour décrire les spectres infrarouge (*Annexe C*).

4.2.2 Méthodologie

Les analyses spectroscopiques ont été effectuées selon des procédures *ex situ* et *in situ*. La première procédure est utilisée pour caractériser l'échantillon dans les conditions ambiantes de pression et de température. La seconde est mise en œuvre pour étudier l'évolution de la signature spectroscopique de l'adsorbant au cours du processus d'adsorption d'un fluide dans des conditions de pression contrôlées à température ambiante.

Description de l'appareillage utilisé. Le dispositif expérimental utilisé pour effectuer les analyses *in situ*, présenté sur la Figure 4.3, est composé des différents éléments suivants :

- Une chambre d'analyse en pyrex *(1)*, équipée à ses extrémités de deux fenêtres

en KBr *(2)* transparentes au rayonnement infrarouge dans le domaine spectral 4000-400 cm^{-1},

• Un porte échantillon en inox *(3)* solidaire d'une tige mobile *(4)* qui permet, grâce à un système d'aimantation *(5)*, de déplacer l'échantillon dans des conditions *in situ* de la chambre d'activation *(6)* à la chambre d'analyse *(1)*,

• Un four amovible *(7)*, constitué d'un ruban chauffant bobiné autour de la colonne en pyrex *(8)*, permettant d'activer l'échantillon,

• Une source de fluide *(9)*, préparée dans les mêmes conditions que dans le cas de l'analyse thermogravimétrique, permettant d'imposer au sein du réacteur des pressions de gaz pur contrôlées,

• Deux capteurs de pression à membrane de type Baratron *(10)*,

• Une ligne de vide secondaire, *(11)* constituée d'une pompe sèche et d'une pompe turbomoléculaire, permettant d'atteindre une pression résiduelle dans l'enceinte réactionnelle de l'ordre de 10^{-4} hPa.

L'acquisition des données infrarouge est effectuée au moyen de deux spectromètres à transformée de Fourier, l'un de type Perkin Elmer 1725X et l'autre de type Bruker Equinox 55. Les spectres sont enregistrés en absorbance à température ambiante dans le domaine de nombre d'onde 4000-400 cm^{-1}, avec une accumulation de n passages du faisceau infrarouge sur l'échantillon à analyser. La valeur de n est changée de telle manière que le spectre n'évolue plus. La valeur choisie de n est de 100 dans le cas du spectromètre Perkin Elmer et 50 dans le cas du spectromètre Bruker. La résolution des spectromètres est de 2 cm^{-1}.

La mise en œuvre des mesures par spectroscopie infrarouge en transmission nécessite l'utilisation d'échantillons sous forme de pastilles très fines transparentes au rayonnement infrarouge. Deux méthodes de préparation distinctes des pastilles ont été utilisées : les pastilles d'échantillon supporté dans KBr et les pastilles d'échantillon auto-supporté.

Préparation de l'échantillon. Pour réaliser les pastilles d'échantillon supporté dans KBr, 0,8 mg d'échantillon sont mélangés à 200 mg de bromure de potassium (KBr). Le mélange est ensuite comprimé sous une pression uniaxiale de 1 GPa. Ce type de préparation permet d'analyser, dans les conditions *ex situ* uniquement, les bandes de vibration les plus intenses du matériau, sans saturation du détecteur.

Dans le cas des pastilles d'échantillon auto-supporté, 2 mg d'échantillon de zéolithe sont comprimés sous une pression uniaxiale de 0,2 GPa. La pression choisie est la pression minimale pour obtenir une pastille ou des fragments de pastille. Ce type de préparation permet d'analyser, dans les conditions *ex situ* et *in situ*, les bandes de vibration les moins intenses du matériau, les plus intenses ne pouvant pas être analysées en raison de la saturation du détecteur.

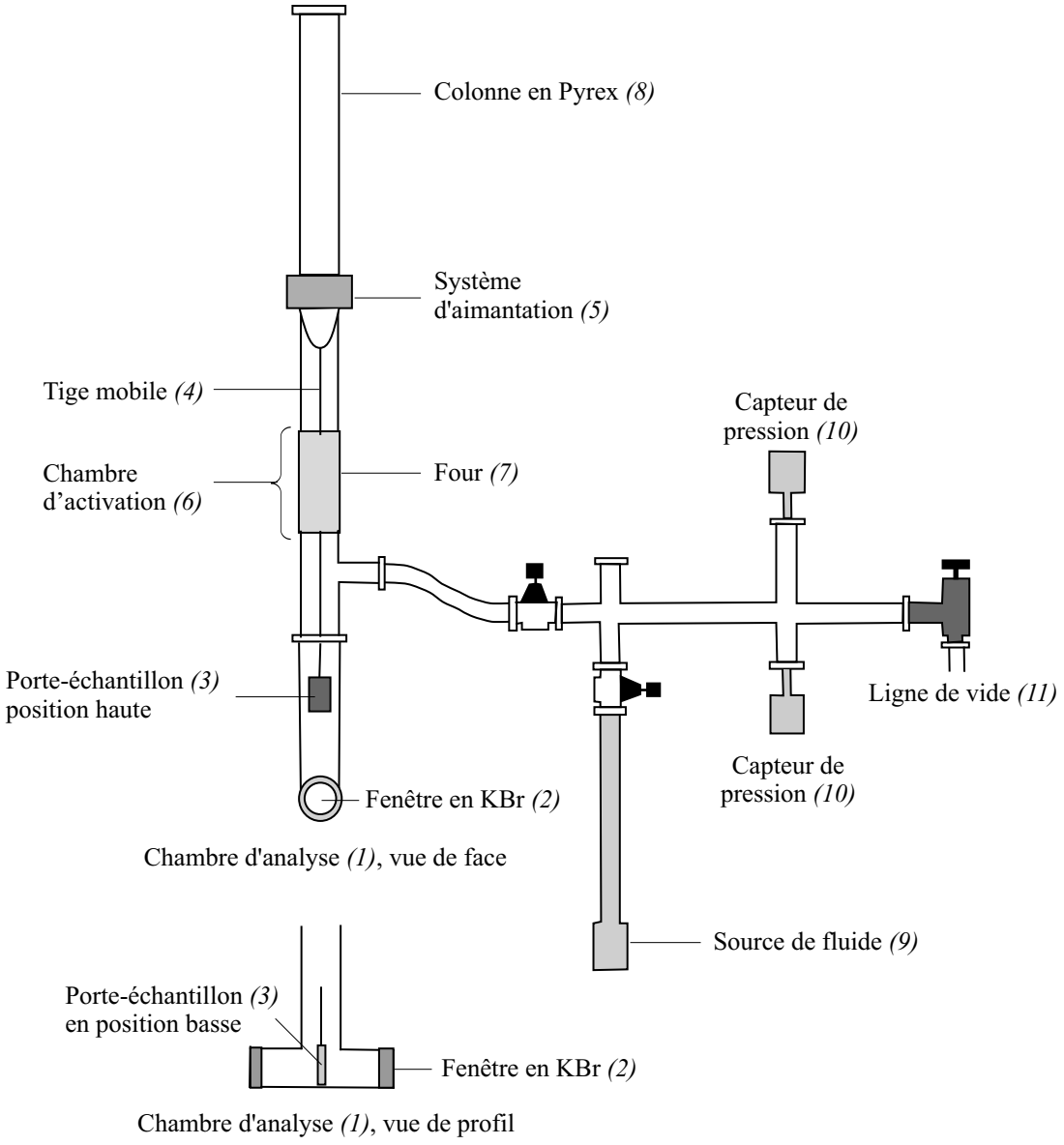

FIGURE 4.3 – *Représentation schématique du dispositif expérimental utilisé pour les études effectuées par spectroscopie infrarouge in situ.*

Analyse des fluides pur à l'état gazeux, liquide et solide. Les composés liquides et gazeux sont analysés dans une cellule Cole Palmer constituée de deux fenêtres de KBr espacées de 2 mm et 100 μm, respectivement dans le cas d'un gaz et d'un liquide. Les fenêtres en KBr sont changées après chaque analyse pour optimiser la qualité des spectres. Les spectres du trichloroéthylène et du tétrachloroéthylène à l'état solide ont été obtenus à très basse température, par dispersion d'une goutte du fluide sur un filtre très fin refroidi à 77 K. L'analyse est réalisée immédiatement. Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre 1725X Perkin-Elmer par accumulation de 100 passages de faisceau infrarouge dans le domaine des nombres d'onde 4000-400 cm^{-1}. La résolution utilisée est de 2 cm^{-1}.

Mise en œuvre des expériences *in situ*. Les conditions expérimentales sont les mêmes que celles mises en œuvre pour l'étude gravimétrique. La pastille d'échantillon auto-supporté est tout d'abord disposée dans le porte échantillon puis activé dans la chambre d'activation à 673 K sous vide dynamique pendant douze heures afin d'enlever toute trace de gaz préadsorbé sous air. L'échantillon est ensuite exposé à des pressions croissantes de gaz, à température ambiante, pour explorer tout le domaine de remplissage de la zéolithe au cours du phénomène d'adsorption. Chaque spectre est enregistré à l'équilibre thermodynamique, les quantités de matière adsorbées à pression constante sont déterminées à partir de l'isotherme d'adsorption correspondante mesurée par gravimétrie. Dans les conditions de compaction utilisées (pression uniaxiale de 0,2 GPa), les quantités de matière adsorbées par l'échantillon auto-supporté sont par ailleurs identiques à celles obtenues sur l'échantillon pulvérulent. Les spectres de la zéolithe sont enregistrés successivement sous air, après activation et finalement dans les conditions d'adsorption à différents remplissages. Dans chacun des cas, des spectres de référence sans "échantillon" sont enregistrés respectivement sous air, sous vide et sous différentes pression de gaz adsorbable.

Références bibliographiques

[1] J. W. McBain et A. M. Bakr. *A new sorption balance.* J. Am. Chem. Soc, **48**, 690, (1926).

[2] J. W. McBain. *A new sorption balance.* J. Am. Chem. Soc., **48**, 690, (1926).

[3] M. H. Simonot-Grange. *Thermodynamic and structural feature of water in zeolites.* Clays Clay Miner., **27**, 423, (1979).

[4] F. Lavanant. *Contribution à l'étude de quelques aluminates de calcium hydratés.* Chim. min., **1**, 529, (1964).

[5] K. Nakamoto. *Infrared spectra of inorganic and coordination compounds.* John Wiley & Sons, New york, 1970.

[6] M. Avram et G. H. Mateescu. *Spectroscopie infrarouge.* Dunod, Paris, 1970.

Chapitre 5

Caractérisation des fluides adsorbables et des adsorbants

Ce chapitre est dédié à la présentation des composés étudiés : les fluides adsorbables (éthylène, tétraméthyléthylène) et les adsorbants (zéolithe ZSM-5 (Si/Al=500), Aérosil 200).

5.1 Fluides adsorbables

L'éthylène et le tétraméthyléthylène, dont une représentation est montrée Figure 5.1, proviennent respectivement des sociétés *Air Liquide* et *Sigma-Aldrich*. Leur pureté est au minimum de 99,000 %, leur teneur en eau n'excédant pas 0,005 %.

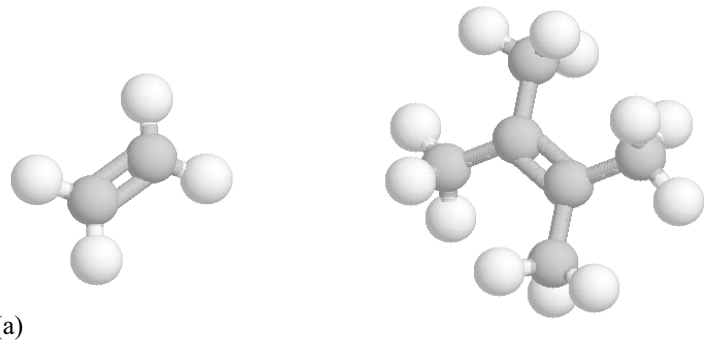

FIGURE 5.1 – *Représentation des molécules (a) de l'éthylène et (b) du tétraméthyléthylène.*

L'éthylène est un gaz permanent, de ce fait les caractéristiques physico-chimiques telles que la densité, la pression de vapeur saturante ne peuvent pas être déterminées pour des températures supérieures à la température critique (T > 282 K). Dans la suite de ce travail, l'exploitation des données de l'éthylène ne pourront pas être exploitées de la même façon que celle du tétraméthyléthylène qui est à l'état liquide à température ambiante.

Leurs principales caractéristiques physico-chimiques issues de la littérature [1–4] sont reportées dans le Tableau 5.1.

TABLEAU 5.1 – *Principales caractéristiques physico-chimiques des fluides adsorbables étudiés [1–4].*

Espèce adsorbable		Ethylène	Tétraméthyléthylène
Formule Brute		C_2H_4	C_6H_{12}
Masse molaire (g.mol^{-1})		28,05	84,16
Etat à 298 K		gazeux	liquide
Masse volumique (g.cm^{-3})		0,342 ^{273K}	0,703 ^{298K}
Volume molaire (L.mol^{-1})		0,1304	0,1189
Température de fusion (K)		103,7	198,8
Température d'ébullition (K)		169,3	346,3
Moment dipolaire (D)		0	0
Pression de sapeur saturante (hPa)		41840,0 ^{273K}	165,7 ^{298K}
Température critique (K)		282,5	524,0
Pression critique (hPa)		50,6	-
Volume critique (L.mol^{-1})		0,1311	-
Densité critique (mol.L^{-1})		7,63	-
Suceptibilité diamagnétique ($\chi/10^{-6}cm^3.mol^{-1}$)		18,8	65,9
Densité (mol.L^{-1})		$0{,}379^{263K}$	$0{,}706^{298K}$
Densité (mol.L^{-1})		$0{,}307^{278K}$	$0{,}669^{333K}$
Paramètres de l'équation d'Antoine [1] (a) $log(p_0) = A - \frac{B}{(C+T)}$			
Valide dans le domaine de température (K)		149,37-188,57	289,48-347,00
Paramètres	A	3,872	3,704
	B	584,146	1021,564
	C	-18,307	-70,242
Pression de vapeur saturante (hPa)		$33157{,}3^{263K}$	$165{,}2^{298K}$
Pression de vapeur saturante (hPa)		$46673{,}2^{278K}$	$655{,}9^{333K}$
Dimensions (b)			
Longueur (nm)		0,49	0,59 [5]
Largeur (nm)		0,42	0,55 [5]
Epaisseur (nm)		0,24	0,40 [5]
Diamètre cinétique (nm)		0,39 [6]	0,53
Aire moléculaire (nm^2)		0,207	0,372

Suite page suivante ...

...suite de la page précédente

Espèce adsorbable		Ethylène	Tétraméthyléthylìne
Caractéristiques thermodynamiques			
Capacité calorifique ($J.K^{-1}.mol^{-1}$)		43,6	123,6
Enthalpie de vaporisation ($kJ.mol^{-1}$)		$18,3^{\ 298K}$	$32,6^{\ 298K}$
Entropie de vaporisation ($J.K^{-1}.mol^{-1}$)		$61,4^{\ 298K}$	$109,3^{\ 298K}$
Enthalpie de fusion ($kJ.mol^{-1}$)		$3,3^{\ 103,8K}$	$6,44^{\ 198,8K}$
Entropie de fusion ($J.K^{-1}.mol^{-1}$)		$32,3^{\ 103,8K}$	$32,4^{\ 198,8K}$
Entropie standard du gaz ($J.K^{-1}.mol^{-1}$)		219,3	374,8
Entropie standard du liquide ($J.K^{-1}.mol^{-1}$)		117,8	272,4
Entropie standard du solide ($J.K^{-1}.mol^{-1}$)		1,2	172,2
Caractéristiques spectroscopiques (c)			
Symétrie		D_{2h}	D_{2h}
Nombre de modes fondamentaux de vibration		12	48
Bandes	actives en infrarouge	5	24
	actives en Raman	6	19
	inactives (en infrarouge et en Raman)	1	5

(a) p_0 et T sont respectivement la pression de sapeur saturante (exprimée en bar) et la température (exprimée en Kelvin)

(b) Les dimensions moléculaires ont été calculées à partir d'un modèle statique en considérant les rayons atomiques de Pauling [7]. L'aire des molécules, A_m, a été calculée soit à partir de leur diamètre cinétique σ par l'Equation 5.1, soit en supposant que les molécules sont assimilées à des sphères et qu'elles forment un empilement hexagonal compact (Equation 5.2).

$$A_m = \frac{M}{\mathcal{N}\rho\sigma} \qquad \text{(Equation 5.1)}$$

$$A_m = \frac{3}{4}\pi^{1/3}\left(\frac{M}{\mathcal{N}\rho}\right)^{2/3} \qquad \text{(Equation 5.2)}$$

avec

⋆ A_m : aire de la molécule (cm^2),
⋆ $\mathcal{N}$: nombre d'Avogadro ($6,023.10^{23}$ mol^{-1}),
⋆ M : masse molaire ($g.mol^{-1}$),
⋆ ρ : masse volumique ($g.cm^{-3}$),
⋆ σ : diamètre cinétique (cm).

(c) Les différents modes de vibration de l'éthylène et du tétraméthyléthylène sont présentés en *Annexe D*

5.2 Les adsorbants

Dans cette étude, deux adsorbants ont été utilisés à titre comparatif. Le premier est une silice microporeuse de type ZSM-5 de rapport Si/Al égal à 500 [8, 9]. Dans la suite de ce travail, cette zéolithe sera nommée zéolithe ZSM-5 (500). La seconde est une silice non poreuse dénommée Aérosil 200. L'adsorbant non poureux a été choisi pour évaluer les contributions de la surface externe du matériau dans le processus d'adsorption d'un fluide dans un solide qui comporte en plus de la surface externe, une surface interne liée à la microporosité (cas de la zéolithe).

TABLEAU 5.2 – *Caractéristiques physico-chimiques de la zéolithe ZSM-5 (500) et de l'Aérosil 200 (TPA ou tétrapropylammonium : agent structurant).*

Espèce adsorbable	Zéolithe ZSM-5 (500)		Aérosil 200	
Caractéristiques physico-chimiques				
Rapport Si/Al	500		∞	
Masse molaire / g.mol^{-1}	5784		5996	
	Na^+	0,45	SiO_2	99,8
Composition	Ca^{2+}	0,06	Al_2O_3	0,05
chimique / % (a)	Fe^{2+}	0,02	TiO_3	0,03
	K^+	$\leq$ 0,01	Fe_2O_3	0,003
Teneur en eau / %	2-3*		$\leq$1,5*	
Teneur TPA / %	14		-	
Stabilité thermique / K	800		2273	
Morphologie (b)				
Forme des particules	Parallélépipède		Sphère	
Taille des particules	2 x 1 x 0,5 μm^3		12 nm de diamètre	
	20 x 10 x 5 μm^3			
Taux de cristallinité / %	91		-	
Porosité				
Surface spécifique / m^2.g^{-1}	346 [10]		180	
Surface externe / m^2.g^{-1}	15 [10]		180	
Volume microporeux / cm^3.g^{-1}	0,18 [10]		0	
Structure sous air, à 298 K				
Zéolithe brute de synthèse	Orthorhombique [11, 12]		-	
Zéolithe calcinée	Monoclinique [11, 12]		-	
* : après activation à 673K				

Les deux adsorbants étudiés proviennent de la société *Degussa*.

La zéolithe ZSM-5 (500), qui est fournie à l'état brut de synthèse avec son agent

structurant (hydroxyle de tétrapropylammonium TPA^+,OH^-), est au préalable calcinée afin de libérer sa microporosité. Le protocole de calcination consiste en un chauffage progressif de l'échantillon (2 K.minute^{-1}), sous air, de la température ambiante à 873 K, suivi d'un chauffage à température constante pendant 6 heures.

Les principales caractéristiques physico-chimiques de la zéolithe ZSM-5 (500) et de l'Aérosil 200 sont répertoriées dans le Tableau 5.2.

(a) La composition chimique de la zéolithe a été déterminée par le centre d'analyse du CNRS et le pourcentage d'eau et d'agent structurant par des études gravimétriques effectuées au laboratoire. En considérant que le sodium est le cation compensateur de charges majoritaire, la formule chimique simplifiée peut s'écrire :

$$Na_{0,19}[Al_{0,19}Si_{95,91}O_{192}]; 6,3H_2O; 4,1TPAOH.$$

Les cations compensateurs de charges en faible proportion jouent un rôle marginal sur le processus d'adsorption.

(b) Des micrographies des échantillons de zéolithe et d'Aérosil 200 sont présentées sur les Figures 5.2 et 5.3

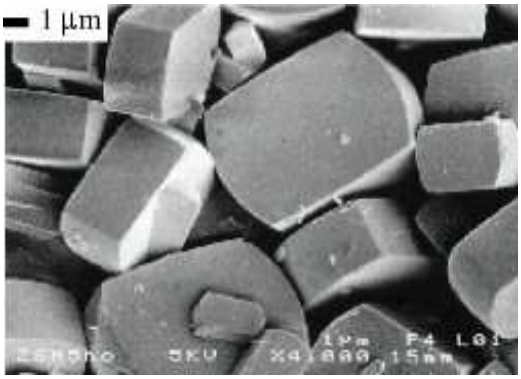

FIGURE 5.2 – *Cristaux de la zéolithe ZSM-5 (500) observés par microscopie élctronique à balayage.*

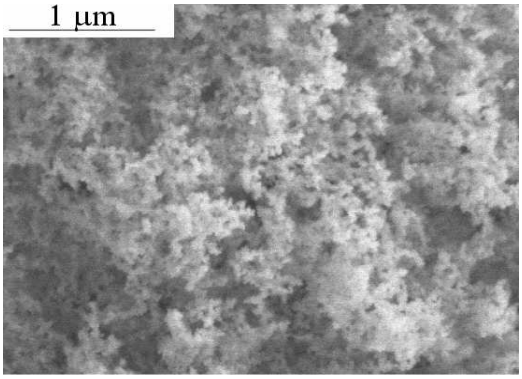

FIGURE 5.3 – *Particules d'Aérosil 200 observées par microscopie électronique à balayage.*

Références bibliographiques

[1] *NIST Chemistry WebBook, http ://webbook.nist.gov/.*

[2] D. R. Lide. *Handbook of chemistry and physics 84th edition.* http ://www.hbcpnetbase.com/, 2003-2004.

[3] P. H. Berens et K. R. Wilson. *Molecular dynamics and spectra. I. Diatomic rotation and vibration.* J. Chem. Phys., **74**, 4872, (1981).

[4] D. R. Stull, E. F. Westrum, et G. C. Sinke. *The chemical thermodynamiocs of organics componds.* John Wiley & sons, Newyork, 1969.

[5] T. L. Morkin, N. J. Turro, M. H. Kleinman, C. S. Brindle, W. H. Kramer, et I. R. Gould. *Selective solid state photoxydant.* J. Am. Chem. Soc., **125**, 14917, (2003).

[6] D. W. Breck. *Zeolite molecular sieves structure chemistry and use.* John Wilay & Sons,New York, 1974.

[7] L. Pauling. *La nature de la liaison chimique et de la structure des molécules et des cristaux.* Paris, Presse universitaire de France, 1949.

[8] D. H. Olson, W. O. Haag, et R. M. Lago. *Chemical and physical properties of the ZSM-5 substitutional series.* J. Catal., **61**, 390, (1980).

[9] C. Baerlacher, R. W. Meier, et D. H. Olson. *Atlas of zeolite structure types.* Third Revised Edition, butterworth-Heinemann, London, 1992.

[10] V. François. *Caractérisation physico-chimique des solides poreux modèles de type zéolithe MFI et silice mésoporeuse MCM-41. Approche thermodynamique et structurale du processus d'adsorption vis-à-vis des chlorures éthyléniques.* Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, 2001.

[11] E. L. Wu, S. L. Lawton, D. H. Oison, A. C. Rohrman, et G. T. Kokotailo. *ZSM-5-type materials. factors affecting crystal symmetry.* J. Phys. Chem., **83**, 2777, (1979).

[12] H. van Koningsveld, J. C. Jansen, et H. van Bekkum. *The monoclinic framework structure of zeolite H-ZSM-5. Comparison with the orthorhombic framework of as-synthesized ZSM-5.* Zeolites, **10**, 235, (1990).

Troisième partie

Résultats expérimentaux

Chapitre 6

Etude thermodynamique à l'équilibre de l'adsorption de l'éthylène et du tétraméthyléthylène sur une zéolithe ZSM-5 (500) et sur l'Aérosil 200.

6.1 Isothermes et isobares d'adsorption sur la zéolithe ZSM-5 (500)

6.1.1 Ethylène

Les isothermes d'adsorption/désorption de l'éthylène sur la zéolithe ZSM-5 (500) sont de type I dans tout le domaine de température et de pression exploré (263-298 K, 0-1000 hPa) (Figure 6.1).

Le système expérimental utilisé permet d'explorer des pressions comprises entre le vide secondaire et la pression atmosphérique. De ce fait, le domaine de pression exploré correspond à un domaine de pressions relatives très faibles ($p/p_0 < 0{,}03$ pour l'isotherme à 263 K)

Sur la Figure 6.2 sont représentées les données d'adsorption acquises dans ce travail à 298 K et à titre de comparaison celles obtenues sur une silicalite à 306 K [1] et 298 K [2].

D'autres données quantitatives relative à l'adsorption de l'éthylène sur une série de zéolithe ZSM-5 de rapport Si/Al variable [3] sont répertoriées dans le Tableau 6.1.

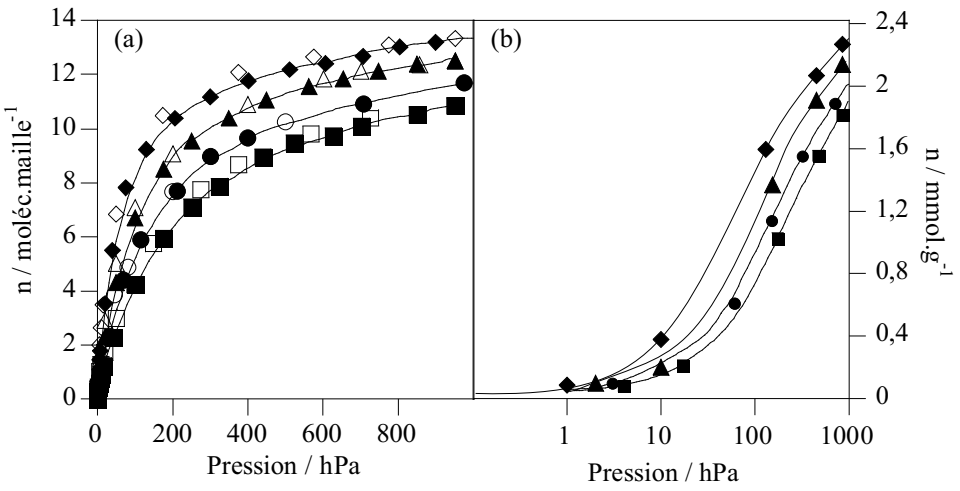

FIGURE 6.1 – *Isothermes d'adsorption/désorption de l'éthylène sur la zéolithe ZSM-5 (500) à (■) 298, (●) 288, (▲) 278 et (♦) 263 K. Les symboles pleins et évidés représentent les données acquises respectivement au cours de l'adsorption et de la désorption. La pression est représentée (a) en échelle linaire et (b) logarithmique.*

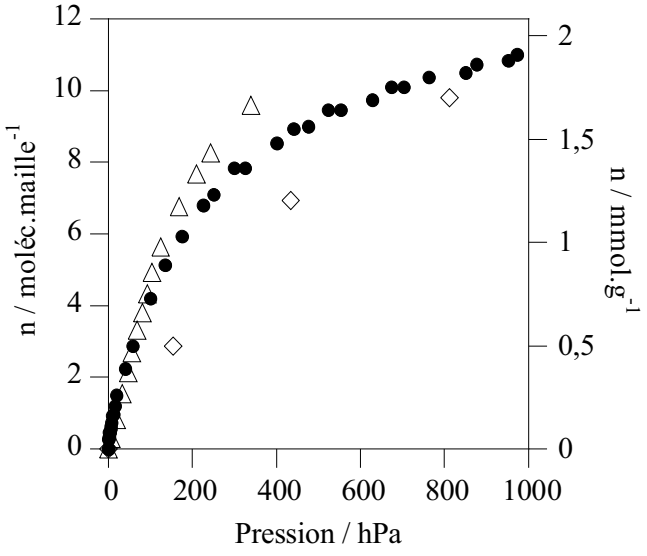

FIGURE 6.2 – *Isothermes d'adsorption de l'éthylène (●) sur la zéolithe ZSM-5 (500) à 298 K et à titre de comparaison sur une silicalite à (◊) 306 [1] et (△) 298 K [2].*

Quels que soient la température et le rapport Si/Al de la zéolithe, les isothermes d'adsorption sont toujours de type I. Compte tenu des différences possibles des échantillons et des conditions expérimentales, les données acquises dans ce travail sont cohérents avec les résultats de la littérature. A une température donnée, plus le rapport Si/Al est élevé,

moins la capacité d'adsorption est grande [3]. A 298 K, la quantité de matière adsorbée est de l'ordre de 10 moléc.maille^{-1} pour les zéolithes MFI présentant un rapport Si/Al élevé (> 500).

TABLEAU 6.1 – *Quantités maximales d'éthylène adsorbées par différentes zéolithes de topologie MFI à la température T (ATG : analyse thermogravimétrique, VOL : manométrie).*

Zéolithe (Rapport Si/Al)	T K	Technique	n moléc.maille^{-1}	n mmol.g^{-1}	Référence
ZSM-5	281	VOL	11,74	2,035	Calleja [3]
(15)	293		11,48	1,990	
	309		10,59	1,837	
ZSM-5	281	VOL	10,95	1,899	Calleja [3]
(29)	293		10,60	1,838	
	309		9,70	1,681	
ZSM-5	281	VOL	8,03	1,393	Calleja [3]
(60)	293		7,80	1,352	
	309		8,07	1,399	
ZSM-5	**263**	**ATG**	**13,3**	**2,306**	**Ce travail**
(500)	**278**		**12,4**	**2,150**	
	288		**11,6**	**2,011**	
	298		**10,9**	**1,889**	
Silicalite	306	ATG	12,6	2,187	Choudary [1]
(∞)	353		8,6	1,487	
	298	ATG	9,4	1,625	Hampson [2]

6.1.2 Tétraméthyléthylène

La Figure 6.3 représente les isothermes d'adsorption/désorption du tétraméthyléthylène sur la zéolithe ZSM-5 (500) à 298 et 333 K. L'isotherme à 298 K présente une sous-marche inclinée, localisée à une pression relative de l'ordre de 0,04 (Figure 6.3). A 333 K, l'isotherme ne présente plus une sous-marche distincte mais un point d'inflexion à une pression relative de l'ordre de 0,05. Le remplissage à partir duquel est observé la sous-marche ou le point d'inflexion dans les isothermes est de l'ordre de 4 moléc.maille^{-1}, comme dans le cas de l'adsorption du tétrachloroéthylène [4, 5] et de certains hydrocarbures aromatiques [6, 7].

Afin d'explorer le domaine d'existence de la sous-marche (ou du point d'inflexion), l'adsorption du tétraméthyléthylène a été étudiée en mode isobare sous quatre pressions différentes : 10,8, 19,8, 44,8 et 69,0 hPa. Le réseau d'isobares est représenté sur la Figure

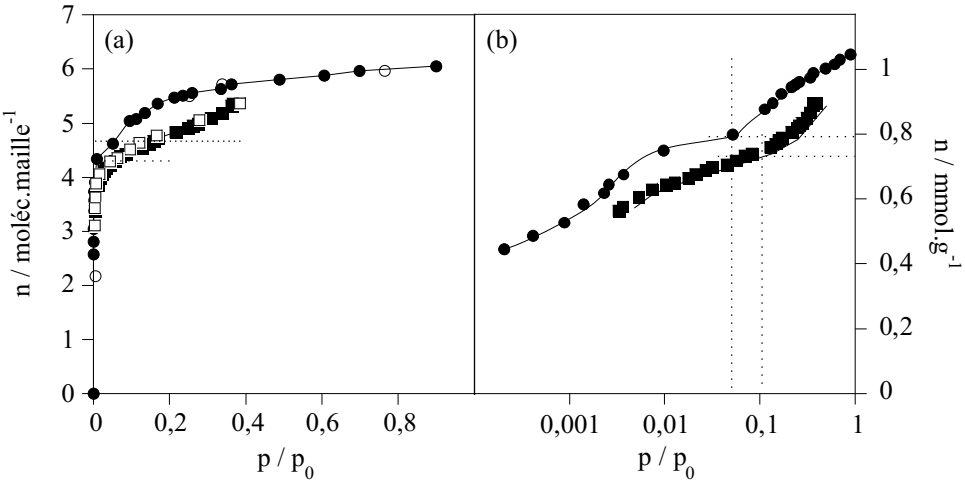

FIGURE 6.3 – *Isothermes d'adsorption/désorption du tétraméthyléthylène sur la zéolithe ZSM-5 (500) à (■) 333 et (●) 298 K. Les symboles pleins et évidés représentent les données acquises respectivement au cours de l'adsorption et de la désorption. La pression relative est représentée (a) en échelle linaire et (b) logarithmique.*

6.4. Toutes les isobares d'adsorption/désorption sont réversibles dans tout le domaine de température exploré, compris entre 243 et 273 K. Elles mettent en évidence, là encore, par leur allure un comportement singulier du tétraméthyléthylène au cours du processus adsorption.

Le domaine d'existence de la sous-marche est défini à partir du diagramme de Clausius-Clapeyron présenté sur la Figure 6.5. Les valeurs caractéristiques des couples *quantité de matière adsorbée/pression* et *quantité de matière adsorbée/température* définis au point d'inflexion de la sous-marche respectivement des isothermes et isobares sont reportées dans le Tableau 6.2.

TABLEAU 6.2 – *Valeurs de la pression, de la quantité de matière adsorbée et de la température au point d'inflexion de la sous-marche dans les différentes isothermes et isobares d'adsorption/désorption du tétraméthyléthylène sur la zéolithe ZSM-5 (500).*

	Isothermes		Isobares			
Pression / hPa	17,1	186,2	10,8	19,8	44,8	69,0
Quantité adsorbée / moléc.maille^{-1}	5,04	5,04	5,04	5,04	5,04	5,04
Température / K	298	333	286,3	295,3	302,2	309,5

Le diagramme, représenté sur la Figure 6.5, est constitué par deux droites :
- La première, relative à l'équilibre de vaporisation du tétraméthyléthylène, est

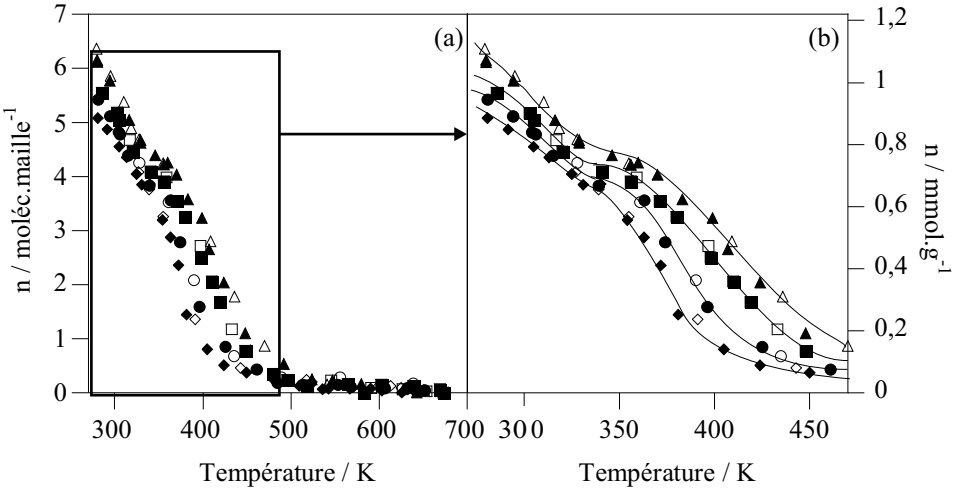

FIGURE 6.4 – *Isobares d'adsorption/désorption du tétraméthyléthylène sur la zéolithe ZSM-5 (500) à (▲) 69,0, (■) 44,8, (●) 19,8 et (♦) 10,8 hPa (a) dans le domaine de température 273-673 K. La figure (b) est un agrandissement de la représentation des isobares dans le domaine des basses températures. Les symboles pleins et évidés représentent les données acquises respectivement au cours de l'adsorption et de la désorption.*

déterminée grâce à l'équation d'Antoine (*Chapitre 5*),

- La seconde, caractéristique de l'équilibre gaz/adsorbat, est déterminée à partir des couples *pression/température* au point d'inflexion de la sous-marche.

Les deux droites délimitent les domaines d'existence de trois phases : gazeuse, adsorbée et liquide.

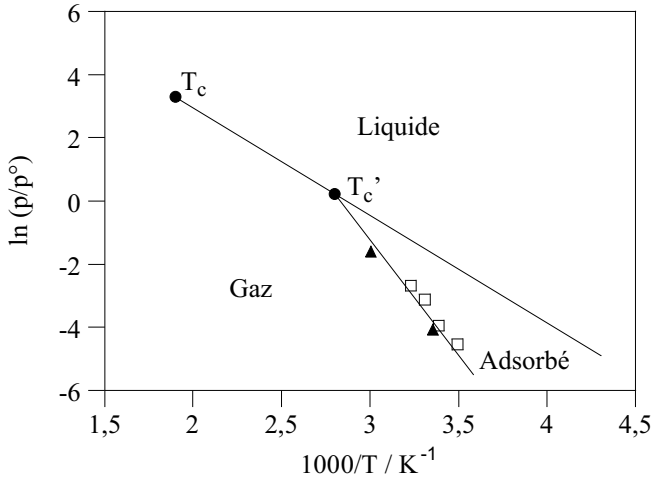

FIGURE 6.5 – *Diagramme de Clausius-Clapeyron du tétraméthyléthylène gazeux, liquide et adsorbé dans la zéolithe ZSM-5 (500) (▲ : données isothermes et □ : isobares).*

La phase adsorbée à la transition, c'est-à-dire au point d'inflexion de la marche dans les isothermes d'adsorption, est stable dans un domaine de température inférieure à la température T_c' évaluée à 363 K au point d'intersection des deux droites du diagramme de Clausius-Clapeyron. Au-delà de cette température ($T > T_c'$), l'isotherme ne présente plus de sous-marche mais une allure continue.

6.1.3 Comparaison des données d'adsorption de l'éthylène et de ses dérivés sur la zéolithe ZSM-5 (500) à 298 K

Dans cette partie, sont comparées les isothermes d'adsorption de l'éthylène, du tétraméthyléthylène, du trichloroéthylène et du tétrachloroéthylène sur la zéolithe ZSM-5 (500) à 298 K. Cette étude comparative est effectuée en termes d'allure des courbes, d'affinité et de capacité d'adsorption de la zéolithe vis-à-vis des différents composés.

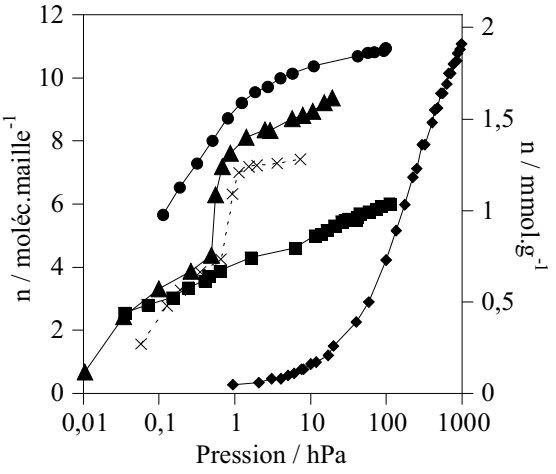

FIGURE 6.6 – *Comparaison des isothermes d'adsorption (♦) de l'éthylène, (■) du tétraméthyléthylène, (●) du trichloroéthylène, (▲) du tétrachloroéthylène et à titre de comparaison (×) du p-xylène sur la zéolithe ZSM-5 (500), à 298 K. La pression est représentée en échelle logarithmique.*

Isothermes d'adsorption. La Figure 6.6 montre les isothermes d'adsorption des quatre composés éthyléniques sur la zéolithe ZSM-5 (500) et à titre de comparaison l'isotherme d'adsorption du p-xylène sur le même adsorbant. Des isothermes de type I sont observées dans le cas de l'adsorption de l'éthylène et du trichloroéthylène, des isothermes à sous-marche dans le cas du tétrachloroéthylène et du p-xylène et une isotherme à point d'inflexion dans le cas de l'adsorption du tétraméthyléthylène.

L'allure de ces isothermes caractérise des comportements distincts des molécules au cours du processus d'adsorption. L'évolution des isothermes du type I vers une isotherme à

sous-marche, en passant par une isotherme à point d'inflexion peut être corrélée à un effet à la fois de la taille et de la symétrie de la molécule. Le seul critère de symétrie représente un critère nécessaire mais pas suffisant pour rendre compte de cette évolution. En effet, les molécules d'éthylène, de tétraméthyléthylène, de tétrachloroéthylène, de même symétrie, présentent des signatures différentes du tétrachloroéthylène ou au p-xylène, est de petite taille par rapport au diamètre des micropores de la zéolithe. La Figure 6.7 illustre la nécessité de prendre en compte simultanément ces critères de symétrie et de taille de la molécule adsorbée pour expliquer l'existence de la sous-marche.

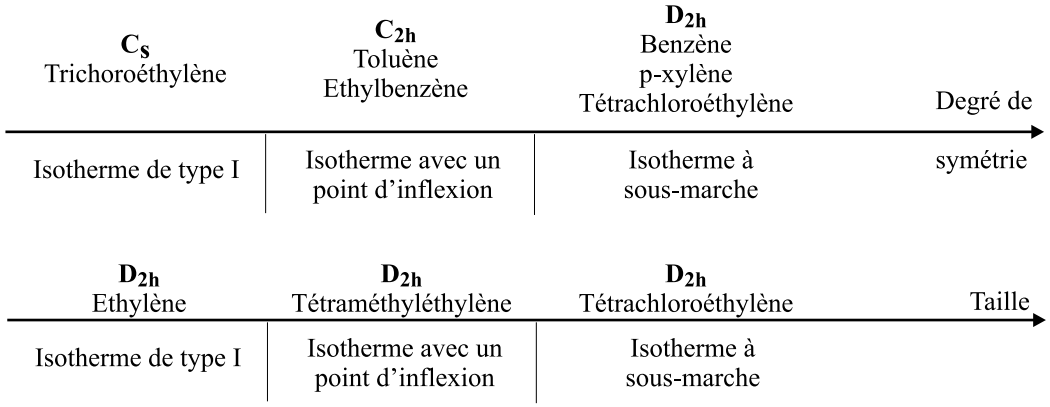

FIGURE 6.7 – *Evolution de l'allure de l'isotherme d'adsorption en fonction du degré de symétrie de la molécule adsorbable et du diamètre relatif des molécules par rapport au diamètre des pores (Taille).*

Affinité et capacité d'adsorption. Les caractéristiques de l'éthylène permettant de calculer le volume adsorbé n'étant pas disponible dans la littérature, pour une température supérieure à 282 K, les résultats présentés pour ce composé ont été obtenus dans le cas de l'adsorption à 278 K. Dans le cas de l'éthylène et du trichloroéthylène, le volume sondé par les molécules est du même ordre de grandeur. Le fait d'observer des isothermes du type I dans le cas de l'éthylène n'est pas surprenant dans la mesure où la molécule. Les molécules pénètrent donc dans toute la microporosité de la zéolithe (Figure 6.8.a et Tableau 6.3). Dans le cas du tétraméthyléthylène et du tétrachloroéthylène, le volume sondé par les molécules est bien inférieur au volume microporeux (Figure 6.8.b et Tableau 6.3). Cette particularité rend compte du caractère singulier que manifestent les dérivés éthyléniques tétrasubstitués au cours du processus d'adsorption.

La Figure 6.8.b permet de déterminer l'affinité de la zéolithe envers l'éthylène et ses dérivés. Les molécules ayant le plus et le moins d'affinité avec la zéolithe sont respectivement le tétraméthyléthylène et le tétrachloroéthylène. L'éthylène et le trichloroéthylène sont d'affinité équivalente avec la zéolithe.

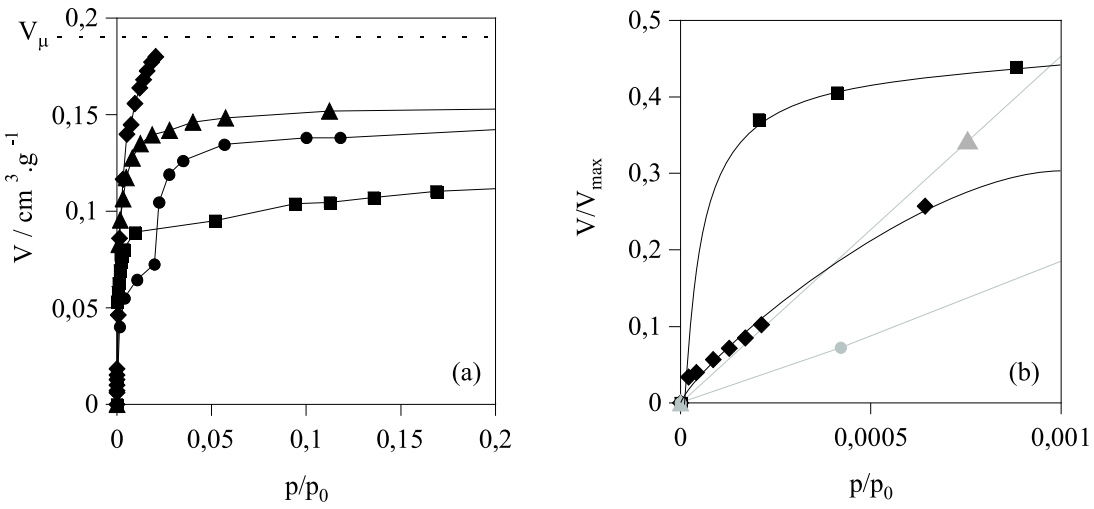

FIGURE 6.8 – *Comparaison des isothermes d'adsorption (♦) de l'éthylène à 278 K, (■) du tétraméthyléthylène, (▲) du trichloroéthylène et (●) du tétrachloroéthylène à 298 K sur la zéolithe ZSM-5 (500). La quantité de matière adsorbée est exprimée (a) en volume (V)et (b) en volume relatif par rapport au volume maximal de matière adsorbé (V/V_{max}). V_μ : volumes des micropores de la zéolithe.*

TABLEAU 6.3 – *Quantités maximales de matière adsorbées par la zéolithe ZSM-5 (500) dans le cas de l'adsorption de l'éthylène et du tétraméthyléthylène, du trichloroéthylène et du tétrachloroéthylène.*

Espèce	Quantité maximale de matière adsorbée	
adsorbable	moléc.maille^{-1}	cm^3.g^{-1}
Ethylène (278 K)	12,2	0,179
Tétraméthyléthylène (298 K)	6	0,124
Trichloroéthylène (298 K)	10	0,155
Tétrachloroéthylène (298 K)	8	0,141

6.2 Enthalpies et entropies isostériques d'adsorption et entropies molaires de la phase adsorbée

Les enthalpies et les entropies isostériques d'adsorption, déduites des isothermes (et des isobares) d'adsorption ainsi que l'entropie molaire de la phase adsorbée, ont été déterminées en suivant la procédure décrite au *Chapitre 4*. Les isostères d'adsorption de l'éthylène et du tétraméthyléthylène sur la zéolithe ZSM-5 (500) ainsi que les courbes de variation d'enthalpie et d'entropie correspondantes et celles de l'entropie molaire de la

phase adsorbée sont représentées sur les Figures 6.9-6.11 .

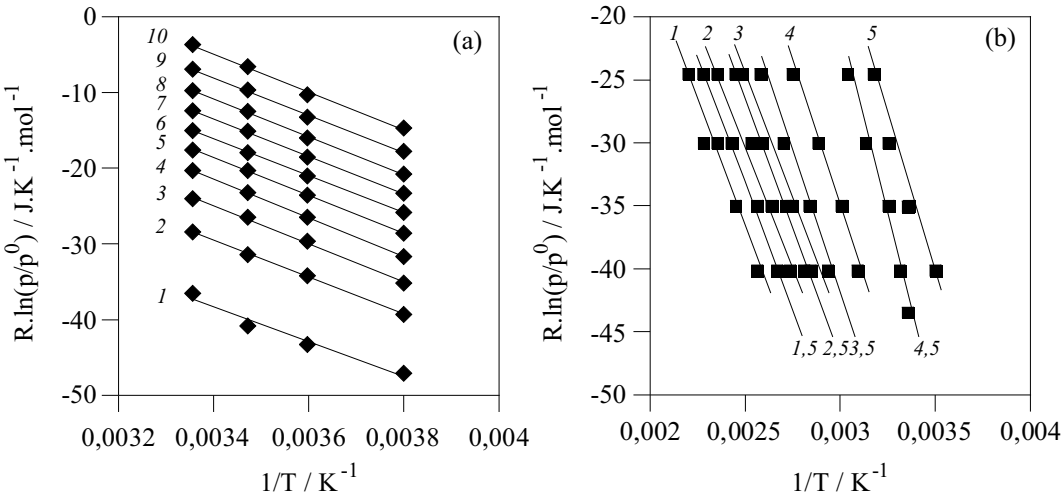

FIGURE 6.9 – *Isostères d'adsorption (a) de l'éthylène et (b) du tétraméthyléthylène sur la zéolithe ZMS-5 (500) à différents remplissages. Les valeurs reportées à l'extrémité des isostères représentent les quantités de matière adsorbées exprimées en moléc.maille^{-1}.*

6.2.1 Ethylène

La courbe de variation d'enthalpie isostérique d'adsorption augmente de 22 kJ.mol^{-1} (valeur extrapolée à un remplissage nul) à environ 26 kJ.mol^{-1} au cours de l'adsorption des premières molécules (2,5 moléc.maille^{-1}) (Figure 6.10.a). Au-delà de ce remplissage, l'enthalpie d'adsorption reste quasiment constante, témoignant d'une adsorption des molécules sur des sites de même énergie. Les molécules interagissent peu entre elles : l'énergie d'interaction adsorbat/adsorbat, définies par la différence entre la chaleur isostérique d'adsorption extrapolée à remplissage nul (Q_0) et l'enthalpie de vaporisation (ΔH_{vap}), est comprise entre 4 et 6 kJ.mol^{-1} durant le processus d'adsorption. L'analyse de la courbe de variation d'entropie isostérique d'adsorption fait également apparaître deux domaines de remplissage, le premier toujours en deçà de 2,5 moléc.maille^{-1} où la variation d'entropie diminue abruptement de -20 (valeur extrapolée à remplissage nul) à -70 J.K^{-1}.mol^{-1} et le second, au-delà de ce remplissage, où l'entropie d'adsorption ne varie pas de façon significative (Figure 6.10.b). Une telle évolution est également observée dans le cas de la variation de l'entropie molaire de la phase adsorbée en fonction du remplissage de la zéolithe. Cette dernière évolution témoigne d'un arrangement des premières molécules adsorbées (2,5 moléc.maille^{-1}) dans la porosité, organisation n'évoluant pratiquement plus avec l'accumulation de molécules supplémentaires dans la microporosité de la zéolithe. Cet arrangement, correspondant à la diminution du degré de liberté des premières molécules adsorbées (2,5 moléc.maille^{-1}), peut être à l'origine de la faible augmentation de l'en-

thalpie isostérique d'adsorption observée dans ce domaine de remplissage de la zéolithe dans la mesure où les molécules interagiraient de plus en plus fortement avec la surface microporeuse. A remplissage élevé, l'entropie molaire de la phase adsorbée est proche de l'entropie de la phase liquide (Figure 6.10.c).

Les valeurs d'enthalpie et d'entropie isostérique d'adsorption sur la zéolithe ZSM-5 (500) sont en accord avec les grandeurs thermodynamiques correspondantes de la littérature reportées sur la Figure 6.10 [1, 2]. Il en ressort que le processus d'adsorption de l'éthylène sur une zéolithe MFI silicique est homogène du point de vue énergétique.

6.2.2 Tétraméthyléthylène

Dans le cas de l'adsorption du tétraméthyléthylène, molécule de diamètre proche de celui de l'ouverture des pores, la courbe de variation d'enthalpie isostérique présente une allure différente de celle relative à l'adsorption de l'éthylène (Figure 6.11.a). La chaleur d'adsorption diminue tout d'abord de 45 kJ.mol^{-1} (valeur extrapolée à remplissage nul) à 35 kJ.mol^{-1} au cours de l'adsorption de 1,5 moléc.maille^{-1}, probablement une conséquence de la diminution des interactions adsorbant/adsorbat. La chaleur d'adsorption augmente ensuite, sous l'effet des interactions adsorbat/adsorbat, linéairement avec la charge jusqu'à une valeur de 40 kJ.mol^{-1} au voisinage immédiat de 4 moléc.maille^{-1} où est localisée la sous-marche dans l'isotherme d'adsorption à 298 K. A 4 moléc.maille^{-1}, la chaleur d'adsorption augmente de 10 kJ.mol^{-1}, avant de rester à une valeur constante dans tout le domaine de remplissage correspondant à la sous-marche dans l'isotherme (4-5 moléc.maille^{-1}), puis de diminuer abruptement jusqu'à la valeur de l'enthalpie de vaporisation du tétraméthyléthylène. Le saut énergétique de 10 kJ.mol^{-1} observé au remplissage correspondant à la sous-marche dans l'isotherme d'adsorption peut résulter d'un réarrangement des quatre premières molécules adsorbées qui migreraient sous l'effet de répulsions intermoléculaires vers des sites d'adsorption non accessibles initialement. Le fait par ailleurs que ce réarrangement autorise globalement, au-delà de ce remplissage l'accès à une ou deux molécules supplémentaires, laisse supposer de plus que ce réarrangement s'effectue à une échelle locale. Un des mécanismes possibles pouvant rendre compte du processus d'adsorption du tétraméthyléthylène pourrait être le suivant :

- Avant 4 moléc.maille^{-1}, adsorption préférentielle des molécules aux intersections des canaux droits et sinusoïdaux (sites III),

- A 4 moléc.maille^{-1}, délocalisation des molécules préadsorbées sur les sites III vers l'entrée des canaux sinusoïdaux (sites I),

- Au-delà de 4 moléc.maille^{-1}, adsorption d'une ou deux molécules supplémentaires sur les sites III laissés vacants.

La courbe de variation d'entropie, qui présente une allure "symétrique" à celle de l'enthalpie, témoigne d'une diminution des degrés de liberté des molécules au fur et à mesure de leur accumulation dans la microporosité de la zéolithe (Figure 6.11.b). La dimi-

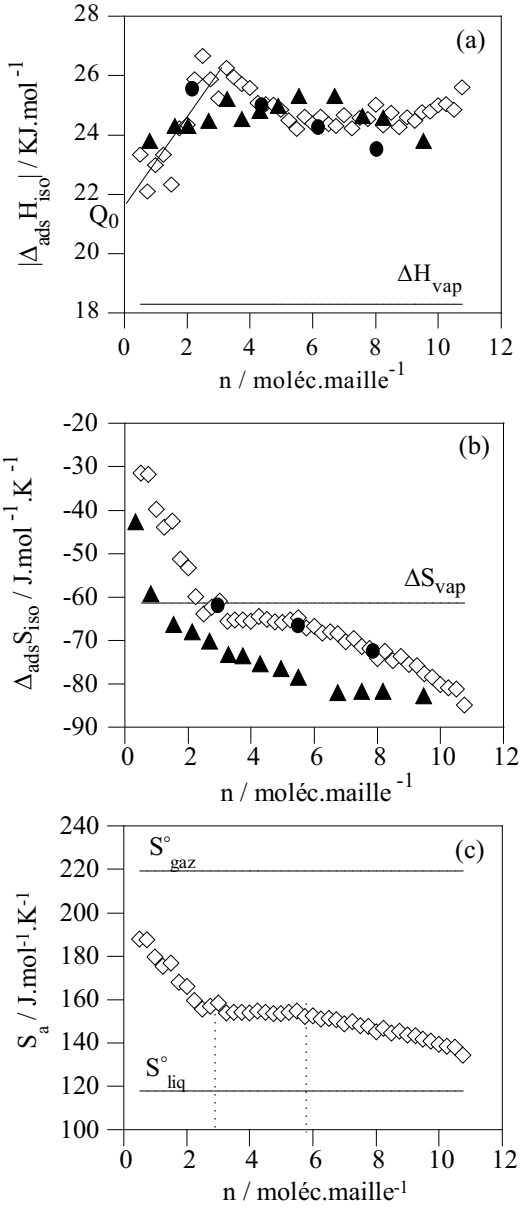

FIGURE 6.10 – *Courbes de variation (a) d'enthalpie et (b) d'entropie isostérique d'adsorption de l'éthylène sur la zéolithe ZMS-5 (500) et (c) variation de l'entropie molaire de la phase adsorbée (◇ : données expérimentales, ● et ▲ : données de la littérature [1] et [2]).*

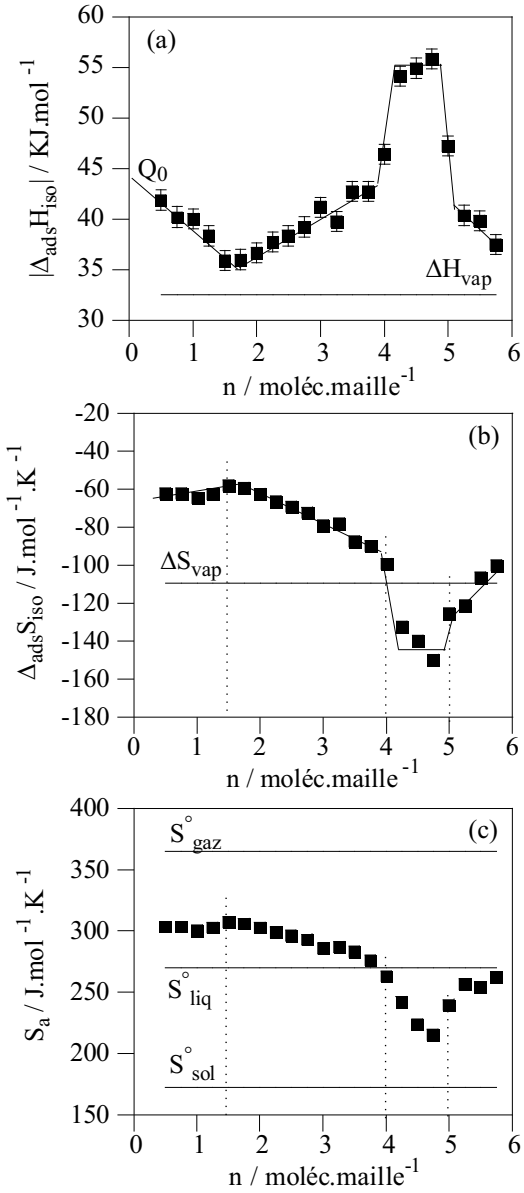

FIGURE 6.11 – *Courbes de variation (a) d'enthalpie et (b) d'entropie isostérique d'adsorption du tétraméthyléthylène sur la zéolithe ZMS-5 (500) et (c) variation de l'entropie molaire de la phase adsorbée de tétraméthyléthylène.*

nution abrupte que subissent la variation de l'entropie isostérique et l'entropie molaire de la phase adsorbée, au remplissage de 4 moléc.maille^{-1} s'accorde avec l'idée d'un réarrangement moléculaire évoqué précédemment, qui contraint les molécules adsorbées

dans un état proche du tétraméthyléthylène solide (Figure 6.11.c).

6.2.3 Comparaison avec les grandeurs thermodynamiques d'adsorption du trichloroéthylène et du tétrachloroéthylène

La Figure 6.12 montre à titre de comparaison, d'une part, les courbes d'enthalpie isostérique d'adsorption de l'éthylène, du tétraméthyléthylène, du trichloroéthylène et du tétrachloroéthylène sur la zéolithe ZSM-5 (500) et, d'autre part, celles relatives à l'évolution de l'entropie molaire des phases adsorbées correspondantes, en fonction du remplissage.

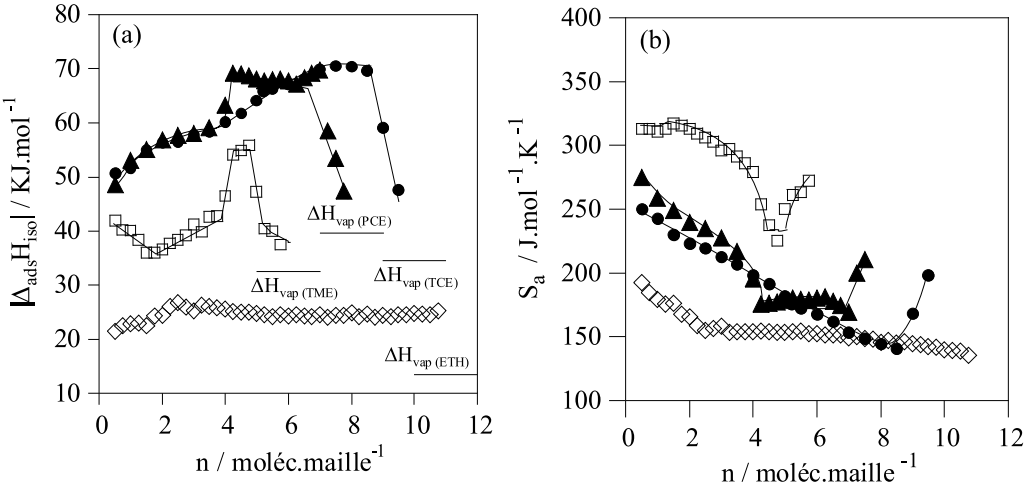

FIGURE 6.12 – *Evolution (a) de l'enthalpie isostérique d'adsorption et (b) de l'entropie molaire de la phase adsorbée durant l'adsorption (◊) de l'éthylène, (□) du tétraméthyléthylène, (▲) du tétrachloroéthylène et (●) du trichloroéthylène sur une zéolithe ZSM-5 (500).*

L'éthylène et le trichloroéthylène, d'une part, ainsi que le tétraméthyléthylène et tétrachloroéthylène, d'autre part, présentent des courbes d'allure comparable. Les grandeurs enthalpiques et entropiques d'adsorption de l'éthylène et du trichloroéthylène manifestent une évolution continue alors que celle du tétraméthyléthylène et du tétrachloroéthylène sont discontinues au remplissage de 4 moléc.maille^{-1} (Figure 6.12).

Cette analogie de comportement entre l'éthylène et le trichloroéthylène, d'une part, et du tétraméthyléthylène et du tétrachloroéthylène, d'autre part, qui émerge de cette étude comparative s'accorde avec celle déjà mise en évidence dans l'approche thermodynamique, dans la mesure où des isothermes de type I sont obtenues avec les deux premières molécules et des isothermes à point d'inflexion ou à sous-marche pour les deux dernières. A ce stade de l'analyse, le mécanisme d'adsorption du tétraméthyléthylène peut donc être rapproché du mécanisme d'adsorption du tétrachloroéthylène élaboré par Floquet *et al.* [8]. D'un point de vue quantitatif, les chaleurs d'adsorption "nettes" de

l'éthylène et de ses dérivés, définies par la différence entre la chaleur isostérique d'adsorption extrapolée à remplissage nul (Q_0) et l'enthalpie de vaporisation (ΔH_{vap}), sont reportées dans le Tableau 6.4. La chaleur d'adsorption "nette" est représentative des interactions mises en jeu entre l'adsorbant et l'adsorbat. Elle augmente selon la séquence : éthylène < tétrachloroéthylène ≃ tétraméthyléthylène < trichloroéthylène, conformément à ce qui est attendu avec les polarisabilités et polarités des molécules.

TABLEAU 6.4 – *Valeurs de l'enthalpie isostérique d'adsorption extrapolée à remplissage nul (Q_0) et de la chaleur d'adsorption "nette" (Q_0-ΔH_{vap}) de l'éthylène et de ses dérivés sur une zéolithe ZSM-5 (500).*

	Q_0 kJ.mol^{-1}	Q_0-ΔH_{vap} kJ.mol^{-1}
Ethylène	22	4
Tétrachloroéthylène	51	11
Tétraméthyléthylène	45	12
Trichloroéthylène	52	16

6.3 Modélisation des données d'adsorption de l'éthylène et du tétraméthyléthylène sur la zéolithe ZSM-5 (500)

Les données d'adsorption ont été analysées à l'aide des modèles de Dubinin-Radushkevich, Langmuir et Fowler décrits en *Annexe B*.

6.3.1 Modèle de Dubinin-Radushkevich

Les données d'adsorption isothermes et isobares ont été analysées dans un premier temps au moyen du modèle de Dubinin-Radushkevich qui considère un remplissage en volume des micropores. La représentation de la transformée linéaire de ce modèle (Equation 6.1) permet d'accéder entre autre, au volume maximal des micropores accessible à l'adsorbat considéré.

$$logV = logV_0 - D\left[T.log\left(\frac{p_0}{p}\right)\right]^2 \qquad \text{(Equation 6.1)}$$

avec :

V : volume adsorbé à la pression p et la température T, en considérant l'adsorbat à l'état liquide,

V_0 : volume maximal des micropores accessible à l'adsorbat,

p_0 : pression de vapeur saturante de l'espèce adsorbable,

D : constante caractéristique du couple adsorbant/adsorbat.

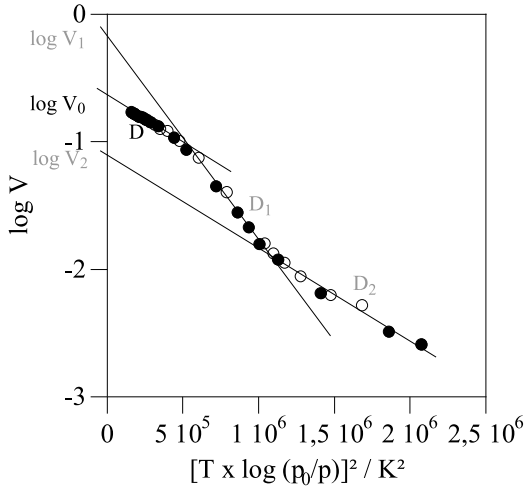

FIGURE 6.13 – *Transformées linéaires du modèle de Dubinin-Radushkevich relatives aux isothermes d'adsorption/désorption de l'éthylène sur la zéolithe ZSM-5 (500) à (•) 263 et (○) 278 K.*

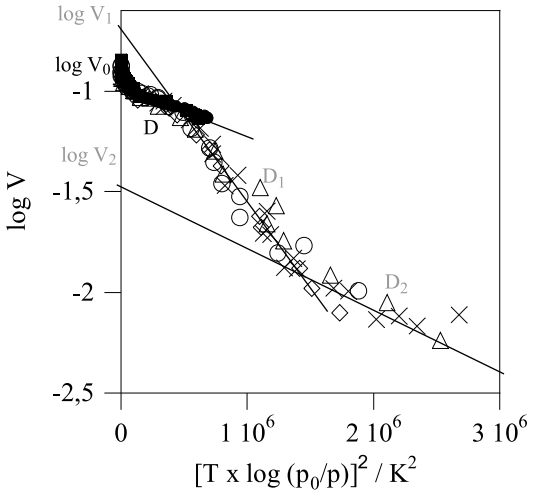

FIGURE 6.14 – *Transformées linéaires du modèle de Dubinin-Radushkevich relatives aux isothermes (à (•) 298 et (■) 333 K) et isobares d'adsorption-désorption (à (×) 10,8 , (△) 19,8 , (◊) 44,8 et (○) 69,0 hPa) du tétraméthyléthylène sur la zéolithe ZSM-5 (500).*

Les Figures 6.13 et 6.14 représentent les transformées linéaires de Dubinin-Radushkevich (DR) relatives aux isothermes et isobares d'adsorption/désorption respectivement de l'éthylène et du tétraméthyléthylène sur la zéolithe ZSM-5 (500). A titre de remarque, il convient de préciser que les données d'adsorption de l'éthylène à 298 et 288 K n'ont pas été reportées sur la Figure 6.13 car à ces températures supérieures à la température critique de l'éthylène, il est impossible de calculer le volume adsorbé (V). Le modèle définit trois domaines d'adsorption distincts. Les valeurs caractéristiques (D, V_0), (D_1, V_1) et (D_2, V_2) définies dans chacun de ces domaines de pression sont reportées dans le Tableau 6.5.

Les isothermes et les isobares d'adsorption de l'éthylène et du tétraméthyléthylène simulées à l'aide de ce modèle sont représentées sur les Figures 6.15-6.17. Les isothermes d'adsorption de l'éthylène simulées aux températures de 278 et 263 K sont en très bon accord avec les données expérimentales, y compris dans le domaine des basses pressions (Figure 6.15). Le volume V_0 déterminé par le modèle de Dubinin-Radushkevich est du même ordre de grandeur que le volume géométrique des micropores (0,189 $cm^3.g^{-1}$). Les molécules d'éthylène sondent par conséquent toute la microporosité de la zéolithe (Tableau 6.5).

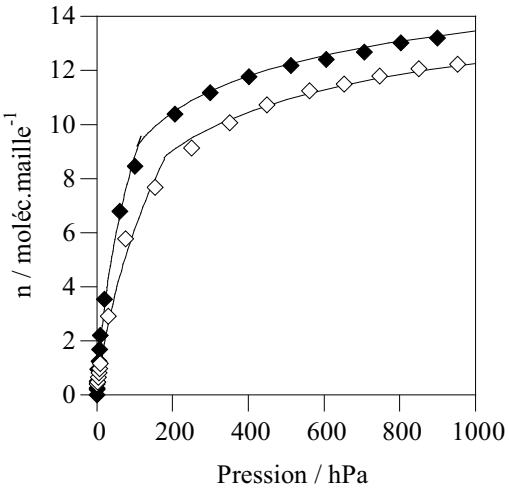

FIGURE 6.15 – *Représentation des isothermes d'adsorption de l'éthylène sur la zéolithe ZSM-5 (500) à (♦) 263 et (◊) 278 K modélisées par le modèle Dubinin-Radushkevich (—).*

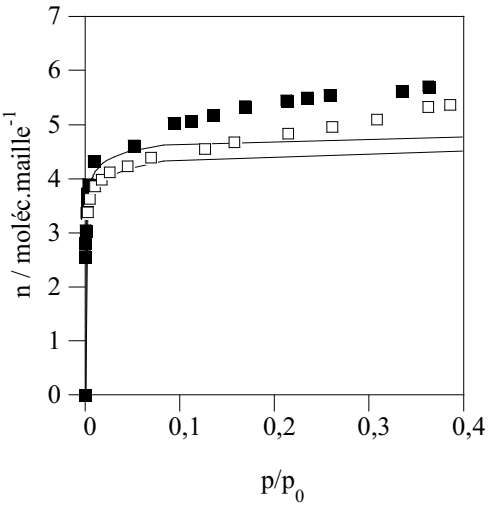

FIGURE 6.16 – *Représentation des isothermes d'adsorption du tétraméthyléthylène sur la zéolithe ZSM-5 (500) à (■) 298 et (□) 333 K modélisées par le modèle Dubinin-Radushkevich (—).*

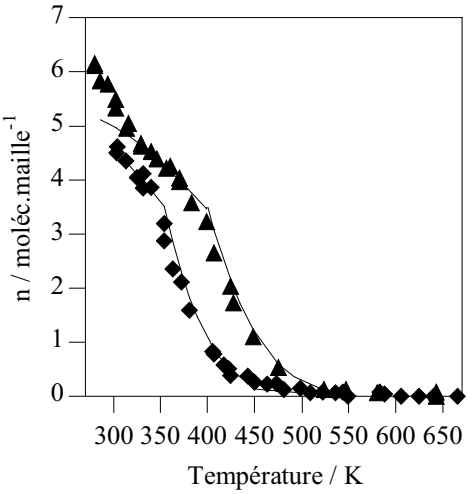

FIGURE 6.17 – *Représentation des isobares d'adsorption du tétraméthyléthylène sur la zéolithe ZSM-5 (500) sous (♦) 10,8 et (▲) 69,0 hPa modélisées par le modèle Dubinin-Radushkevich (—).*

Dans le cas du tétraméthyléthylène, les deux isothermes (298 et 333 K) et les deux isobares (10,8 et 60,9 hPa) ont également été simulées à l'aide de ce modèle. Si le modèle rend compte de façon assez satisfaisante des données d'adsorption dans le domaine de remplissage inférieur à la sous-marche ou au point d'inflexion dans les isothermes et

TABLEAU 6.5 – *Constantes du modèle de Dubinin-Radushkevich dans le cas de l'adsorption de l'éthylène et du tétraméthyléthylène sur la zéolithe ZSM-5 (500).*

	Ethylène		Tétraméthyléthylène	
Température / K	263	278	298	333
	Valeur expérimentale			
Domaine de validité	0,121 < V < 0,195		0,074< V < 0,105	
D / K^{-2}	$6{,}13.10^{-7}$		$2{,}04.10^{-7}$	
V_0 / $cm^3.g^{-1}$	0,195		0,105	
Domaine de validité	0,009 < V < 0,121		0,010 < V < 0,074	
D_1 / K^{-2}	$1{,}55.10^{-6}$		$9{,}25.10^{-7}$	
V_1 / $cm^3.g^{-1}$	0,541		0,0249	
Domaine de validité	0 < V < 0,009		0 < V < 0,010	
D_2 / K^{-2}	$6{,}04.10^{-7}$		$1{,}80.10^{-7}$	
V_2 / $cm^3.g^{-1}$	0,046		0,025	

les isobares, en revanche, les valeurs estimées par le modèle sont inférieures aux valeurs expérimentales au-delà de ce remplissage. Le modèle n'est donc pas approprié pour rendre compte des isothermes et des isobares d'adsorption à sous-marche ou à point d'inflexion. Dans ce cas, le volume V_0 ne rend pas compte de la totalité du volume accessible aux molécules de tétraméthyléthylène.

6.3.2 Modèle de Langmuir et de Fowler

Modèle de Langmuir. Les données d'adsorption de l'éthylène et du tétraméthyléthylène sur la zéolithe ZSM-5 (500) ont ensuite été analysées à l'aide du modèle de Langmuir qui considère une adsorption localisée, homogène sans interaction entre les molécules adsorbées.

L'application de ce modèle (Equation 6.2) permet de déterminer à une température donnée la quantité de matière adsorbée à saturation, la constante de langmuir (K_L) et par suite la constante relative à l'équilibre d'adsorption *adsorbat = gaz* (K_T).

$$n = n_l \frac{K_L^{-1}.p}{1 + K_L^{-1}.p} \qquad \text{(Equation 6.2)}$$

avec :
n : quantité de matière adsorbée à la température T et la pression p,
n_l : quantité maximale de matière adsorbée,
K_L : constante de Langmuir en considérant l'équilibre.

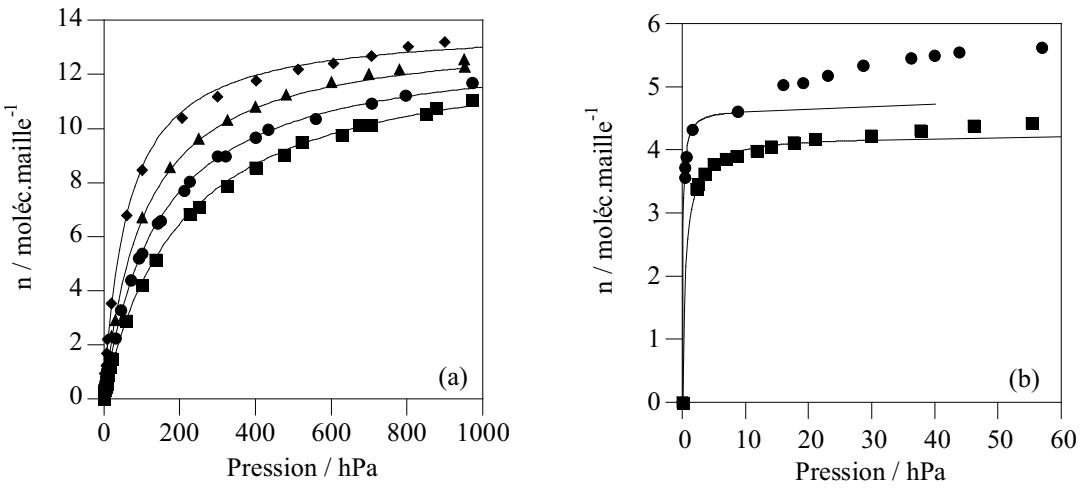

FIGURE 6.18 – *Isothermes d'adsorption (a) de l'éthylène à (■) 298, (●) 288, (▲) 278 et (♦) 263 K et (b) du tétraméthyléthylène à (■) 333 et (●) 298 K sur la zéolithe ZSM-5 (500) modélisées à l'aide du modèle de Langmuir (—).*

Les valeurs de n_l et K_L obtenues par le modèle de Langmuir sont indiquées dans le Tableau 6.6. La Figure 6.18 représente les isothermes obtenues à l'aide de ce modèle.

Le modèle de Langmuir permet une bonne description des isothermes d'adsorption de l'éthylène dans tout le domaine de remplissage exploré (Figure 6.18.a). Dans le cas du tétraméthyléthylène, la modélisation est satisfaisante uniquement aux remplissages inférieurs à 4,5 moléc.maille^{-1} (domaine de remplissage inférieur à la sous-marche). Le modèle de Langmuir, comme le modèle de Dubinin-Radushkevich, ne permet pas de décrire les isothermes à sous-marche ou à un point d'inflexion (Figure 6.18.b).

Il n'est pas surprenant que le modèle de Langmuir reproduise correctement les isothermes expérimentales d'adsorption de l'éthylène car l'enthalpie isostérique varie très peu au cours du remplissage de la zéolithe, contrairement au cas du tétraméthyléthylène. Bakker *et al.* [9] ainsi que Choudhary *et al.* [1] ont modélisé les isothermes d'adsorption de l'éthylène sur une silicalite-I à l'aide du modèle de Langmuir. Les valeurs obtenues par Pascual *et al.* [10] ont été obtenues à partir du modèle bi-Langmuir (Tableau 6.6). Les valeurs de la quantité de matière adsorbée obtenues sont du même ordre de grandeur que celles de la littérature. La constante de Langmuir et les enthalpies et entropies déduites du modèle de Langmuir divergent de celle de la littérature. Ces différences, également observées dans les isothermes d'adsorption, peuvent être expliquées par la différence d'échantillon. Par ailleurs, les enthalpies issues du modèle sont en accord avec l'enthalpie isostérique à demi-remplissage (état de référence du modèle).

Modèle de Fowler. Les isothermes d'adsorption/désorption de l'éthylène et du tétraméthyléthylène par la zéolithe ZSM-5 (500) ont été analysées en dernier lieu à l'aide du modèle de Fowler, qui considère une adsorption localisée, homogène et des interactions entre les molécules adsorbées.

La représentation linéaire de Fowler, représentée sur la Figure 6.19, a pour expression :

$$ln\left(\frac{n}{p(n_l - n)}\right) = f(n).$$

avec :

n : quantité de matière adsorbée à la température T et la pression p,

n_l : quantité de matière adsorbée à saturation.

Dans le cas de l'éthylène, les interactions entre molécules adsorbées sont très faibles : le modèle est proche du modèle de Langmuir. L'augmentation des valeurs de la transformée linéaire à fort remplissage, dans le cas de l'adsorption de l'éthylène à 263 K (13 moléc.maille^{-1}) est caractéristique d'interactions de répulsion entre les molécules adsorbées (Figure 6.19.a). Le même phénomène est observé durant l'adsorption du tétraméthyléthylène à 333 K à fort remplissage (4,25 moléc.maille^{-1}) (Figure 6.19.b). Les paramètres du modèle de Fowler pour les différentes isothermes d'adsorption sont reportés dans le Tableau 6.6. Les isothermes qui en découlent sont représentées sur la Figure 6.20. Les enthalpies déduites du modèle de Fowler sont en très bon accord avec celles obtenues à l'aide du modèle de Langmuir et avec les données isostériques à demi-remplissage (état de référence du modèle).

Les données modélisées par Fowler sont en très bon accord avec les données expérimentales dans le cas de l'éthylène dans tout le domaine de remplissage de la zéolithe. Dans le cas de l'adsorption du tétraméthyléthylène, la modélisation est satisfaisante jusqu'à un remplissage inférieur à 4,25 moléc.maille^{-1} (remplissage à la sous-marche ou au point d'inflexion).

Dans le cas de l'éthylène, le modèle le plus adapté est le modèle de Fowler dans tout le domaine de température exploré. L'adsorption apparaît comme homogène et localisée avec des interactions intermoléculaires faibles entre les molécules adsorbées. Un tel résultat n'est pas surprenant dans la mesure où la chaleur isostérique d'adsorption évolue peu avec le remplissage. Dans le cas du tétraméthyléthylène, le modèle de Fowler décrit de façon satisfaisante les isothermes d'asorption dans le domaine de remplissage précédant le point d'inflexion. Dans ce cas le modèle de Fowler met en évidence des interactions intermoléculaires plus fortes que celles de l'éthylène, déjà observées dans la courbe de variation de la chaleur isotérique d'adsorption.

TABLEAU 6.6 – *Paramètres des modèles Langmuir et de Fowler obtenus lors de la modélisation des isothermes de l'éthylène et du tétraméthyléthylène sur la zéolithe ZSM-5. n_l : remplissage maximal, K_L : constante de Langmuir, K_F : constante de Fowler, K_T : constante d'équilibre de la réaction adsorbat=gaz. Les valeurs indiquées pour $\Delta_{ads}H_{iso}$ sont celles observées à demi-remplissage.*

Espèce adsorbable	Ethylène								Tétraméthyléthylène	
Température / K	**263**	**278**	**288**	**298**	295 [9]	305 [1]	353 [1]	[10]$^+$	**298**	**333**
n_l / moléc.maille^{-1}	**13,8**	**13,4**	**13,3**	**13,0**	13,0	15,1	14,9	-	**4,6**	**4,2**
K_L / hPa	**61,3**	**110,0**	**153,2**	**204,0**	14,1	45,0	156,2	-	**0,1166**	**0,5793**
K_{TL}	**0,0606**	**0,1086**	**0,1512**	**0,2013**	0,0139	0,0444	0,1542	-	**1,1.10^{-4}**	**5,7.10^{-4}**
$\lvert\Delta_{ads}H_L^0\rvert$ / kJ.mol^{-1}	**22,5**				-	-	37,5	26,6-27,0	**37,8**	
$\lvert\Delta_{ads}S_L^0\rvert$ / J.mol.K^{-1}	**62,1**				-	-	97,1	44,0-*	**51,3**	
$K_F(T)$ / hPa^{-1}	**46,6**	**85,4**	**112,4**	**180,2**	-	-	-	-	**0,0058**	**0042**
K_{TF}	**0,0460**	**0,0843**	**0,1110**	**0,1179**	-	-	-	-	**5.10^{-6}**	**4,0.10^{-5}**
$\lvert\Delta_{ads}H_F^0\rvert$ / kJ.mol^{-1}	**25,6**				-	-	-	-	**46,1**	
$\lvert\Delta_{ads}S_F^0\rvert$ / J.mol.K^{-1}	**71,3**				-	-	-	-	**54,6**	
$\lvert\Delta_{ads}H_{iso}\rvert$ / kJ.mol^{-1}	**25**				-	-	-	-	**43**	

$^+$: valeurs obtenues par l'application d'un modèle bi-Langmuir.

* : valeurs non communiquées .

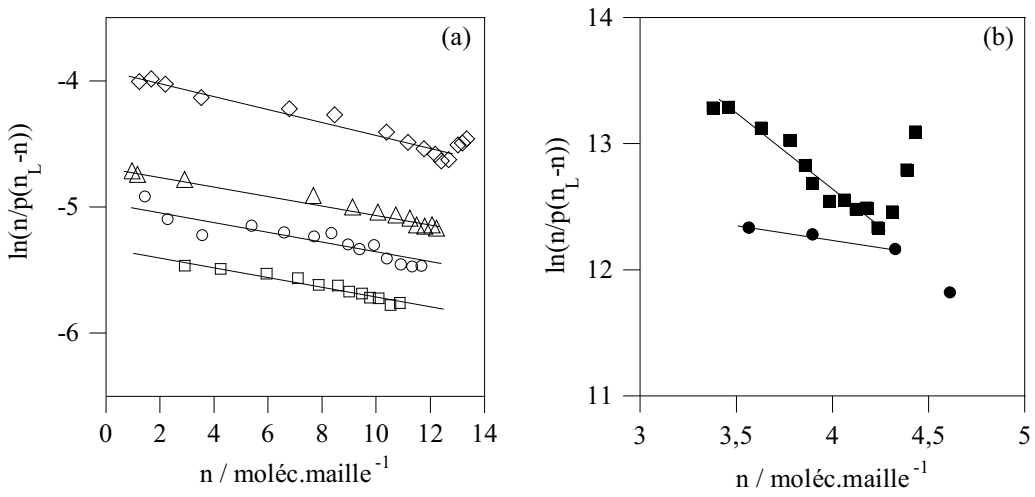

FIGURE 6.19 – *Transformées linéaires de Fowler relatives aux isothermes d'adsorption (a) de l'éthylène à (□) 298, (○) 288, (△) 278, et (◊) 263 K et (b) du tétraméthyléthylène à (■) 333 et (●) 298 K sur la zéolithe ZSM-5 (500).*

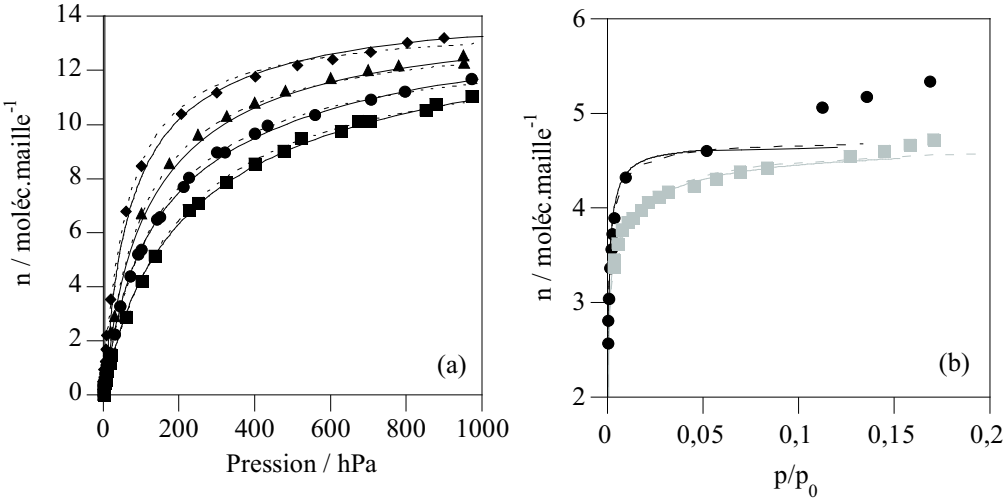

FIGURE 6.20 – *Isothermes d'adsorption (a) de l'éthylène à (■) 298, (●) 288, (▲) 278 et (♦) 263 K et (b) du tétraméthyléthylène à (■) 333 et (●) 298 K sur la zéolithe ZSM-5 (500) modélisées à l'aide des modèles de Langmuir (—) et de Fowler (- - -).*

6.3.3 Simulation numérique par la dynamique moléculaire

En dernier lieu, l'adsorption de l'éthylène a été étudiée par simulation numérique de la dynamique moléculaire. Celle-ci a été effectuée à partir d'un code de calcul mis au point au sein de l'équipe par Simon et Decrette [11]. Aujourd'hui, l'étude a été restreinte au cas de l'éthylène. La procédure de simulation est présentée succinctement en *Annexe F.*

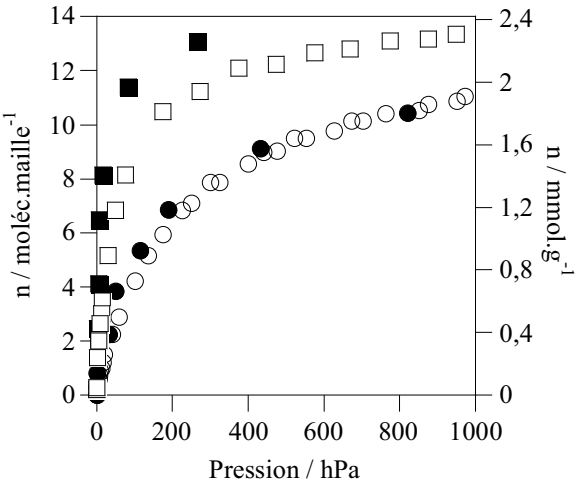

FIGURE 6.21 – *Isothermes d'adsorption de l'éthylène obtenues expérimentalement à (○) 298 et (□) 263 K et par simulation à (●) 300 [11] et (■) 260 K.*

Isothermes d'adsorption. Les isothermes dadsorption ont été simulées à 300 et 260 K. A 300 K, l'isotherme simulée est en total accord avec l'isotherme expérimentale, en revanche pour la température de 260 K, la correspondance entre les données simulées et expérimentales n'est pas satisfaisante (Figure 6.21). Dans le code utilisé, la température du système ne peut pas être fixée à une valeur précise. De ce fait, la température peut varier jusqu'à 10 K entre différents points de l'isotherme.

Position des molécules. L'étude par simulation de la dynamique moléculaire permet de connaître la position des molécules dans les micropores des zéolithes ainsi que l'énergie potentielle de chaque site d'adsorption.

La Figure 6.22 représente les histogrammes de distribution de l'énergie potentielle entre la silicalite et les molécules d'éthylène à différents remplissages. L'intégration des deux pics, reportée dans le Tableau 6.7, donne la probabilité de trouver une molécule dans chaque site géométrique. Les études effectuées à 300 (Figure 6.22.a) [11] et 260 K (Figure 6.22.b) mettent en évidence les mêmes tendances :

- Il existe deux sites d'énergie d'adsorption différente d'une part, les canaux droits et sinusoïdaux avec une énergie potentielle d'environ -36 kJ.mol^{-1}, et d'autre part, les

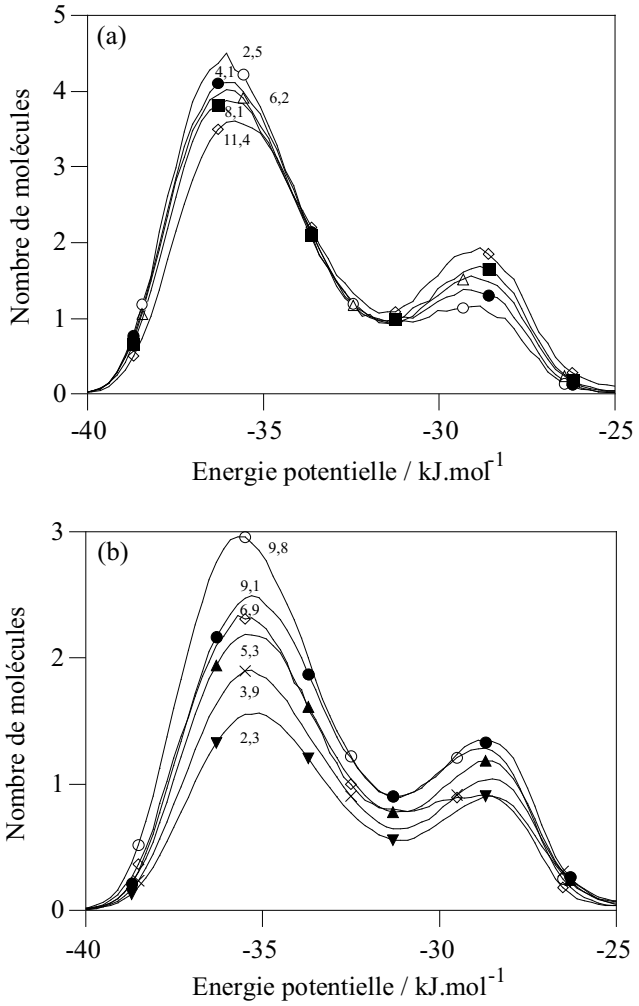

FIGURE 6.22 – *Histogramme de distribution de l'énergie potentielle entre la silicalite et les molécules d'éthylène à (a) 260 et (b) 300 K à différents remplissages (les chiffres indexés désignent la quantité de matière adsorbée en molécules par maille de zéolithe).*

intersections des canaux droits et sinusoïdaux avec une énergie potentielle de -28 kJ.mol^{-1}. Dans ce calcul, il n'a pas été possible de différencier les contributions énergétiques des molécules adsorbées dans les canaux droits et dans les canaux sinusoïdaux.

- La proportion des molécules localisées dans les canaux droits ou sinusoïdaux diminue au profit de la proportion des molécules localisées dans les intersections au cours du remplissage. Cette variation est d'environ 7 et 13 % dans l'étude respectivement à 300 et 260 K. A fort remplissage la probabilité de trouver des molécules dans chaque site est *quasiment* la même. Les molécules se répartissent donc de façon homogène entre les trois sites géométriques.

Ces deux résultats sont confirmés d'une part, par la faible variation de l'enthalpie isostérique d'adsorption caractéristique d'une adsorption des molécules sur des sites de

TABLEAU 6.7 – *Energies potentielles et probabilités de trouver le centre de masse d'une molécule d'éthylène dans les différents sites géométriques d'une silicalite (I : canaux sinusoïdaux, II : canaux droits, III : intersections des deux types de canaux).*

	Température	n	Sites		
	K	moléc.maille^{-1}	I	II	III
Energie potentielle / kJ.mol^{-1}					
Decrette [11]	300	2,3	-35,3		-28,7
Decrette [11]	300	9,8	-35,6		-28,6
Simon	**260**	**2,5**	**-35,8**		**-29,0**
Simon	**260**	**11,4**	**-36,2**		**-28,8**
Probabilité de trouver une molécule dans les 3 sites géométriques / %					
Decrette [11]	300	2,3	75,4		24,6
Decrette [11]	300	9,8	68,6		31,4
Pascual [10]	300	0,8	31	47	22
Pascual [10]	300	16,0	25	49	26
Simon	**260**	**2,5**	**81,4**		**18,6**
Simon	**260**	**11,4**	**68,3**		**31,7**

même énergie, et d'autre part, par le bon accord entre des données obtenues par le modèle de Langmuir et Fowler et les données expérimentales caractéristiques d'une adsorption sur des sites d'adsorption de même énergie et en même proportion. Les résultats obtenus sont aussi en accord avec ceux de Pascual *et al.* [10] obtenus par le modèle de bi-Langmuir (Tableau 6.7).

- Au cours du remplissage, l'énergie potentielle des sites d'adsorption varie sensiblement vers des valeurs plus élevées. Cette augmentation de l'énergie potentielle est caractéristique d'une augmentation des interactions adsorbant/adsorbat.

6.4 Isothermes d'adsorption sur l'Aérosil 200

L'adsorption de l'éthylène et du tétraméthyléthylène a été étudiée sur l'Aérosil 200 à 298 K. Cette étude a été effectuée afin de déterminer la contribution de la surface externe durant l'adsorption de molécules sur un solide présentant une surface interne et externe. Les isothermes d'adsorption, présentent une allure caractéristique d'un échantillon non poreux de type II selon la classification IUPAC [12] (Figure 6.23). Celles-ci sont réversibles dans tout le domaine de pression exploré. Elles rendent compte de quantités de matière adsorbées sur l'Aérosil 200 bien inférieures (25%) à celles adsorbées sur la zéolithe ZSM-5 (500) dans les mêmes conditions de température et de pression.

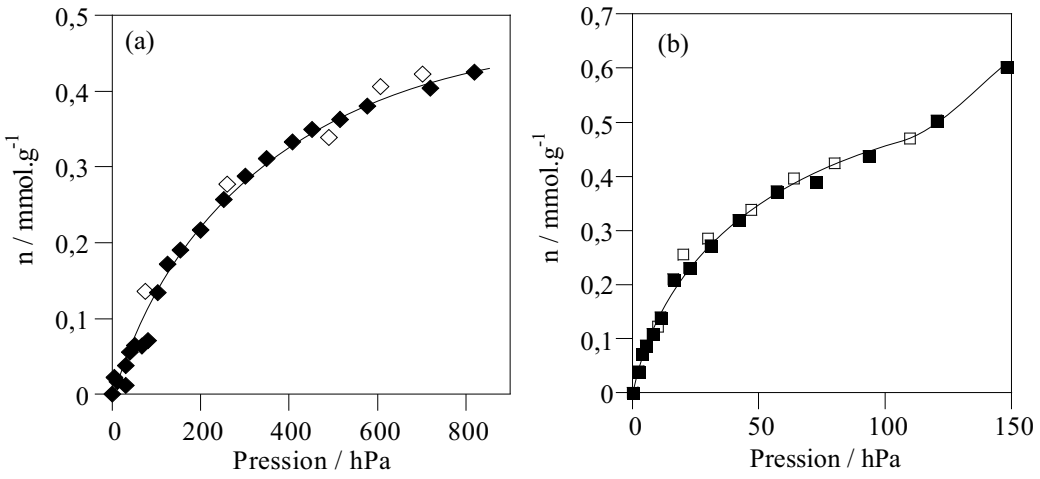

FIGURE 6.23 – *Isothermes d'adsorption/désorption de (a) l'éthylène et (b) du tétraméthyléthylène sur l'Aérosil 200, à 298 K. Les symboles pleins et évidés représentent les données acquises respectivement au cours de l'adsorption et de la désorption.*

Références bibliographiques

[1] V. R. Choudhary et S. Mayadevi. *Adsorption of methane, ethane, ethylene, and carbone dioxide on silicalite-I.* Zeolite, **17**, 501, (1996).

[2] J. A. Hampson et L. R. C. Lee. *Sorption of ethylene and propane and their mixtures in zeolite.* Proceedings from the 4^{th} Int. Conf. on Fundamentals of Adsorption, 1992.

[3] G. Callega, J. Pau, et J. A. Calles. *Pure and Multicomportement Adsorption Equilibrium of Carbon Dioxide, Ethylene, and Propane on ZSM-5 Zeolites with Different Si/Al Ratios.* J. Chem.Eng. Data, **43**, 994, (1998).

[4] V. François. *Caractérisation physico-chimique des solides poreux modèles de type zéolithe MFI et silice mésoporeuse MCM-41. Approche thermodynamique et structurale du processus d'adsorption vis-à-vis des chlorures éthyléniques.* Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, 2001.

[5] F. Bouvier. *Isothermes à sous-marche. Cas de l'adsorption du trichloroéthène et du tétrachloroéthène sur une zéolithe de topologie MFI à 25 $^{\circ}$C.* Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, 1998.

[6] C. K. Lee et A. S. T. Chiang. *Adsorption of aromatic compounds in large MFI zeolite crystals.* J. Chem. Soc., Faraday Trans., **92**, 3445, (1996).

[7] L. Song et L. V. C. Rees. *Adsorption and diffusion of cyclic hydrocarbon in MFI-type zeolites studied by gravimetric and frequency-response techniques.* Microporous and Mesoporous Mater., **35**, 301, (2000).

[8] N. Floquet, J. P. Coulomb, G. Weber, O. Bertrand, et J. P. Bellat. *Structural Signatures of Type IV Isotherm Steps : Sorption of Trichloroethene, Tetrachloroethene, and Benzene in Silicalite-I.* J. Phys. Chem. B, **107**, 685, (2003).

[9] W. J. W. Bakker, F. Kapteijn, J. Poppe, et J. A. Moulijn. *Permeation characteristics of a metal-supported silicalite-1 zeolite membrane.* J. Membr. Sci., **117**, 57, (1996).

[10] P. Pascual, P. Ungerer, B. Tavitian, et A. boutin. *Development of a transferable guest-host force field for adsorption of hydrocarbons in zeolite. II. Prediction of alkenes adsorption and alkane/alkene selectivity in silicalite.* J. Phys. Chem. B, **108**, 393, (2004).

[11] A. Decrette. *Etude par simulation numérique de la dynamique moléculaire de l'adsorption de l'éthylène et du n-butane dans la silicalite-1. Modélisation des spectres d'absorption infrarouge et de la cinétique d'adsorption.* Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, 2004.

[12] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, et T. Siemieniewska. *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (IUPAC).* Pure Appl. Chem., **57**, 603, (1985).

Chapitre 7

Etude par spectroscopie infrarouge de l'interaction de l'éthylène et du tétraméthyléthylène sur une zéolithe ZSM-5 (500) et sur l'Aérosil 200

Ce chapitre présente les résultats obtenus lors de l'étude du processus d'adsorption de l'éthylène et du tétraméthyléthylène sur la zéolithe ZSM-5 (500). Les données spectroscopiques acquises antérieurement par Maure [1] dans le cas de l'adsorption du trichloroéthylène et du tétrachloroéthylène sur la zéolithe ZSM-5 (500) ont par ailleurs été analysées du point de vue quantitatif dans ce travail de thèse [2]. Cette étude quantitative a également été complétée par l'acquisition des spectres des espèces adsorbables à l'état gazeux, liquide et solide, spectres de référence utilisés pour caractériser l'état de la phase adsorbée.

7.1 Caractérisation des espèces adsorbables et des adsorbants

7.1.1 Fluides adsorbables

7.1.1.1 Ethylène

Le spectre infrarouge expérimental de l'éthylène gazeux, représenté sur la Figure 7.1, a été enregistré à température ambiante sous une pression de 50 hPa. L'éthylène, appartenant au groupe de symétrie D_{2h}, présente théoriquement cinq modes fondamentaux

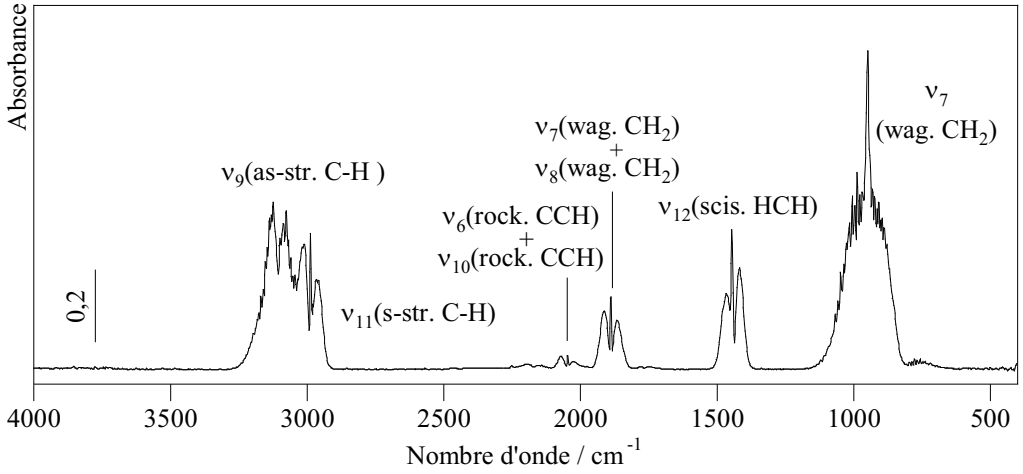

FIGURE 7.1 – *Spectre infrarouge expérimental de l'éthylène gazeux obtenu à 298 K sous la pression de 50 hPa. Les abréviations str., wag., scis. et rock. désignent respectivement les vibrations d'élongation qui peuvent être symétriques (s) ou asymétriques (as), de balancement, de cisaillement et de rotation plane.*

de vibration actifs en infrarouge (*Annexe D*). Le spectre de l'éthylène gazeux est caractérisé par six bandes de vibration. Quatre d'entre elles sont des bandes fondamentales et les deux autres des bandes de combinaison :

- La bande ν_9 à 3105 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation asymétrique des liaisons CH,

- La bande ν_{11} à 2988 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation symétrique des liaisons CH,

- La bande ν_{12} à 1448 cm^{-1} correspond aux vibrations de déformation angulaire du groupement CH_2 de type "cisaillement",

- La bande ν_7 à 948 cm^{-1} correspond aux vibrations de déformation angulaire du groupement CH_2 de type "balancement",

- Les bandes de combinaison $(\nu_6 + \nu_{10})$ et $(\nu_7 + \nu_8)$ sont localisées respectivement à 2046 et 1888 cm^{-1}.

La bande ν_{10} (rock. CCH) n'est pas observable dans les conditions expérimentales utilisées.

Les modes de vibration, répertoriés dans le Tableau 7.1, sont rappelés en *Annexe D.* Les données expérimentales sont en bon accord avec celles de la littérature. L'écart le plus marqué est observé pour la bande ν_{12} (4 cm^{-1}).

La Figure 7.2 montre les spectres expérimental et simulé infrarouge de l'éthylène gazeux. L'étude des spectres en fonction de la pression montre que la position des bandes de vibration de l'éthylène ne subit pas de changement significatif. Le spectre simulé, qui ne permet pas de reproduire les bandes harmoniques et de combinaison, met en évidence

TABLEAU 7.1 – *Attributions des bandes de vibration infrarouge de l'éthylène gazeux. Les données notées en gras sont relatives à ce travail. Les abréviations str., wag., scis. et rock. désignent respectivement les vibrations d'élongation qui peuvent être symétriques (s) ou asymétriques (as), de balancement, de cisaillement et de rotation plane.*

Mode de vibration	Type de vibration	Expérience ν / cm^{-1}		Simulation ν / cm^{-1}	
		[3]	**[4, 5]**	[6]	**[4, 5]**
ν_9	as-str. C-H	3106	**3105**	3100	**3129**
ν_{11}	s-str. C-H	2989	**2988**	2920	**3020**
ν_{12}	scis. HCH	1444	**1448**	1400	**1467**
ν_7	wag. CH_2	949	**948**	920	**981**
ν_{10}	rock. CCH	826	**-**	825	**-**
$\nu_6 + \nu_{10}$	-	-	**2046**	-	**-**
$\nu_7 + \nu_8$	-	-	**1888**	-	**-**

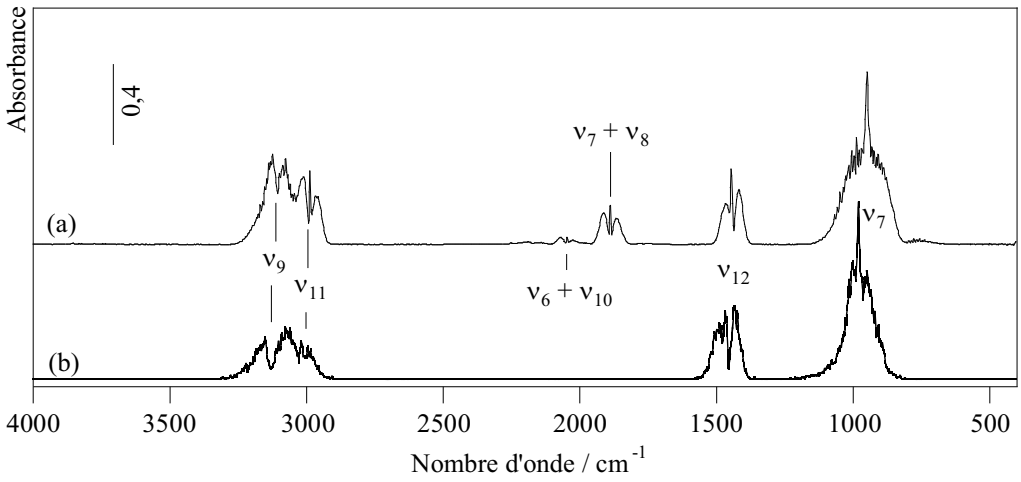

FIGURE 7.2 – *Spectres infrarouge de l'éthylène gazeux obtenus (a) expérimentalement (298 K, 50 hPa) et (b) par simulation numérique de la dynamique moléculaire (300 K, 1000 hPa). Les attributions des bandes sont reportées Figure 7.1 et Tableau 7.1.*

toutes les bandes fondamentales de vibration de l'éthylène, exceptée la bande ν_{10}. Les spectres présentent une allure comparable avec toutefois un décalage constant des bandes simulées de l'ordre de 30 cm^{-1} vers les nombres d'onde plus élevés. Un tel décalage de la position des bandes de vibration du spectre simulé de l'éthylène est également reporté dans la littérature [6] mais vers des valeurs plus petites du nombre d'onde (Tableau 7.1).

Il n'a pas été possible de mettre en œuvre, compte tenu du caractère gaz permanent, les conditions expérimentales nécessaires pour étudier les spectres de l'éthylène à l'état

liquide et solide, qui rappelons le servent de spectres de référence pour identifier l'état de la phase adsorbée.

7.1.1.2 Tétraméthyléthylène

La Figure 7.3 représente le spectre expérimental du tétraméthyléthylène gazeux enregistré à température ambiante, sous une pression de 10 hPa.

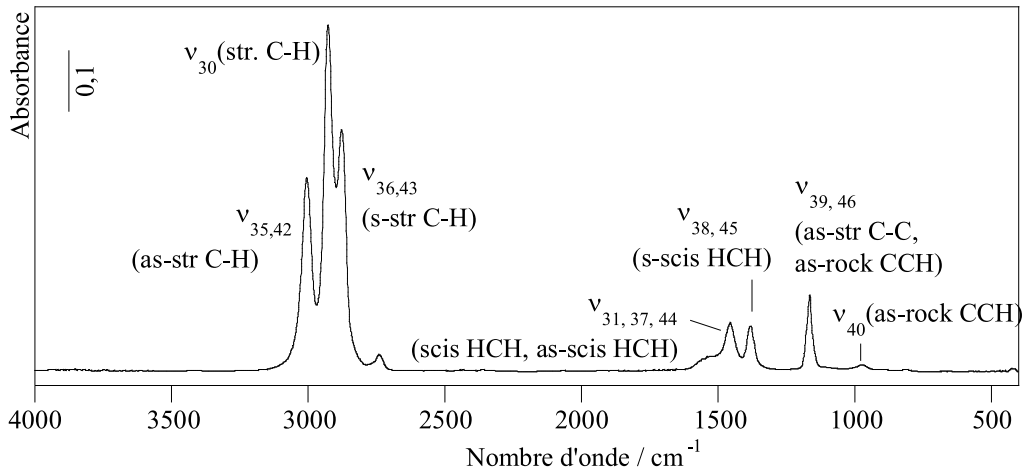

FIGURE 7.3 – *Spectre infrarouge du tétraméthyléthylène gazeux obtenu à 298 K sous la pression de 10 hPa. La notation $\nu_{i,j}$ désigne une bande correspondant au recouvrement de deux bandes fondamentales ν_i et ν_j. Les abréviations str., scis. et rock. désignent respectivement les vibrations d'élongation, de cisaillement et de rotation plane qui peuvent être symétriques (s) ou asymétriques (as).*

Le tétraméthyléthylène, appartenant au groupe de symétrie D_{2h}, présente dix-neuf modes de vibration actifs en infrarouge. Uniquement treize d'entre eux sont référencés dans le spectre expérimental (Tableau 7.2). La notation $\nu_{i,j}$ désigne une bande relative au recouvrement de deux bandes fondamentales ν_i et ν_j. Les différentes composantes du spectre sont les suivantes :

• A 3005 cm^{-1}, la bande $\nu_{35,42}$ correspond aux vibrations d'élongation asymétrique des liaisons CH des groupements CH_3,

• A 2928 cm^{-1}, la bande ν_{30} correspond aux vibrations d'élongation des liaisons CH des groupements CH_3,

• A 2878 cm^{-1}, la bande $\nu_{36,43}$ correspond aux vibrations d'élongation symétrique des liaisons CH des groupements CH_3,

• A 1456 cm^{-1}, la bande $\nu_{31,37,44}$ correspond aux vibrations de déformation angulaire du groupement CH_3 de type "cisaillement",

• A 1381 cm^{-1}, la bande $\nu_{38,45}$ correspond aux vibrations de déformation angulaire

symétrique du groupement CH_2 de type "cisaillement",

• A 1164 cm^{-1}, la bande $\nu_{39,46}$ correspond aux vibrations d'une part, de déformation d'élongation asymétrique des liaisons C-C et, d'autre part, de déformation angulaire symétrique des groupements CH_3 de type "rotation plane",

• A 972 cm^{-1}, la bande ν_{40} correspond aux vibrations de déformation angulaire asymétrique des groupements CH_3 de type "rotation plane".

TABLEAU 7.2 – *Attributions des bandes de vibration infrarouge du tétraméthyléthylène gazeux (g) et liquide (l). Les données notées en gras sont relatives à ce travail. Les abréviations str., scis., rock. et twist désignent respectivement les vibrations symétriques (s), asymétriques (as) d'élongation, de cisaillement, de rotation plane et de torsion qui peuvent être symétriques (s) ou asymétriques (as).*

Mode de vibration	Type de vibration	Expérience ν / cm^{-1}			Simulation ν / cm^{-1}
		(g) [7]	(l) [8]	**(g) [9]**	**(g) [9]**
ν_{42}	as-str. C-H	3006	2994	**3005**	**2960**
ν_{35}	as-str. C-H	3006	2994	**3005**	**2960**
ν_{30}	str. C-H	2930	2918	**2928**	**2960**
ν_{43}	s-str. C-H	2879	2863	**2878**	**2960**
ν_{36}	s-str. C-H	2879	2863	**2878**	**2960**
ν_{31}	scis. HCH	1460	1449	**1456**	**1469**
ν_{44}	as-scis. HCH	1460	1449	**1456**	**1469**
ν_{37}	as-scis. HCH	1453	1449	**1456**	**1469**
ν_{45}	s-scis. HCH	1382	1371	**1381**	**1070**
ν_{38}	s-scis. HCH	1382	1371	**1381**	**1070**
ν_{46}	as-rock. CCH	1172	1169	**1164**	**1197 ou 999**
ν_{39}	as-str. C-C	1165	1167	**1164**	**1197 ou 999**
ν_{32}	rock. CCH	1028	-	**-**	**-**
ν_{40}	as-rock. CCH	972	972	**972**	**895**
ν_{47}	s-str. C-C	902	900	**-**	**-**
ν_{48}	scis. CCC	394	-	**-**	**-**
ν_{33}	wag. CCC	267	-	**-**	**-**
ν_{41}	scis. CCC	181	-	**-**	**-**
ν_{34}	twist. C-C	-	-	**-**	**-**

Un bon accord entre les données expérimentales issues de ce travail et de la littérature est observé (Tableau 7.2). Globalement, les bandes du tétraméthyléthylène liquide [8] se situent à des nombres d'onde inférieurs à ceux du tétraméthyléthylène gazeux, à l'exception des bandes ν_{39} et ν_{46}.

La Figure 7.4 montre les spectres expérimental et simulé du tétraméthyléthylène

gazeux. L'allure des deux spectres est similaire. Toutefois, les modes de vibration de

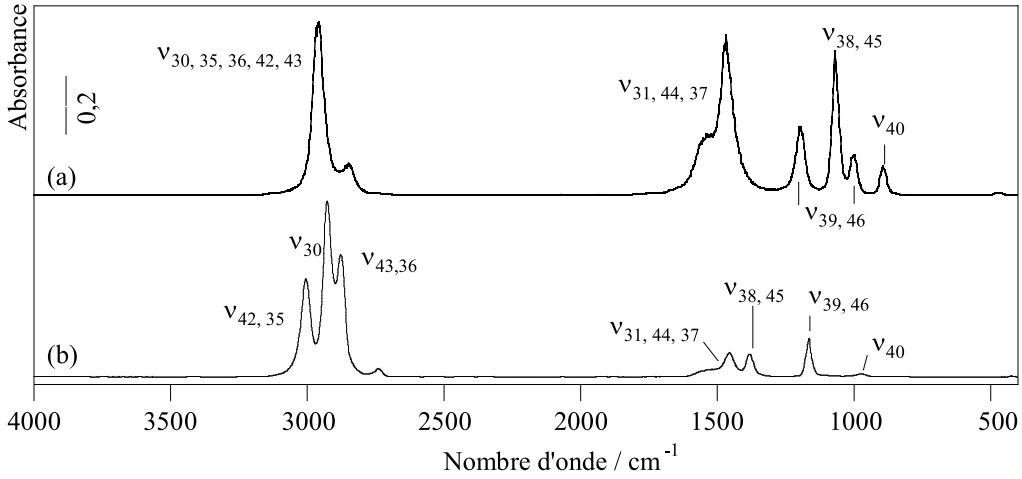

FIGURE 7.4 – *Spectres infrarouge du tétraméthyléthylène gazeux obtenus (a)expérimentalement (298 K, 10 hPa) et (b) par simulation numérique de la dynmanique moléculaire (300 K, 1000 hPa). Les attributions des bandes sont reportées Figure 7.3 et Tableau 7.2.*

déformation angulaire et d'élongation sont systématiquement déplacés, respectivement vers les hauts et bas nombres d'onde de l'ordre de 200 cm^{-1} au maximum. En ce qui concerne les bandes de vibration ν_{39} et ν_{46}, deux valeurs de position à 1197 et 999 cm^{-1} sont reportées dans le Tableau 7.2, sans qu'il soit possible d'opter avec la simulation pour l'une ou l'autre valeur pour chacune des bandes.

A cause de l'instabilité du tétraméthyléthylène sous air, il n'a pas été possible de mettre en œuvre les conditions expérimentales nécessaires permettant son analyse à l'état liquide ou solide.

7.1.1.3 Trichloroéthylène et tétrachloroéthylène

Les spectres gazeux, liquide et solide du trichloroéthylène et du tétrachloroéthylène sont reportés respectivement sur les Figures 7.5 et 7.6. Les attributions des différentes bandes de vibration sont rassemblées dans le Tableau 7.3 pour le trichloroéthylène et dans le Tableau 7.4 pour le tétrachloroéthylène. Les différents modes de vibration des molécules sont représentés dans l'*Annexe E*.

Le trichloroéthylène appartient au groupe de symétrie C_s. Il présente douze modes fondamentaux de vibration actifs à la fois en Raman et en infrarouge (*Annexe E*). Le spectre du trichloroéthylène gazeux met en évidence huit bandes fondamentales (ν_1 à ν_6, ν_{10} et ν_{11}) sur les douze attendues et une bande de combinaison ($2\nu_2$) (Tableau 7.3).

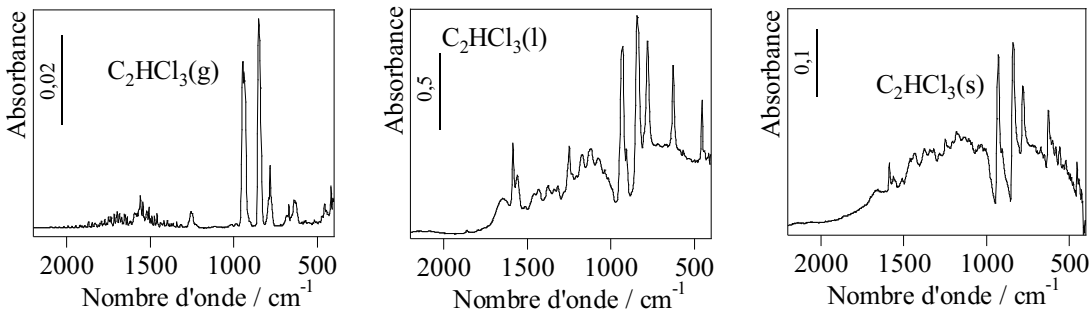

FIGURE 7.5 – *Spectres infrarouge expérimentaux du trichloroéthylène à l'état gazeux (g), liquide (l) et solide (s) obtenus dans les conditions expérimentales décrites au Chapitre 4.*

TABLEAU 7.3 – *Attributions des bandes de vibration infrarouge du trichloroéthylène à l'état gazeux, liquide et solide. Les données notées en gras sont relatives à ce travail. Les abréviations str., δ et δ' désignent respectivement les mouvements d'élongation, de déformation angulaire dans le plan et hors du plan de la molécule.*

Mode de vibration	Type de vibration	Gaz ν / cm^{-1}		Liquide ν / cm^{-1}		Solide ν / cm^{-1}
		[2]	[10]	**[2]**	[10, 11]	**[2]**
ν_1	str. C-H	**3100**	3095	**3084**	3080	**3082**
ν_2*	str. C-C	**-**	1590	**1586**	1585	**1586**
ν_2*	str. C-C	**1558**	1555	**1560**	1555	**1558**
ν_3	δ CCl	**1252**	1250	**1248**	1248	**1246**
ν_4	str. C-Cl	**941**	940	**931**	933	**930**
$2\nu_{11}$	-	**905**	904	**908**	907	**907**
ν_5	str. C-Cl	**850**	850	**842**	842	**838**
ν_{10}	δ'CCl$_2$	**784**	784	**781**	781	**780**
ν_6	str. C-Cl	**633**	633	**629**	630	**628**
ν_{11}	δ CCl$_2$	**456**	452	**454**	452	**451**

$*$: effet de résonnance

Les mêmes bandes de vibration sont observées dans les spectres du trichloroéthylène liquide et solide.

Le tétrachloroéthylène comme l'éthylène appartient au groupe de symétrie D_{2h} et comporte le même nombre d'atomes. Il présente par conséquent les mêmes modes fondamentaux de vibration : cinq modes de vibration actifs en infrarouge. Toutefois le spectre du tétrachloroéthylène gazeux présente uniquement deux bandes fondamentales de vibration (ν_9 et ν_{11}) sur les cinq attendues et deux bandes de combinaison ($\nu_8+\nu_{12}$ et $\nu_7+\nu_8$) (Figure 7.6). Les spectres du tétrachloroéthylène liquide et solide mettent en évidence un plus grand nombre de bandes de vibration, les bandes supplémentaires étant des bandes de combinaison (Figure 7.6 et Tableau 7.4).

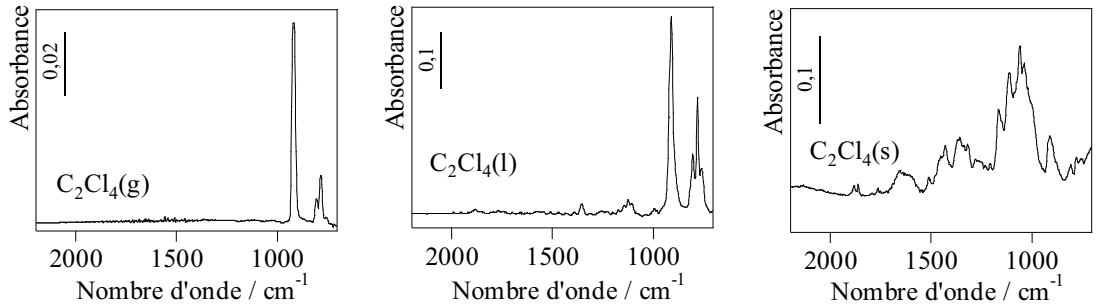

FIGURE 7.6 – *Spectres infrarouge expérimentaux du tétrachloroéthylène à l'état gazeux (g), liquide (l) et solide (s), obtenus dans les conditions expérimentales décrites au Chapitre 4.*

La position des bandes fondamentales de vibration du trichloroéthylène et du tétrachloroéthylène dépend de l'état physique du fluide. Dans le cas du tétrachloroéthylène, un déplacement de 5 cm^{-1} vers les bas nombres d'onde est observé pour les bandes de vibration :

- ν_{11} quand le composé passe successivement de l'état gazeux à l'état liquide, puis solide,

- ν_9 quand le composé passe successivement de l'état gazeux à l'état solide, puis liquide.

Un déplacement vers les bas nombres d'onde du même ordre de grandeur est observé pour les bandes fondamentales de vibration ν_3, ν_6, ν_{10}, et ν_{11} du trichloroéthylène quand le composé passe successivement de l'état gazeux à l'état liquide, puis solide. Le déplacement vers les bas nombres d'onde est plus grand dans le cas des bandes ν_5 (12 cm^{-1}) et ν_4 (18 cm^{-1}). Ces différences de position seront utilisées dans la suite de ce travail afin d'identifier l'état de la phase adsorbée dans la zéolithe.

Les données expérimentales du trichloroéthylène et du tétrachloroéthylène, à l'état gazeux et liquide, sont en bon accord avec les données publiées dans la littérature qui ne fait état d'aucune donnée spectroscopique relative à ces deux composés à l'état solide

(Tableaux 7.3 et 7.4).

TABLEAU 7.4 – *Attributions des bandes de vibration infrarouge du tétrachloroéthylène à l'état gazeux, liquide et solide. Les données notées en gras sont relatives à ce travail. L'abréviation str. désigne les vibrations d'élongation qui peuvent être symétriques (s) ou asymétrique (as).*

Mode de vibration	Type de vibration	Gaz ν / cm^{-1}		Liquide ν / cm^{-1}		Solide ν / cm^{-1}
		[2]	[12]	**[2]**	[12–16]	**[2]**
$\nu_1 + \nu_9$	-	**-**	-	**2482**	2475,2470	**2484**
$\nu_5 + \nu_9$	-	**-**	-	**1884**	1887,1884	**1884**
$\nu_1 + \nu_{12}$	-	-	-	**1857**	1862,1858	**1864**
$\nu_1 + \nu_7$	-	**-**	-	**1794**	1795	**1796**
$\nu_5 + \nu_{11}$	-	**-**	-	**1770**	1773,1771	**1764**
$\nu_2 + \nu_9$	-	**-**	-	**1354**	1355,1360	**1356**
$\nu_6 + \nu_9$	-	**-**	-	**1255**	1253,1254	**1280**
$\nu_2 + \nu_{11}$	-	**-**	-	**1227**	1222,1225	**-**
$\nu_2 + \nu_7 + \nu_8$	-	**-**	-	**-**	1200	**1206**
$\nu_5 + \nu_{10}$	-	**-**	-	**1171**	1171,1172	**1164**
$\nu_3 + \nu_9$	-	**-**	-	**1144**	1142,1143	**1109**
$\nu_6 + \nu_{11}$	-	**-**	-	**1124**	1121,1125	**1057**
$\nu_6 + \nu_7 + \nu_8$	-	**-**	-	**1104**	1102	**1036**
$\nu_3 + \nu_{11}$	-	**-**	-	**994**	994,995	**-**
$\nu_3 + \nu_7 + \nu_8$	-	**-**	-	**980**	979,983	**-**
ν_9	as-str. C-Cl	**916**	913	**910**	908,913	**911**
$\nu_8 + \nu_{12}$	-	**804**	802	**802**	800,802	**806**
ν_{11}	s-str. C-Cl	**781**	782	**778**	777,782,792	**776**
$\nu_7 + \nu_8$	-	**756**	755	**758**	755,758	**754**

7.1.2 Les adsorbants

7.1.2.1 Zéolithe ZSM-5 (500)

La zéolithe a été caractérisée du point de vue spectroscopique en utilisant d'une part un échantillon supporté dans KBr et d'autre part un échantillon auto-supporté. L'intérêt d'opérer avec ces deux préparations distinctes, déjà évoqué au *Chapitre 4*, ne sera pas rappelé à ce stade de l'exposé. Les spectres ont été enregistrés dans les conditions ambiantes de température et de pression (Figure 7.7). Dans ces deux spectres, les positions des bandes de vibration sont les mêmes. De ce fait, le spectre enregistré sur l'échantillon auto-supporté

est représenté sur la Figure 7.7 dans le domaine de nombres d'onde de 4000 à 400 cm^{-1} alors que le spectre de l'échantillon supporté dans KBr figure uniquement dans le domaine des bas nombres d'onde.

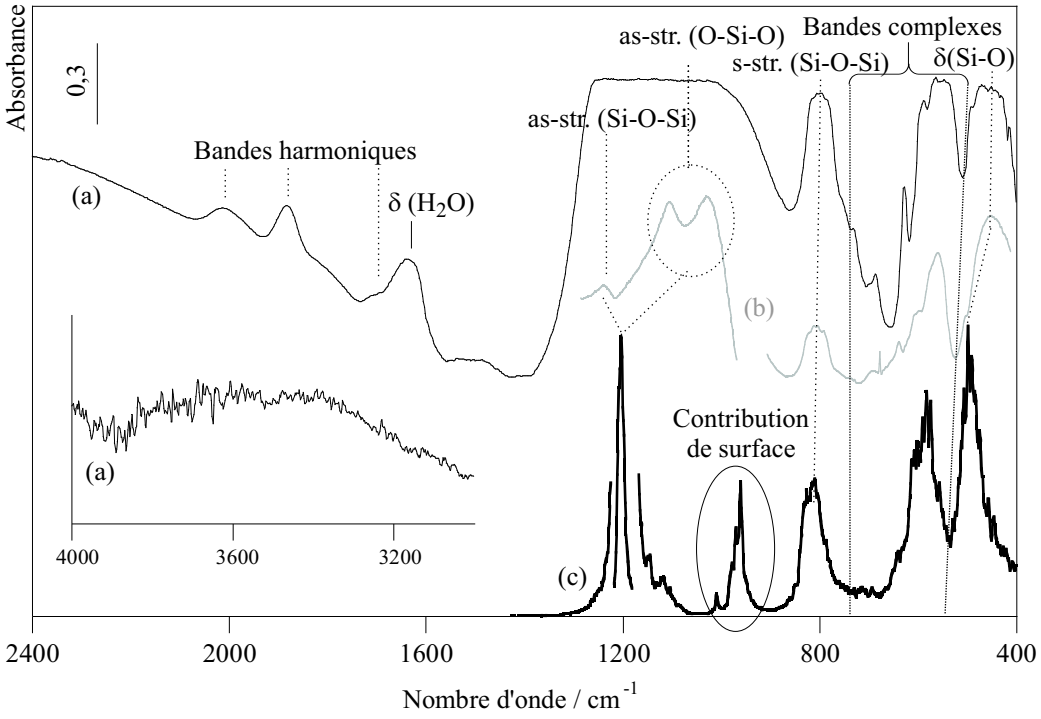

FIGURE 7.7 – *Spectres infrarouge de la zéolithe ZSM-5 (500) obtenus expérimentalement sur un échantillon (a) auto-supporté, (b) supporté dans KBr et (c) par simulation numérique de la dynamique moléculaire. Les abréviations str. et δ désignent respectivement les vibrations d'élongation qui peuvent être symétriques (s) ou asymétriques (as) et de déformation angulaire.*

Le spectre de vibration de la zéolithe est composé de treize bandes de vibration (Tableau 7.5). Dix bandes de vibration sont observées dans le spectre de l'échantillon auto-supporté :

⋆ Deux bandes fondamentales de vibration de la structure zéolithique localisées à 800 et 455 cm^{-1} assignées respectivement aux vibrations d'élongation symétrique des groupements *Si-O-Si* (s-str. *Si-O-Si*) et de déformation angulaire des liaisons *Si-O* ($\delta Si\text{-}O$),

⋆ Quatre bandes complexes de vibration localisées à 689, 626, 588 et 549 cm^{-1}. Le rapport élevé des absorbances des bandes de vibration localisées à 549 et 455 cm^{-1} permet d'attribuer une excellente cristallinité à la zéolithe [17, 18],

⋆ Une bande localisée à 1650 cm^{-1} attribuée aux vibrations de déformation angulaire des molécules d'eau physisorbées à température ambiante et pression atmosphérique ($\delta\ H_2O$),

⋆ Trois bandes harmoniques des bandes fondamentales de vibration localisées à 2008,

1883 et 1696 cm^{-1} [19, 20].

Le spectre de l'échantillon supporté dans KBr permet de révéler trois bandes supplémentaires localisées à 1239, 1107 et 1029 cm^{-1}, bandes saturant le détecteur dans le cas de l'analyse de l'échantillon auto-supporté. La première bande est assignée aux vibrations d'élongation asymétrique des liaisons *Si-O-Si* (as-str. *Si-O-Si)*. Les deux autres qui constituent un doublet sont attribuées aux vibrations d'élongation asymétrique des liaisons *O-Si-O* (as-str. *O-Si-O*). La présence d'un doublet au lieu d'une bande unique résulte de la taille des cristallites [21, 22]. En effet, des études antérieures faites sur une série de zéolithes MFI présentant des cristallites de taille différente indiquent que le doublet est réduit à un singulet (localisé à environ 1107 cm^{-1}) si le diamètre des cristallites est inférieur à environ 1 μm [23]. Ce résultat est en accord avec les travaux de Zecchina *et al.* [24].

Les bandes de vibration de faible intensité dans la région 4000-3000 cm^{-1} révèlent une petite quantité de groupements hydroxyle dans la zéolithe ZSM-5 (500). Les données expérimentales issues de ce travail sont en accord avec celles publiées dans la littérature.

TABLEAU 7.5 – *Attributions des bandes de vibration de la zéolithe ZSM-5 (500) dans le domaine 4000 à 400 cm^{-1} à 298 K. Les abréviations str. et δ désignent respectivement les vibrations d'élongation qui peuvent être symétriques (s) ou asymétriques (as) et de déformation angulaire.*

Type de vibration	Expérience ν / cm^{-1}				Simulation ν / cm^{-1}			
	[25, 26]	[27]	[28]	**Ce travail**	[29, 30]	[31]	[32]	**Ce travail**
Bande harmonique	-	-	-	**2008**	-	-	-	**-**
	-	-	-	**1883**	-	-	-	**-**
	-	-	-	**1696**	-	-	-	**-**
as-str. *Si-O-Si*	1250-950	1100	1225	**1239**	1113	1176	1099	**1203**
as-str. *O-Si-O*	1150-1050	-	1105	**1107**	1080	-	-	**1203**
			1065	**1029**				
s-str. *Si-O-Si*	820-750	800	795	**800**	750	785	806	**815**
Bande complexe	-	-	-	**689**	-	-	-	**-**
	-	-	630	**626**	-	-	-	**-**
	-	-	-	**588**	-	590	-	**605**
	-	550	545	**549**	540	-	545	**582**
δSi-O	500-420	-	448	**455**	480	492	464	**499**

Dans le spectre obtenu par simulation numérique de la dynamique moléculaire, les bandes fondamentales de vibration de la zéolithe présentent la même allure que celles observées expérimentalement (Figure 7.7). En revanche les bandes de vibration

asymétrique d'élongation des liaisons *Si-O-Si* et *O-Si-O* sont caractérisées par une seule bande localisée à 1203 cm^{-1}. En ce qui concerne la position des bandes de vibration, la simulation rend compte d'un déplacement systématique 15 à 96 cm^{-1} vers les nombres d'onde élevés, à l'exception de la bande de vibration d'élongation asymétrique des liaisons *Si-O-Si* (Tableau 7.5). D'autre part, la simulation met en évidence plusieurs contributions de surface par la présence de quatre bandes additionnelles localisées à 1009, 979, 972 et 960 cm^{-1} attribuées aux vibrations d'élongation des liaisons *Si-O*. La première est assignée aux vibrations d'élongation des liaisons *Si-O* situées au niveau des arêtes de l'agrégat et les trois autres aux vibrations d'élongation des liaisons *Si-O* situées à la surface de l'agrégat. Ces quatre bandes de faible intensité ne peuvent pas être observées sur le spectre expérimental, du fait de la présence du massif correspondant aux bandes de vibration asymétrique d'élongation des liaisons *O-Si-O*.

Plusieurs auteurs ont étudié les propriétés vibrationnelles de la silicalite par dynamique moléculaire. Quelques unes des données sont présentées dans le Tableau 7.5. Les différences entre les auteurs proviennent certainement du code de calcul utilisé, entre autres de la taille des agrégats et du pas de calcul pris en compte.

7.1.2.2 Aérosil 200

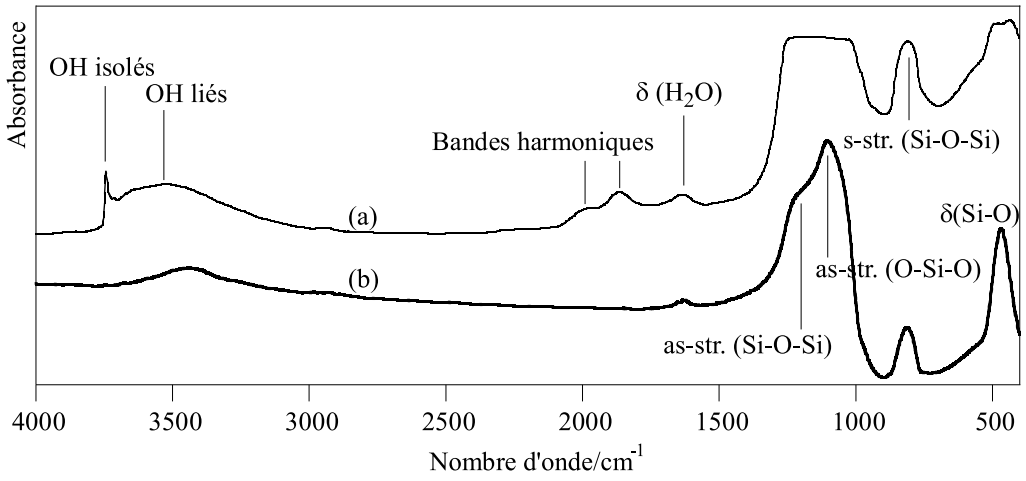

FIGURE 7.8 – *Spectres infrarouge expérimentaux de l'Aérosil 200 obtenus dans les conditions ambiantes de température et de pression sur un échantillon (a) auto-supporté et (b) supporté dans KBr . Les abréviations str. et δ désignent respectivement les vibrations d'élongation qui peuvent être symétriques (s) ou asymétriques (as) et de déformation angulaire.*

La Figure 7.8 montre deux spectres infrarouge de la silice non poreuse (Aérosil 200) de deux échantillons, l'un auto-supporté et l'autre supporté dans KBr. Les bandes de vibration caractéristiques du matériau sont les suivantes (Tableau 7.6) :

- Deux bandes harmoniques des bandes fondamentales de la charpente silicique, localisées à 1989 et 1859 cm^{-1},

- Une bande de vibration de déformation angulaire de l'eau préadsorbée à température ambiante et sous pression atmosphérique, localisée à 1630 cm^{-1},

- Deux bandes de vibration d'élongation asymétrique des liaisons *Si-O-Si* et *O-Si-O*, localisées à 1220 et 1098 cm^{-1},

- Deux bandes de vibration d'élongation symétrique et de déformation d'angle, localisées à 800 et 468 cm^{-1}.

Les bandes situées dans le domaine spectral 4000-3000 cm^{-1} sont assignées aux vibrations d'élongation des différents groupements hydroxyle présents. Les modes d'élongation des groupements hydroxyle libres (silanols isolés et/ou terminaux) et des silanols liés par liaison hydrogène se trouvent respectivement à 3746 et 3525 cm^{-1}.

Comme dans le cas de la zéolithe ZSM-5 (500), cette description est basée sur la nomenclature de Flannigen, pour des raisons de "commodité".

TABLEAU 7.6 – *Attributions des bandes de vibration de l'Aérosil 200 dans le domaine 4000 à 400 cm^{-1} à 298 K sous pression atmosphérique. Les abréviations str. et δ désignent respectivement les vibrations d'élongation qui peuvent être symétriques (s) ou asymétriques (as) et de déformation angulaire.*

Position/cm^{-1}	Type de vibration	
3746	str. *O-H*	Elongation des groupements hydroxyle isolés et/ou terminaux
3525	str. *O-H*	Elongation des groupements hydroxyle liés par liaison hydrogène
1989		Bande harmonique
1859		Bande harmonique
1630	δH_2O	Déformation angulaire de l'eau
1220	as-str. *Si-O-Si*	Elongation asymétrique $\leftarrow SiO \leftarrow Si$
1098	as-str. *O-Si-O*	Elongation asymétrique $\leftarrow OSi \leftarrow O$
806	s-str. *Si-O-Si*	Elongation symétrique $\leftarrow SiOSi \rightarrow$
468	δ(*Si-O*)	Déformation angulaire ($SiOSi$)

7.2 Caractérisation du processus d'adsorption

Cette étude a été réalisée en suivant la procédure décrite au *Chapitre 4* dédié à la présentation de la spectroscopie infrarouge. Avant de présenter les résultats expérimentaux, il convient de préciser un certain nombre de points importants :

- Dans le cas du tétraméthyléthylène (et du trichloroéthylène), les très bas remplissages ne peuvent pas être atteints dans les conditions expérimentales utilisées, les équilibres d'adsorption étant réalisés en pression de vapeur saturante imposée par la température du fluide à l'état liquide,

- Aux remplissages élevés de la zéolithe, les bandes les plus intenses de la phase adsorbée ne sont pas analysables par suite de la saturation du détecteur,

- L'aire des bandes de vibration est déterminée à l'aide du logiciel OPUS (Bruker) avec une incertitude statistique de l'ordre de 5%. Pour une bande donnée, l'intégration est réalisée en considérant une ligne de base définie par une droite joignant les limites d'intégration et l'enveloppe du pic. Dans toutes les figures qui présentent l'allure des bandes de vibration en fonction du remplissage, tant pour la zéolithe que pour l'espèce adsorbée, les limites d'intégration sont représentées soit par tout le domaine de nombre d'onde donné par les figures, soit par une partie de ce domaine limité par des lignes en pointillés. Dans le cas de la zéolithe, la variation de l'aire ($\Delta Aire$= A_n - A_0) d'une bande de vibration donnée, correspond à la différence de l'aire de cette bande dans le spectre à un remplissage n de la zéolithe (A_n) et l'aire de la même bande dans le spectre de la zéolithe exempte de toute molécule adsorbée(A_0).

- La variation de la position d'une bande de vibration donnée est calculée par la différence entre la position de cette bande à un remplissage n de la zéolithe (ν_n) et la position de la même bande, soit pour le gaz pur (ν_{gaz}) dans le cas de la phase adsorbée, soit à remplissage nul dans le cas de la zéolithe (ν_0). Même si la variation de la position des bandes est inférieure à la résolution du spectromètre, elle sera considérée comme représentative en raison de la reproductibilité des données spectroscopiques.

La Figure 7.9 montre le spectre de la zéolithe exempte de toute molécule adsorbée et celui de la zéolithe après l'adsorption d'une quantité d'éthylène, de tétraméthyléthylène, de trichloroéthylène et de tétrachloroéthylène à 298 K. Les zones en "gris clair" délimitent les bandes caractéristiques des différentes espèces adsorbables et celles en "gris foncé" les bandes caractéristiques de la zéolithe. La zone encadrée délimite la bande émergente non répertoriée dans le spectre des fluides purs et de la zéolithe. L'évolution que subit le spectre de la zéolithe au cours du processus d'adsorption est décrite dans ce qui suit en considérant successivement les bandes de vibration de la phase adsorbée, celles de l'adsorbant et enfin la bande émergente. Dans cette approche, les modifications sont analysées en distinguant les effets de forme, de position et d'aire.

7.2.1 Bandes de vibration caractéristiques de la phase adsorbée

Les différentes espèces adsorbables sont présentées dans ce qui suit en les classant par type d'isotherme d'adsorption auquel elles sont associées, sur la zéolithe ZSM-5 (500).

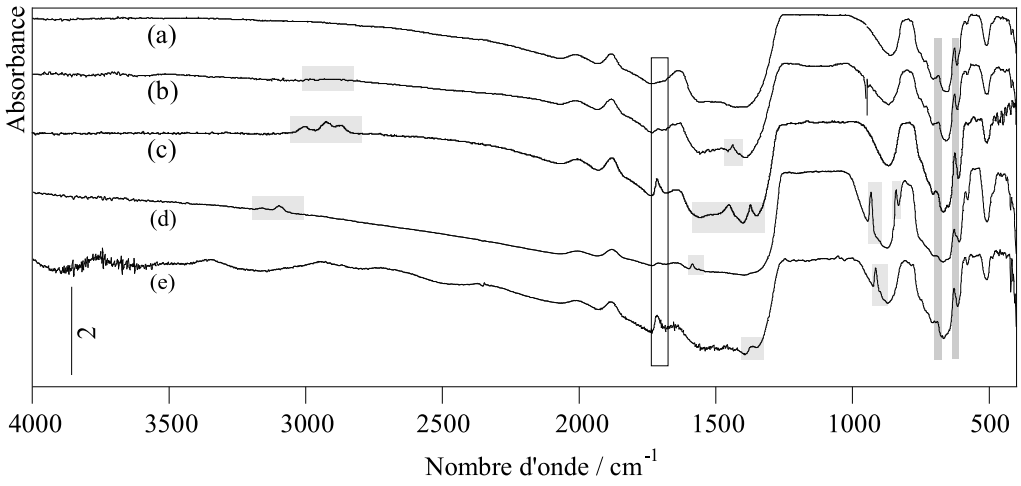

FIGURE 7.9 – *Spectres infrarouge expérimentaux de la zéolithe ZSM-5 (500) (a) après activation et après adsorption (b) de l'éthylène (5 moléc.maille^{-1}), (c) du tétraméthyléthylène (4,6 moléc.maille^{-1}), (d) du trichloroéthylène (7,6 moléc.maille^{-1}) et (e) du tétrachloroéthylène (3,6 moléc.maille^{-1}), à 298 K.*

7.2.1.1 Molécules dont la signature est une isotherme de type I

Ethylène. Seules les bandes de vibration d'élongation des liaisons *C-H* (ν_{11}) et de cisaillement du groupement CH_2 (ν_{12}) ont pu être suivies au cours du processus d'adsorption de l'éthylène. Leur évolution en termes de forme, de position et d'aire est représentée en fonction du remplissage de la zéolithe, respectivement sur les Figures 7.10, 7.11 et 7.12.

La bande ν_{11} apparaît dès l'adsorption de la première quantité de matière adsorbée (0,25 moléc.maille^{-1}), à une valeur du nombre d'onde identique à celle de la bande ν_{11} de l'éthylène à l'état gazeux. L'addition de molécules supplémentaires induit une augmentation de l'aire de la bande (Figure 7.12.a), sans changement significatif de forme (Figure 7.10.a) et de position (Figure 7.11.a). Conformément à ce qui est attendu, l'augmentation de l'aire de la bande est proportionnelle au remplissage de la zéolithe (Figure 7.12.a). Les données simulées par la dynamique moléculaire sont en bon accord avec les résultats expérimentaux.

Si la bande ν_{11} de l'éthylène adsorbé présente au cours du processus d'adsorption les caractéristiques de la bande ν_{11} de l'éthylène gazeux, il n'en est pas de même pour la bande de vibration ν_{12}. En effet, l'addition des deux premières molécules induit un déplacement de la bande vers les valeurs du nombre d'onde plus petites que celle de la bande ν_{12} de l'éthylène à l'état gazeux. Au-delà de ce remplissage, la bande reste à la même position. A partir de 6 moléc.maille^{-1}, cette bande présente un dédoublement (Figure 7.11.b). Un tel comportement, également mis en évidence par simulation numérique de la dynamique moléculaire, a été attribué à un effet coopératif des molécules d'éthylène. Par ailleurs, l'aire

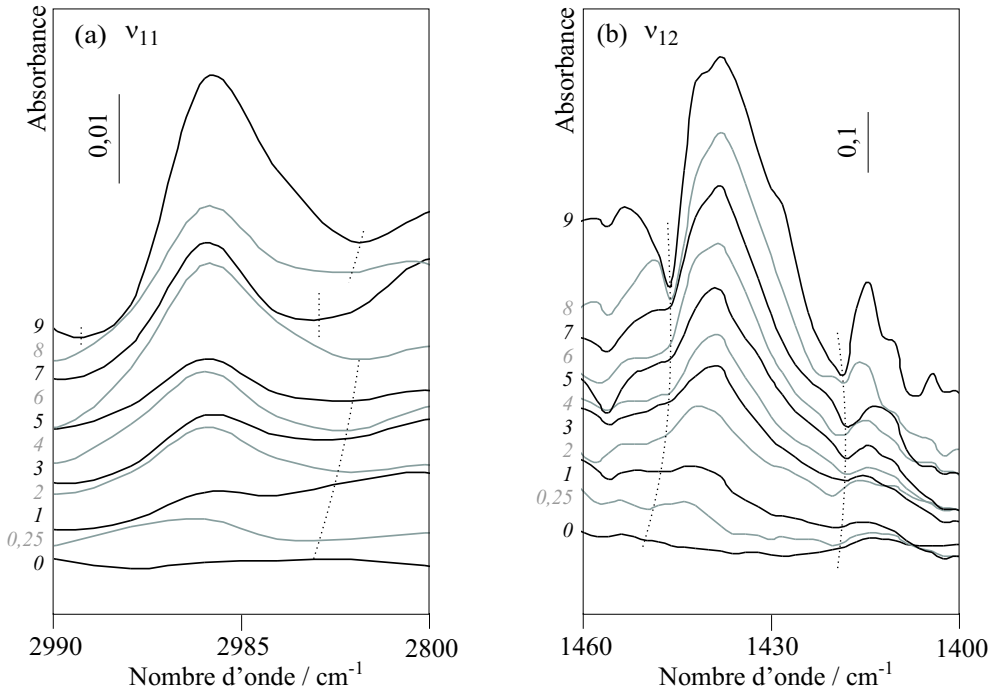

FIGURE 7.10 – *Evolution de la forme des bandes fondamentales de vibration (a) ν_{11} et (b) ν_{12} de l'éthylène adsorbé sur la zéolithe ZSM-5 (500) en fonction du remplissage, à 298 K. Les chiffres en italique représentent le nombre de molécules adsorbées par maille de zéolithe.*

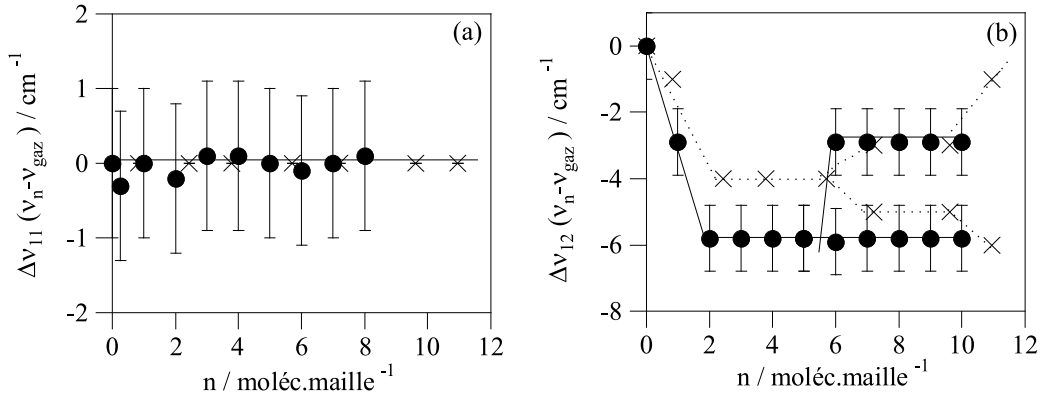

FIGURE 7.11 – *Variation de la position des bandes (a) ν_{11} et (b) ν_{12} au cours de l'adsorption de l'éthylène sur la zéolithe ZSM-5 (500) en fonction du remplissage, à 298 K (• : données expérimentales et × : données simulées par dynamique moléculaire.*

de la bande ν_{12}, comme celle de la bande ν_{11}, augmente linéairement avec le remplissage de la zéolithe (Figure 7.12).

Le comportement singulier que manifeste la bande ν_{12} avec tout d'abord un

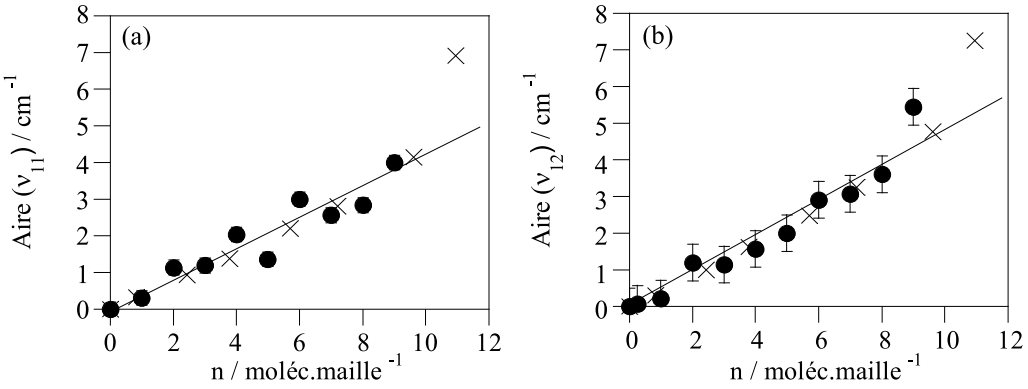

FIGURE 7.12 – *Variation de l'aire des bandes (a) ν_{11} et (b) ν_{12} au cours de l'adsorption de l'éthylène sur la zéolithe ZSM-5 (500) en fonction du remplissage, à 298 K (• : données expérimentales et × : données simulées par dynamique moléculaire).*

déplacement progressif jusqu'à un remplissage de 2 moléc.maille^{-1}, puis un dédoublement à 6 moléc.maille^{-1}, met en évidence deux remplissages particuliers de la zéolithe dont le premier est proche de celui qui a été identifié dans la courbe de variation des grandeurs thermodynamiques en fonction du remplissage (Figure 6.10).

Trichloroéthylène. Quatre bandes fondamentales de vibration du trichloroéthylène, sur les douze susceptibles d'être observées, ont été analysées au cours du processus d'adsorption : les bandes ν_1 (str. *C-H*), ν_2 (str. *C=C*), ν_4 (str. *C-Cl*) et ν_5 (str. *C-Cl*). La Figure 7.13 montre l'évolution des profils de ces bandes de vibration en fonction du remplissage de la zéolithe. Elles émergent du spectre de la zéolithe dès l'adsorption de la première quantité de matière mesurable (4,4 moléc.maille^{-1}). Exception faite de la bande ν_1, elles conservent la même allure tout au long du processus d'adsorption. L'évolution de leur position en fonction du remplissage de la zéolithe est représentée Figure 7.14. Les lignes horizontales rappellent la position de chacune des bandes analysées dans le cas du trichloroéthylène à l'état gazeux, liquide et solide.

Le premier enseignement qui se dégage de cette étude est que chacune des bandes étudiées reste *quasiment* à la même position dans tout le domaine de remplissage de la zéolithe exploré (n > 4,4 moléc.maille^{-1}). Les liaisons *C=C* (ν_2), *C-Cl* (ν_4 et ν_5) vibrent à une fréquence proche de celle des molécules dans une phase condensée (liquide ou solide). Il n'en est pas de même en ce qui concerne la liaison *C-H* (ν_1) qui vibre à une fréquence proche de celle des molécules dans la phase gazeuse. Ces caractéristiques définissent l'état adsorbé du trichloroéthylène dans la zéolithe.

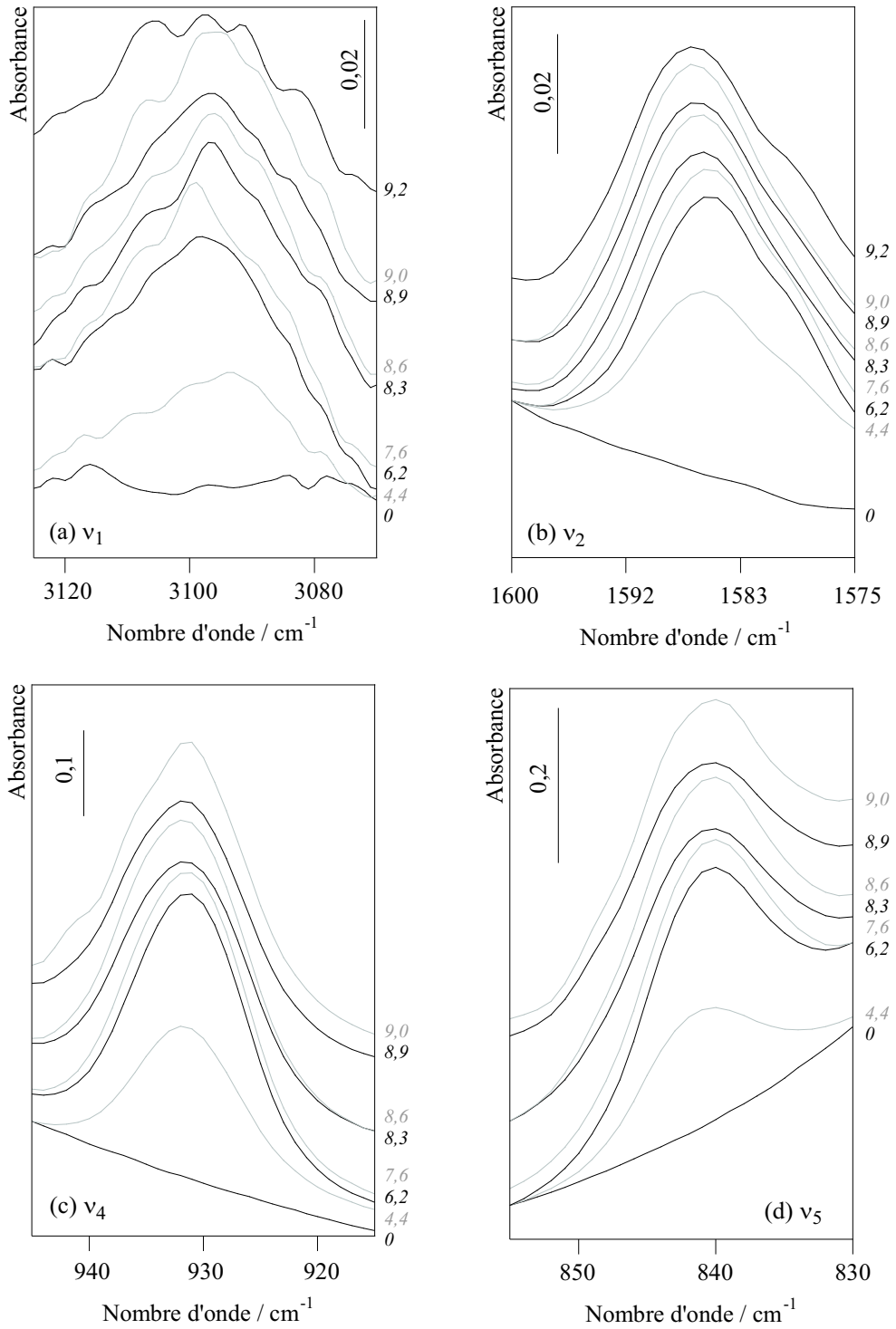

FIGURE 7.13 – *Variation de la forme des bandes de vibration (a) ν_1, (b) ν_2, (c) ν_4 et (d) ν_5 du trichloroéthylène adsorbé sur la zéolithe ZSM-5 (500) en fonction du remplissage, à 298 K. Les chiffres en italique représentent le nombre de molécules adsorbées par maille de zéolithe.*

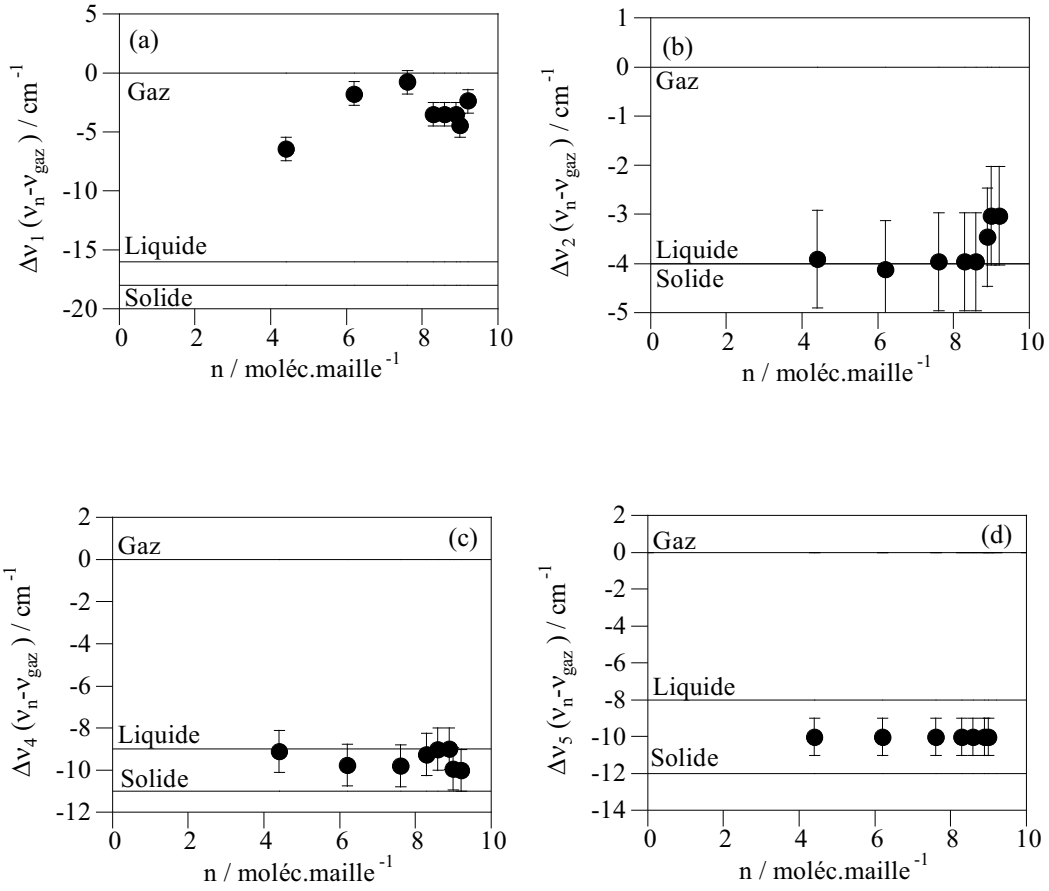

FIGURE 7.14 – *Variation de la position des bandes fondamentales de vibration (a) ν_1, (b) ν_2, (c) ν_4 et (d) ν_5 du trichloroéthylène adsorbé sur la zéolithe ZSM-5 (500) en fonction du remplissage, à 298 K.*

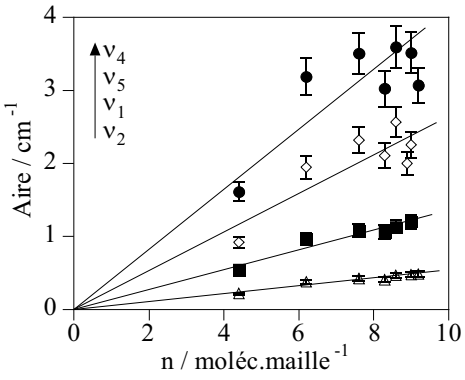

FIGURE 7.15 – *Variation de l'aire des bandes fondamentales de vibration (■) ν_1, (△) ν_2, (◊) ν_4 et (●) ν_5 du trichloroéthylène adsorbé sur la zéolithe ZSM-5 (500) en fonction du remplissage, à 298 K.*

La courbe de variation de la position de la bande ν_1 fournit par ailleurs des indications quant au mode d'interaction des molécules adsorbées sur la zéolithe. Le fait que la bande ν_1 vibre à une fréquence proche de celle d'un gaz comprimé lors de l'adsorption des quatre premières molécules, alors qu'au-delà de ce remplissage elle vibre a une fréquence proche de celle du gaz, peut s'interpréter comme suit :

- A 4,4 moléc.maille^{-1}, les molécules polaires de trichloroéthylène isolées interagissent préférentiellement avec des atomes d'oxygène de la zéolithe, *via* leur atome d'hydrogène, induisant une modification de la vibration de la liaison C-H,

- Au-delà de ce remplissage, les molécules du trichloroéthylène interagissent préférentiellement entre elles, "relaxant" la contrainte de la liaison *C-H* (liaison la plus courte de la molécule), qui vibre à une fréquence proche de celle des molécules à l'état gazeux.

Comme dans le cas de l'adsorption de l'éthylène, l'aire des bandes de vibration du trichloroéthylène, augmente linéairement avec le remplissage de la zéolithe (Figure 7.15). Ceci signifie que l'aire des bandes de vibration par molécule adsorbée, reste constante au cours du processus d'adsorption et de ce fait, que l'environnement des molécules de trichloroéthylène (au même titre que celui des molécules d'éthylène) ne change pas de manière significative lors du remplissage. Ce résultat est à rapprocher du mécanisme d'adsorption des molécules de trichloroéthylène proposé par Floquet *et al.* [33] : le remplissage des micropores de la zéolithe s'effectue de façon aléatoire sur chacun des trois sites d'adsorption (sites I, II et III).

7.2.1.2 Molécule dont la signature est une isotherme à point d'inflexion

Tétraméthyléthylène. Parmi les dix-neuf bandes fondamentales de vibrations actives en infrarouge du tétraméthyléthylène, seules cinq d'entre elles ont été suivies au cours du processus d'adsorption. Il s'agit des bandes $\nu_{31}, \nu_{37}, \nu_{44}$ et ν_{38}, ν_{45} qui se superposent respectivement à 1456 et 1381 cm^{-1} dans le spectre du tétraméthyléthylène gazeux (Figure 7.9). Elle seront notées dans la suite de ce travail $\nu_{31,37,44}$ et $\nu_{38,45}$. La Figure 7.16 montre l'évolution de la forme de ces bandes en fonction du remplissage de la zéolithe. Ces deux bandes apparaissent dès l'adsorption de la première quantité de matière mesurable (4,2 moléc.maille^{-1}) puis évoluent vers des bandes qui présentent un épaulement, voire un dédoublement, à remplissage élevé.

La variation de la position et de l'aire des bandes de vibration en fonction du remplissage est représentée respectivement sur les Figures 7.17 et 7.18. La bande de vibration $\nu_{31,37,44}$ apparaît à une valeur du nombre d'onde inférieure à celle du tétraméthyléthylène gazeux dès les premières quantités de matière adsorbées (4,2 moléc.maille^{-1}) puis se déplace vers les bas nombres d'onde jusqu'à un remplissage de 5,75 moléc.maille^{-1} (Figure 7.17.a). La bande revient à sa position initiale avant de présenter au remplissage maximal (6 moléc.maille^{-1}) un épaulement à une valeur de

nombre d'onde inférieure (1446 cm^{-1}).

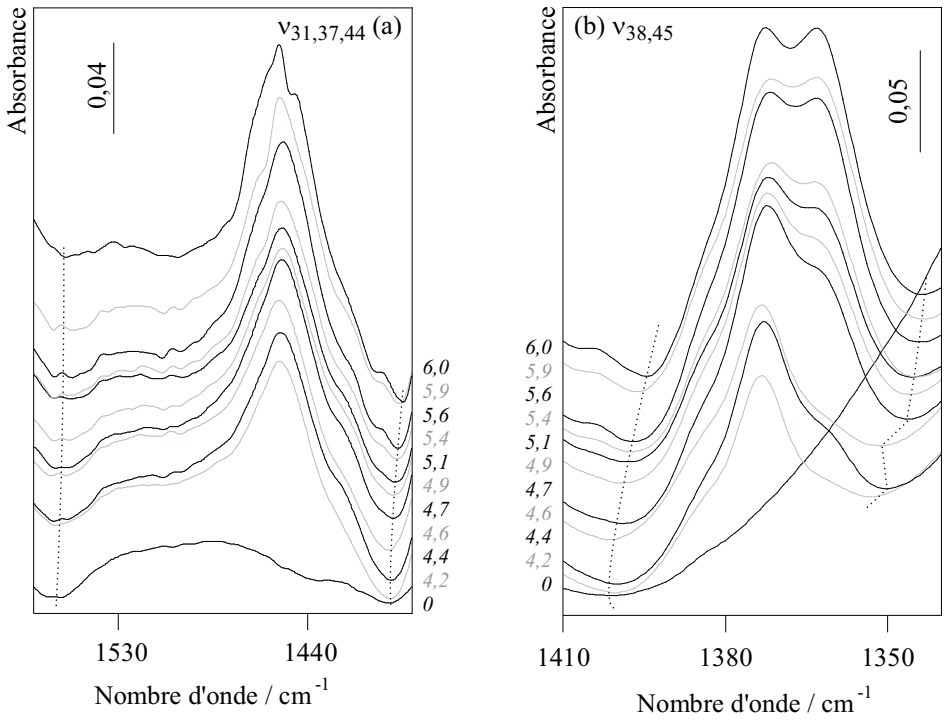

FIGURE 7.16 – *Evolution des bandes de vibration (a) $\nu_{31,37,44}$ et (b) $\nu_{38,45}$ du tétraméthyléthylène adsorbé sur la zéolithe ZSM-5 (500) en fonction du remplissage à 298 K. Les chiffres en italique représentent le nombre de molécules asdorbées par maille de zéolithe.*

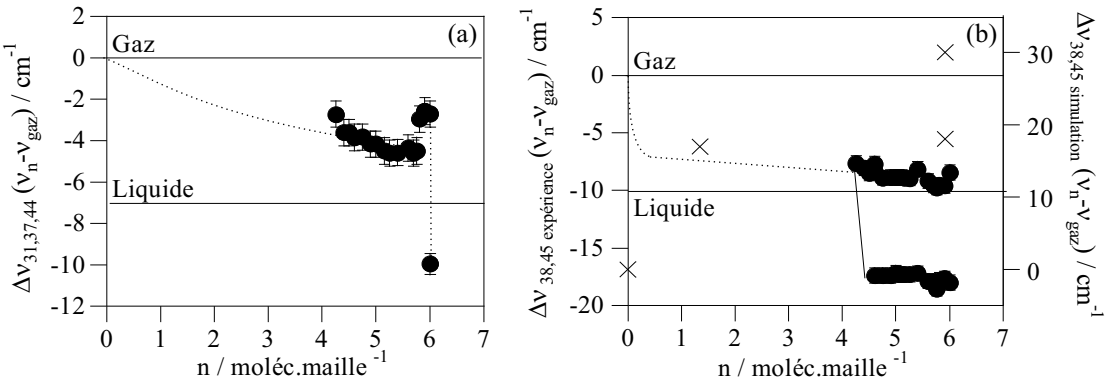

FIGURE 7.17 – *Variation de la position des bandes (a) $\nu_{31,37,44}$ et (b) $\nu_{38,45}$ du tétraméthyléthylène adsorbé sur la zéolithe ZSM-5 (500) en fonction du remplissage, à 298 K (• : données expérimentales, × : données simulées par dynamique moléculaire).*

La bande de vibration $\nu_{38,45}$ du tétraméthyléthylène adsorbé émerge du spectre de

la zéolithe dès l'adsorption de 4,2 moléc.maille^{-1} à une valeur du nombre d'onde proche de celle du tétraméthyléthylène liquide [8] puis évolue vers un doublet au-delà du remplissage de 4,5 moléc.maille^{-1} (Figure 7.17.b). Une telle signature permet de supposer que le tétraméthyléthylène adsorbé se trouve sous une forme condensée dans la microporosité de la zéolithe, bien avant le remplissage maximal. La simulation met également en évidence un dédoublement au remplissage de 6,1 moléc.maille^{-1}, mais il est très surprenant de l'observer dans un domaine de nombre d'onde supérieur à celui de la bande $\nu_{38,45}$ du tétraméthyléthylène gazeux. Une amélioration du code de calcul devra être effectuée pour confirmer un tel comportement.

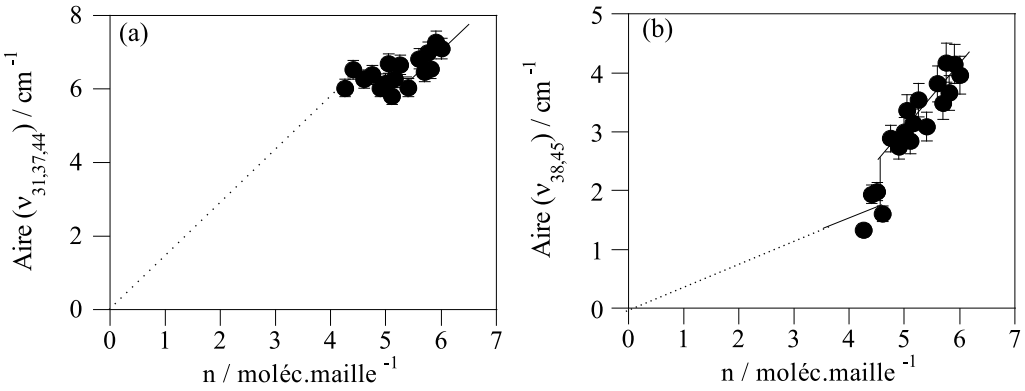

FIGURE 7.18 – *Variation de l'aire des bandes (a) $\nu_{31,37,44}$ et (b) $\nu_{38,45}$ du tétraméthyléthylène adsorbé sur la zéolithe ZSM-5 (500) en fonction du remplissage, à 298 K.*

L'aire des bandes de vibration $\nu_{31,37,44}$ et $\nu_{38,45}$ du tétraméthyléthylène, contrairement à ce qui a été observé dans le cas de l'adsorption de l'éthylène et du trichloroéthylène, n'est pas une fonction linéaire croissante du remplissage de la zéolithe (Figure 7.18). En effet, l'aire de la bande $\nu_{31,37,44}$ est constante dans le domaine de remplissage compris entre 4 et 5 moléc.maille^{-1} environ, alors que celle de la bande $\nu_{38,45}$ manifeste une augmentation abrupte au point d'inflexion de l'isotherme d'adsorption. Ces particularités permettent de souligner le caractère singulier que manifeste le tétraméthyléthylène au cours du processus d'adsorption.

7.2.1.3 Molécule dont la signature est une isotherme à sous-marche

Tétrachloroéthylène. Parmi les bandes de vibration caractéristiques du tétrachloroéthylène, seules une bande fondamentale ν_9 (str. CCl) et une bande de combinaison $\nu_2 + \nu_9$ ont été suivies au cours du processus d'adsorption. Ces bandes émergent du spectre infrarouge de la zéolithe dès l'adsorption de la première molécule adsorbée. L'évolution de la forme de ces bandes en fonction du remplissage de la zéolithe est représentée sur la Figure 7.19.

La bande fondamentale ν_9 apparaît comme une bande "simple" bien définie qui évolue progressivement vers un doublet à remplissage élevé de la zéolithe. En revanche, la bande de combinaison présente une allure bien définie uniquement dans un domaine de remplissage restreint ($3{,}8 < n < 6{,}3$ moléc.maille^{-1}). En-dehors de ce domaine, la bande se présente sous la forme d'une bande large vibratoire de faible intensité.

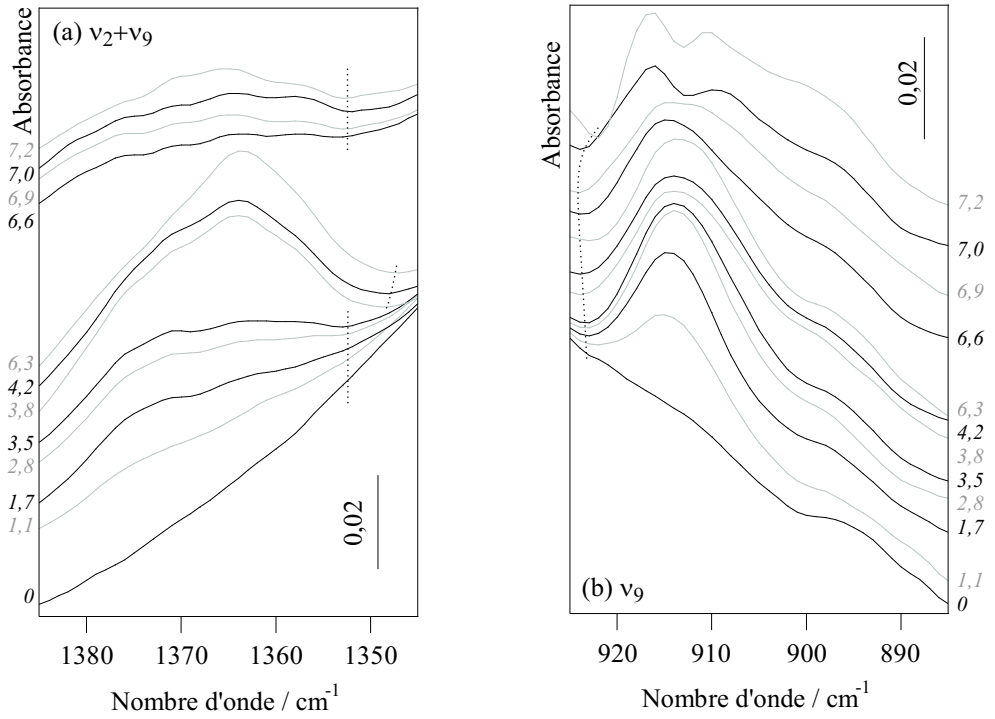

FIGURE 7.19 – *Variation de la forme des bandes de vibration (a) $\nu_2 + \nu_9$ et (b) ν_9 du tétrachloroéthylène adsorbé sur la zéolithe ZSM-5 (500) en fonction du remplissage, à 298 K. Les chiffres en italique représentent le nombre de molécules adsorbées par maille de zéolithe.*

L'identification de la position de la bande de combinaison étant difficile compte tenu de son caractère "diffus" dans les domaines extrêmes de remplissage, seule l'évolution de la position de la bande fondamentale ν_9 a été analysée en fonction du remplissage, pour caractériser l'état de la phase adsorbée (Figure 7.20).

Elle met en évidence trois domaines de remplissage distincts :

- En dessous de 3 moléc.maille^{-1}, déplacement continu de la bande ν_9 vers les valeurs plus petites du nombre d'onde,
- Entre 3 et 6,5 moléc.maille^{-1}, invariance de la positon de la bande ν_9,
- Au-delà de 6,5 moléc.maille^{-1}, dédoublement de la bande ν_9.

Au regard de la position de la bande de vibration ν_9 du tétrachloroéthylène gazeux, liquide et solide, le tétrachloroéthylène adsorbé conserverait le même état dans le domaine de remplissage compris entre 3 et 6,5 moléc.maille^{-1}, état condensé proche du

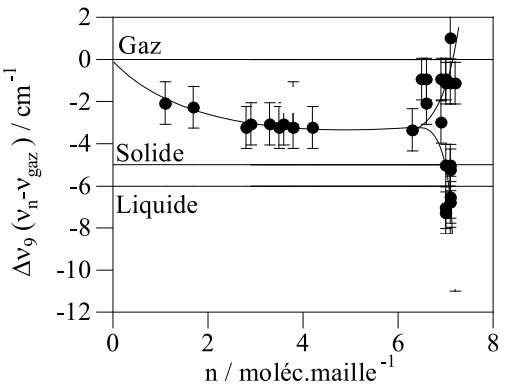

FIGURE 7.20 – *Variation de la position de la bande de vibration ν_9 du tétrachloroéthylène adsorbé sur la zéolithe ZSM-5 (500) en fonction du remplissage, à 298 K.*

tétrachloroéthylène solide. Cette considération s'accorde avec le fait que la bande $\nu_2 + \nu_9$ est visible uniquement dans le spectre du tétrachloroéthylène pur liquide et solide et pas dans le spectre gazeux. Au-delà du remplissage de 6,5 moléc.maille^{-1}, le dédoublement de la bande peut-être interprété comme la signature de la formation de deux phases, l'une de tétrachloroéthylène gazeux et l'autre de tétrachloroéthylène liquide. La phase liquide résulterait de la condensation des molécules de tétrachloroéthylène dans les micropores et la phase gazeuse, de l'accumulation des molécules à la surface externe du matériau.

Par ailleurs, l'analyse des courbes de variation de l'aire de la bande fondamentale et de la bande de combinaison en fonction du remplissage met en évidence, comme dans le cas du tétraméthyléthylène, un comportement singulier au cours du processus d'adsorption (Figure 7.21). En effet, la relation de proportionnalité qui existe entre l'aire et la quantité

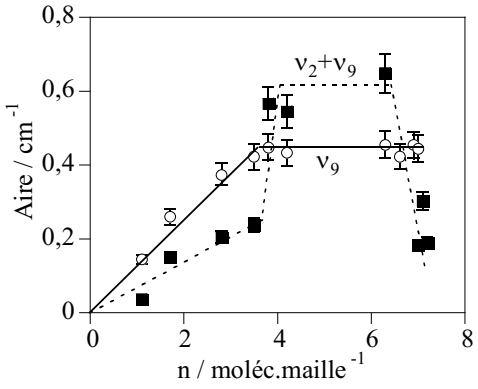

FIGURE 7.21 – *Variation de l'aire des bandes de vibration (○) ν_9 et (■) $\nu_2 + \nu_9$ du tétrachloroéthylène adsorbé sur la zéolithe ZSM-5 (500) en fonction du remplissage, à 298 K.*

de matière adsorbée n'est observée que dans un domaine restreint du remplissage jusqu'à 4 moléc.maille^{-1}. Au-delà de ce remplissage et jusqu'à 6,5 moléc.maille^{-1}, domaine de coexistence de la sous-marche dans l'isotherme d'adsorption, l'aire des bandes d'absorption reste constante. La première partie de ces courbes suggère que l'environnement des quatre premières molécules est toujours le même. Le fait que les quatre premières molécules s'adsorbent préférentiellement à l'intersection des canaux droits et sinusoïdaux d'après le mécanisme élaboré par Floquet *et al.* [33], s'accorde avec cette hypothèse.

En ce qui concerne la bande ν_9, la partie horizontale de la courbe de variation de l'aire entre 4 et 6,5 moléc.maille^{-1} est en revanche surprenante dans la mesure où elle ne rend pas compte de l'accumulation de molécules supplémentaires dans la porosité du matériau. Cette portion de courbe peut être la signature de la formation de dimères entre les molécules de tétrachloroéthylène préadsorbées aux intersections et les molécules supplémentaires adsorbées dans les canaux droits ou sinusoïdaux, comme dans le cas du benzène [33]. Dans une telle hypothèse, la bande de vibration des quatre liaisons externes CCl du dimère est supposée être identique (en position et en intensité) à la bande de vibration ν_9 (as-str. CCl) des molécules de tétrachloroéthylène isolées. De plus, la formation des dimères devrait contribuer à l'émergence d'une bande supplémentaire décalée en nombre d'onde et représentative des liaisons CCl internes aux dimères (modification des liaisons CCl des deux monomères). Une telle bande de vibration n'a pas été observée expérimentalement.

Dans le cas de la bande de vibration $\nu_2+\nu_9$, il n'est pas possible dans l'état actuel des connaissances de donner une interprétation à l'évolution de cette bande, compte tenu de sa nature (bande de combinaison). Néanmoins, il est très important de souligner que pour les deux bandes analysées (ν_9 et $\nu_2+\nu_9$), les courbes de variation d'aire font apparaître, comme dans le cas des études macroscopiques, des remplissages singuliers de la zéolithe à environ 4 et 6,5 moléc.maille^{-1}.

7.2.2 Bandes de vibration caractéristiques de l'adsorbant

Quatre bandes de vibration de l'adsorbant ont été analysées en fonction du remplissage de la zéolithe. Deux d'entre elles sont les bandes harmoniques référencées à 1883 et 2008 cm^{-1}. Les deux autres sont des bandes complexes de la structure zéolithique référencées à environ 689 et 628 cm^{-1}.

7.2.2.1 Bandes harmoniques.

Les Figures 7.22 et 7.23 montre l'évolution des deux bandes harmoniques au cours de l'adsorption de l'éthylène, du tétraméthyléthylène, du trichloroéthylène et du tétrachloroéthylène.

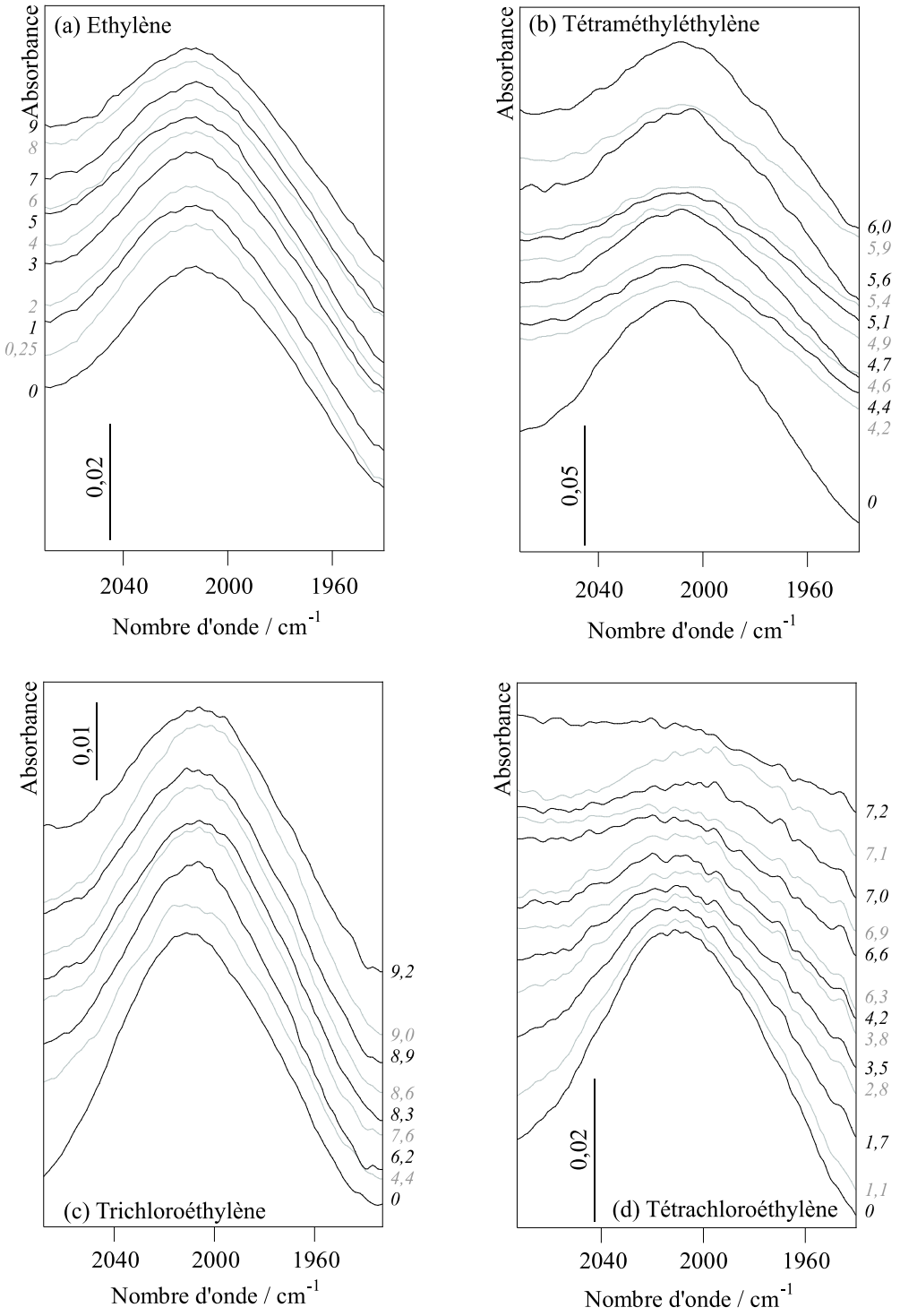

FIGURE 7.22 – *Variation de l'allure de la bande de vibration harmonique de la zéolithe ZSM-5 (500) référencée à 2008 cm^{-1} au cours de l'adsorption (a) de l'éthylène, (b) du tétraméthyléthylène, (c) du trichloroéthylène et (d) du tétrachloroéthylène, à 298 K. Les chiffres en italique représentent le nombre de molécules adsorbées par maille de zéolithe.*

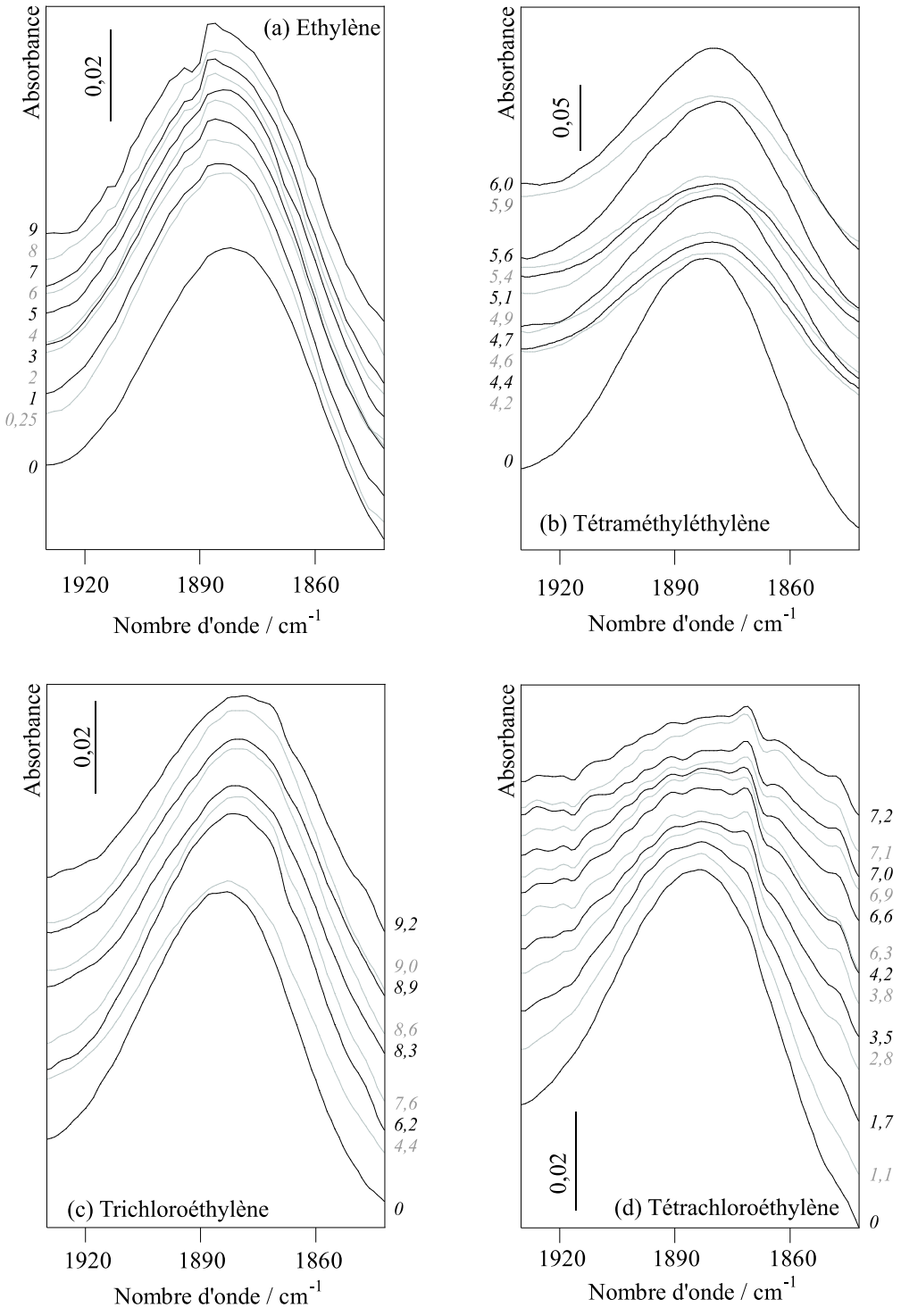

FIGURE 7.23 – *Variation de l'allure de la bande de vibration harmonique de la zéolithe ZSM-5 (500) référencée à 1883 cm^{-1} au cours de l'adsorption (a) de l'éthylène, (b) du tétraméthyléthylène, (c) du trichloroéthylène et (d) du tétrachloroéthylène, à 298 K. Les chiffres en italique représentent le nombre de molécules adsorbées par maille de zéolithe.*

A la différence des bandes caractéristique des espèces adsorbées, les bandes harmoniques de la zéolithe présentent une allure vibratoire avec un maximum qui couvre un domaine de nombre d'onde de plusieurs cm^{-1}. Cet effet est d'autant plus marqué que la taille de la molécule"hôte" augmente, ce qui empêche la détermination précise de la position des bandes. Il convient de remarquer, dans le cas de l'adsorption de l'éthylène et du tétrachloroéthylène, que la bande localisée aux environs de 1880 cm^{-1} intègre en plus de la bande harmonique de la zéolithe, une bande de combinaison de l'éthylène ($\nu_7 + \nu_8$) et du tétrachloroéthylène ($\nu_1 + \nu_{12}$). Ces dernières se manifestent sur la Figure 7.23 par la présence d'un *extremum* qui masque le sommet de la bande harmonique de la zéolithe.

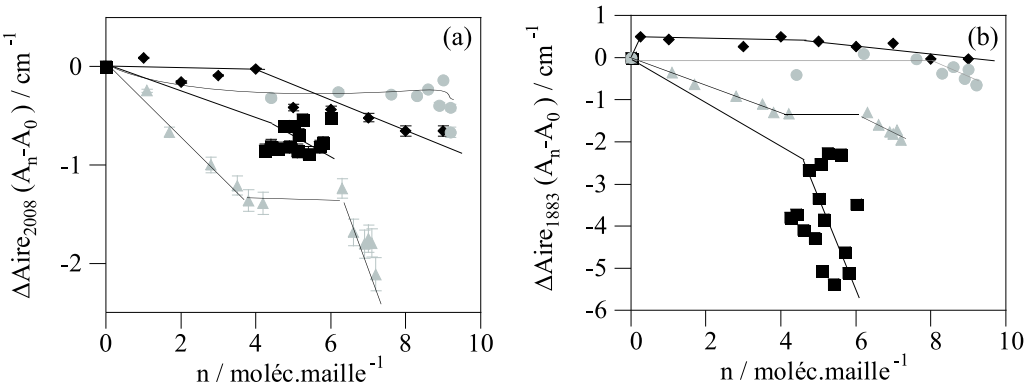

FIGURE 7.24 – *Variation de l'aire des bandes de vibration harmoniques de la zéolithe référencée (a) à 2008 et (b) 1883 cm^{-1} au cours de l'adsorption (♦) de l'éthylène, (■) du tétraméthyléthylène, (●) du trichloroéthylène et (▲) du tétrachloroéthylène, à 298 K.*

Pour une espèce donnée, l'effet de l'adsorption induit globalement les mêmes tendances quant à l'évolution de l'aire des deux bandes harmoniques en fonction du remplissage. Dans le cas de l'éthylène et du trichloroéthylène, molécules dont la signature est une isotherme de type I, les bandes harmoniques sont peu affectées par l'adsorption. Le décalage observé dans le cas de l'éthylène, pour la bande référencée à 1888 cm^{-1} est attribué à la contribution de la bande de combinaison ($\nu_7 + \nu_8$) de l'éthylène évoquée précédemment. Il n'en est pas de même en ce qui concerne le tétraméthyléthylène et le tétrachloroéthylène, molécules dont la signature est une isotherme à point d'inflexion et à sous-marche. Dans ce cas, l'adsorption inhibe de façon beaucoup plus marquée, les vibrations des bandes harmoniques de la zéolithe. Par ailleurs, dans le cas du tétrachloroéthylène, l'allure discontinue de la courbe de variation de l'aire des bandes harmoniques met en évidence un domaine de remplissage particulier compris entre 4 et 6,5 moléc.$maille^{-1}$ environ, domaine où est observée la sous-marche dans l'isotherme d'adsorption.

Il en ressort de cette étude comparative, que la présence des molécules adsorbées induit un étouffement des bandes harmoniques étudiées de la zéolithe. Sans pouvoir al-

ler plus en avant dans l'interprétation de ces courbes, il est quand même remarquable et important de constater, que la spectroscopie infrarouge *in situ* permet de mettre en évidence des comportements distincts suivant le type de molécules adsorbées et des remplissages particuliers de la zéolithe, caractérisés par ailleurs, par d'autres techniques expérimentales, quelles soient macroscopiques ou microscopiques.

7.2.2.2 Bandes complexes.

Ces bandes localisées dans le domaine des bas nombres d'onde sont plus fortement modifiées que les bandes harmoniques au cours du processus d'adsorption que ce soit en termes de forme, de position ou d'aire. Aucune bande de vibration caractéristique de l'éthylène, du tétraméthyléthylène et du tétrachloroéthylène n'est localisée dans les domaines de nombre d'onde des deux bandes complexes. Dans le cas de l'adsorption du trichloroéthylène, l'évolution de la bande complexe, référencée à 626 cm^{-1}, peut rendre compte également d'une contribution supplémentaire de la bande ν_6 du trichloroéthylène, qui à l'état gazeux vibre à un nombre d'onde de 633 cm^{-1}.

Bande complexe à 689 cm^{-1}. La bande référencée à 689 cm^{-1} présente un épaulement dans le spectre de la zéolithe ZSM-5 (500) exempte de toute molécule adsorbée (Figure 7.25). Dans le cas de l'éthylène, du tétraméthyléthylène et du trichloroéthylène, la bande principale et son épaulement restent distincts tout au long du processus d'adsorption (Figure 7.26). Dans le cas des deux premiers fluides, les premières molécules adsorbées (0,25 moléc.maille^{-1} pour l'éthylène et 4 moléc.maille^{-1} pour le tétraméthyléthylène) induisent un déplacement de la bande principale et de son épaulement vers les nombres d'onde élevés. L'accumulation de molécules supplémentaires induit un faible déplacement des bandes vers les bas nombres d'onde (Figure 7.26.a et 7.26.b). Dans le cas du trichloroéthylène, la bande principale et son épaulement se déplacent respectivement vers les hauts et bas nombres d'onde jusqu'à 4 moléc.maille^{-1}. Au-delà de ce remplissage, ces deux bandes restent *quasiment* à la même position (Figure 7.26.c). Dans le cas du tétrachloroéthylène, un comportement différent est observé. La bande principale se déplace vers les hauts nombres d'onde et son épaulement reste à la même position puis forment à 4 moléc.maille^{-1} une bande unique localisée aux environs de 692 cm^{-1} (Figure 7.26.d).

En ce qui concerne l'aire de la bande complexe, dans le cas de l'éthylène, molécule de petite taille dont la signature est une isotherme de type I, les premières molécules adsorbées (0,25 moléc.maille^{-1}) exacerbent la bande. L'accumulation de molécules supplémentaires ne crée pas de changement significatif de l'aire totale de la bande (Figure 7.27.a). Dans le cas du trichloroéthylène, molécule de taille comparable à l'ouverture des pores de la zéolithe dont la signature est une isotherme de type I, l'aire de la bande diminue au cours du processus d'adsorption (Figure 7.27.c).

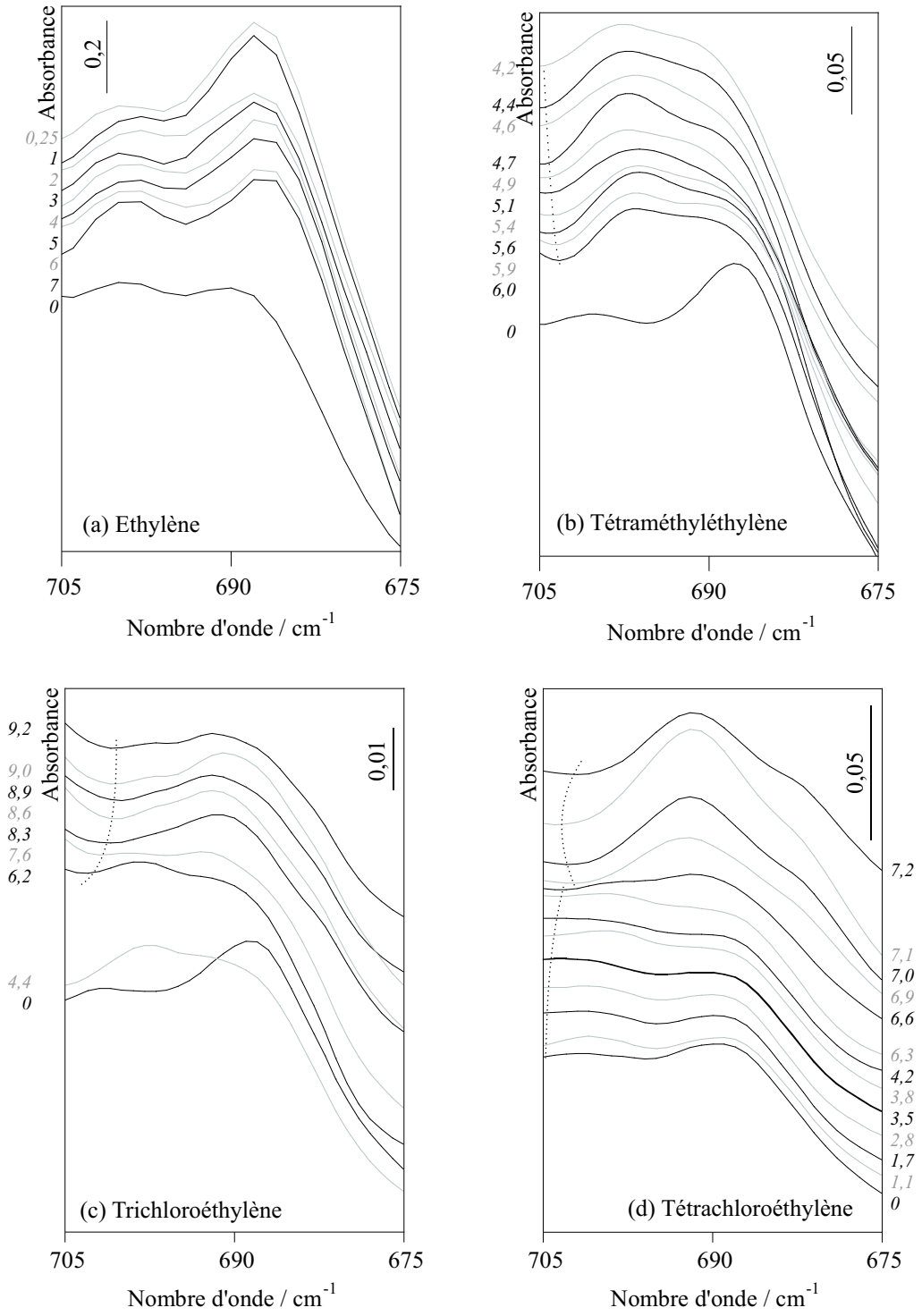

FIGURE 7.25 – *Variation de la forme de la bande complexe de la zéolithe ZSM-5 (500) référencée à 689 cm^{-1} au cours de l'adsorption (a) de l'éthylène, (b) du tétraméthyléthylène, (c) du trichloroéthylène et (d) du tétrachloroéthylène à 298 K. Les chiffres en italique représentent le nombre de molécules adsorbées par maille de zéolithe.*

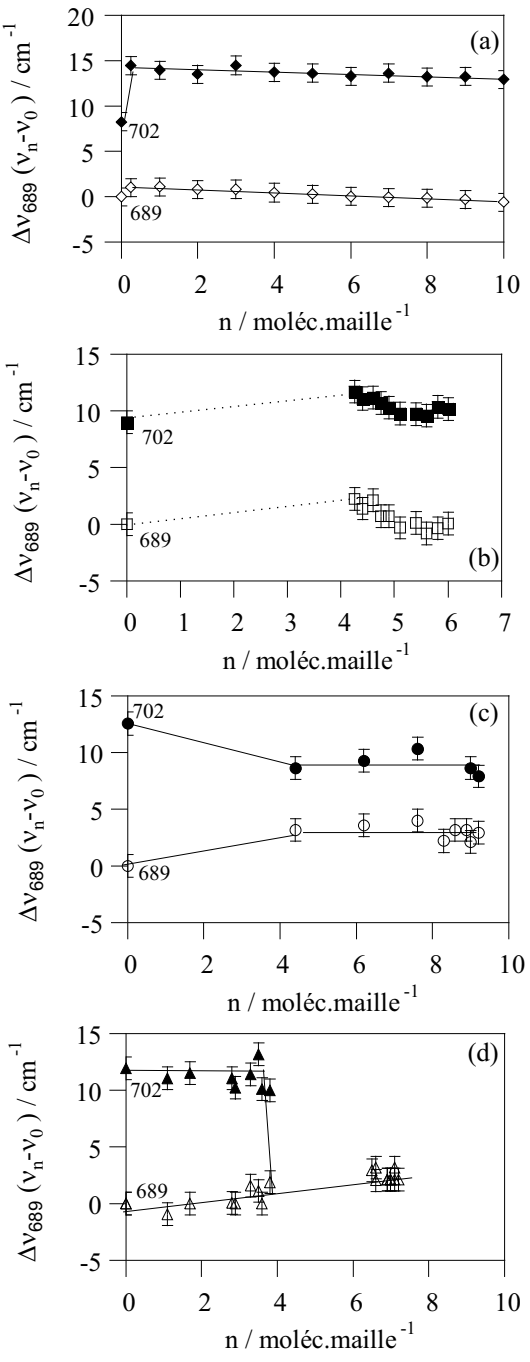

FIGURE 7.26 – *Variation de la position de la bande complexe de la zéolithe ZSM-5 (500) référencée à 689 cm^{-1} (symbole évidé) et de son épaulement (symbole plein) durant l'adsorption (a) de l'éthylène, (b) du tétraméthyléthylène, (c) du trichloroéthylène et (d) du tétrachloroéthylène.*

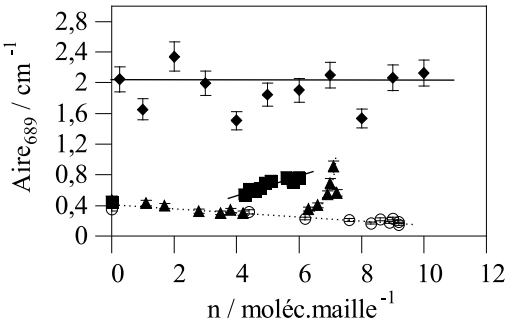

FIGURE 7.27 – *Evolution de l'aire de la bande complexe de la zéolithe ZSM-5 (500) référencée à 689 cm^{-1} durant l'adsorption (♦) de l'éthylène, (■) du tétraméthyléthylène, (○) du trichloroéthylène et (▲) du tétrachloroéthylène à 298 K.*

Dans le cas du tétraméthyléthylène et du tétrachloroéthylène, molécules dont la signature est une isotherme à point d'inflexion et à sous-marche, la présence des molécules adsorbées inhibe tout d'abord la bande puis l'exacerbe à remplissage élevé (Figures 7.27.b et 7.27.d) caractérisant là encore une analogie de comportement des molécules vis-à-vis du processus d'adsorption.

Bande complexe à 626 cm^{-1}. Les Figures 7.28-7.30 montrent l'évolution de la forme, de la position et de l'aire de la bande complexe localisée à 626 cm^{-1}. Dans un but de clarté, les variations de l'aire de la bande complexe au cours de l'adsorption de l'éthylène et de ses dérivés ne sont pas toutes été présentées sur la même figure.

L'évolution de cette bande diffère selon l'espèce adsorbable. Dans le cas de l'éthylène, molécule de petite taille, la bande reste unique dans tout le domaine de remplissage de la zéolithe (Figure 7.28.a). L'adsorption des dérivés chlorés, molécules de taille comparable à l'ouverture des pores, induit un épaulement à partir de 6 et 4 moléc.maille^{-1} dans le cas de l'adsorption respectivement du trichloroéthylène et du tétrachloroéthylène (Figure 7.28.c et 7.28.d). Dans le cas du tétraméthyléthylène, molécule de taille intermédiaire, la bande s'élargit et devient asymétrique au cours du processus d'adsorption (Figure 7.28.b). L'asymétrie de la bande caractérise un comportement intermédiaire entre celui de l'éthylène et celui des dérivés chlorés. Dans le cas du trichloroéthylène, le changement de la forme de la bande peut s'expliquer par la présence de la bande ν_6 du trichloroéthylène adsorbé, localisée à 633 cm^{-1} dans le cas du trichloroéthylène gazeux. Toutefois, cette considération ne permet pas d'expliquer l'existence de l'épaulement dans le cas du tétrachloroéthylène et l'asymétrie observée dans le cas du tétraméthyléthylène. Cet effet est plus marqué dans le cas des molécules de taille comparable à l'ouverture des pores de la zéolithe. Cette évolution montre clairement que la signature spectroscopique est étroitement liée à la taille de la molécule.

Dans le cas de l'éthylène, la bande se déplace, de l'ordre de 2 cm^{-1}, vers des valeurs plus élevées du nombre d'onde lors de l'adsorption de 0,25 moléc.maille^{-1} puis reste *quasiment* à la même position au-delà de ce remplissage. L'aire de la bande reste globalement la même au cours du processus d'adsorption. Dans le cas du tétraméthyléthylène et du trichloroéthylène, la bande complexe (et son épaulement dans le cas du trichloroéthylène) se déplace vers les bas nombres d'onde, alors que dans le cas du tétrachloroéthylène, la bande complexe et son épaulement restent à la même position. Lors de l'adsorption du trichloroéthylène, l'aire de la bande augmente fortement à 6 moléc.maille^{-1}, remplissage où apparaît l'épaulement. Au-delà de ce remplissage l'aire reste constante avant de diminuer à fort remplissage (8 moléc.maille^{-1}).

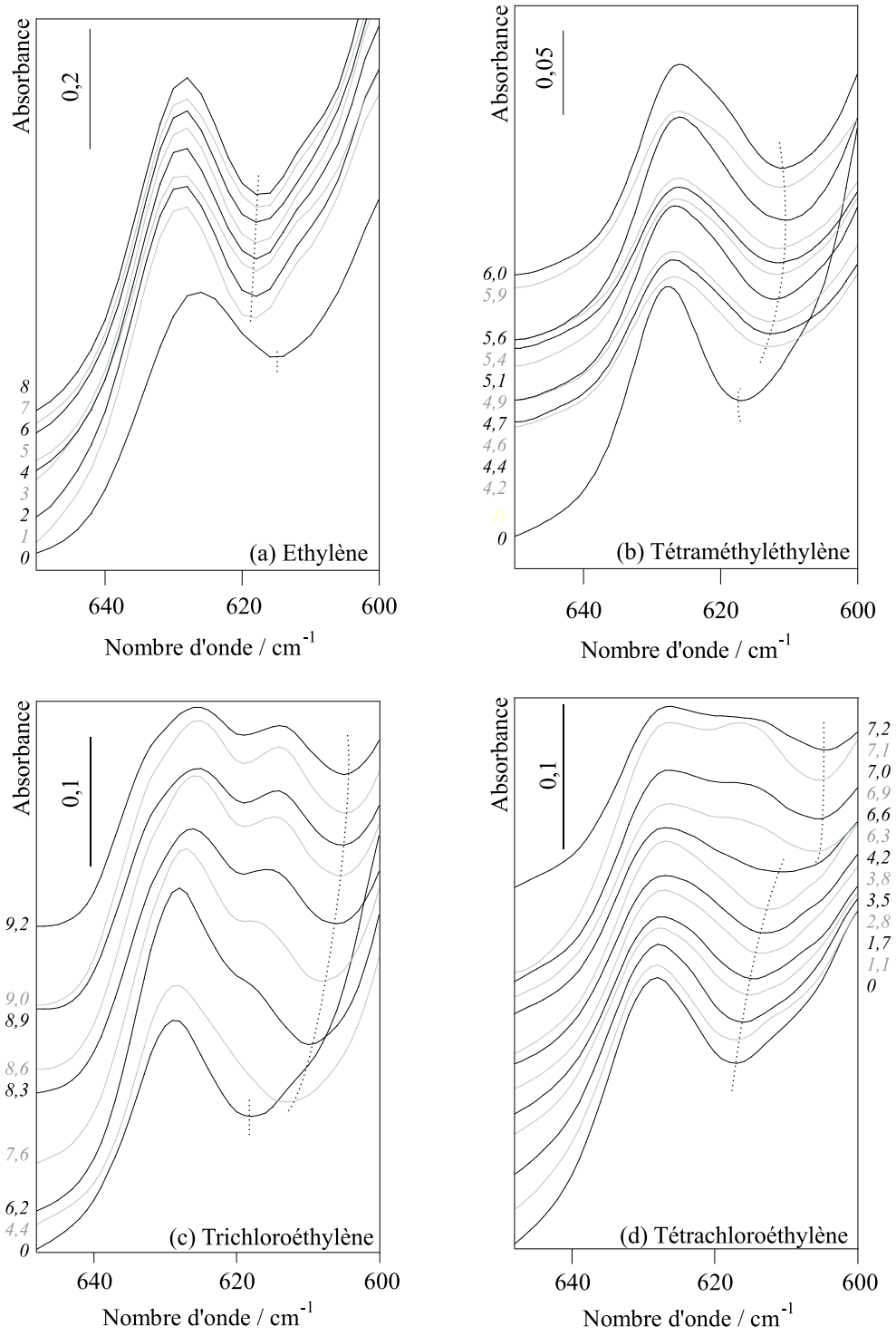

FIGURE 7.28 – *Variation de l'allure de la bande complexe de la zéolithe ZSM-5 (500) référencée à 626 cm^{-1} durant l'adsorption (a) de l'éthylène et (b) du tétraméthyléthylène, (c) du trichloroéthylène et (d) du tétrachloroéthylène, à 298 K. Les chiffres en italique représentent le nombre de molécules adsorbées par maille de zéolithe.*

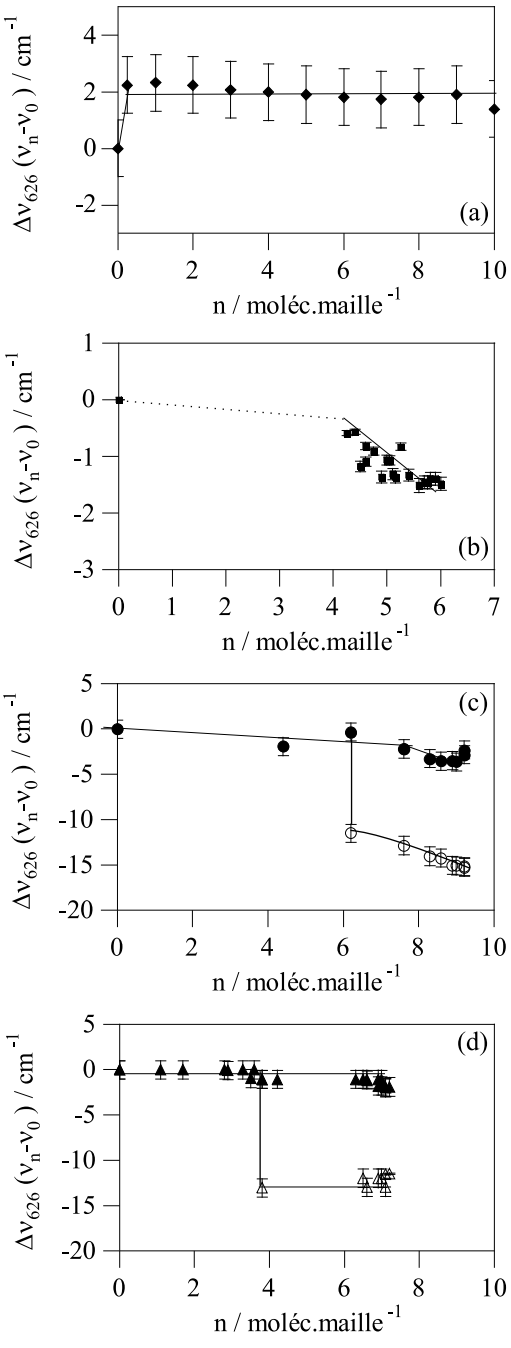

FIGURE 7.29 – *Variation de la position de la bande complexe de la zéolithe ZSM-5 (500) référencée à 626 cm^{-1} (symbole plein) et de son épaulement (symbole évidé) durant l'adsorption (a) de l'éthylène et (b) du tétraméthyléthylène, (c) du trichloroéthylène et (d) du tétrachloroéthylène, à 298 K.*

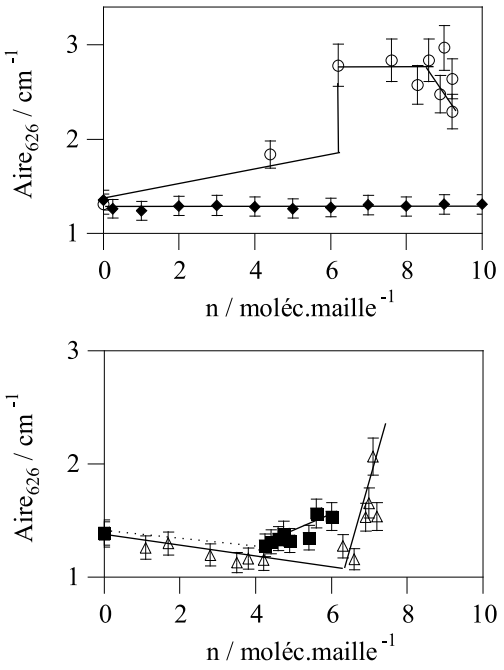

FIGURE 7.30 – *Evolution de l'aire de la bande complexe de la zéolithe ZSM-5 (500) référencée à 626 cm^{-1} et de son épaulement durant l'adsorption (a) (♦) de l'éthylène, (○) du trichloroéthylène, (b) (■) du tétraméthyléthylène et (△) du tétrachloroéthylène, à 298 K.*

Cette forte augmentation peut être liée à la présence de la bande ν_6 du trichloroéthylène adsorbé. Un comportement différent est observé dans le cas du tétraméthyléthylène et du tétrachloroéthylène : l'aire de la bande diminue avant d'augmenter à fort remplissage respectivement à 4 et 6 moléc.maille^{-1}. La présence des molécules inhibe les vibrations propres de la bande référencée à 626 cm^{-1} et révèle un nouveau type de vibration induisant un épaulement à 620 cm^{-1}.

Cette étude montre que dans le cas de l'adsorption des molécules dont la signature est une isotherme de type I (éthylène et trichloroéthylène), l'aire et la position des bandes sont peu modifiées, mis à part celles de la bande complexe référencée à 626 cm^{-1} dans le cas du trichloroéthylène qui a fait l'objet d'une discussion ci-dessus. Dans le cas des molécules dont la signature est une isotherme à point d'inflexion ou à sous-marche, les variations de la position et de l'aire des bandes sont beaucoup plus marquées. Leur caractère singulier est mis en évidence par une augmentation de l'aire de la bande à fort remplissage. Toutefois, dans le cas du tétraméthyléthylène, la bande est moins exacerbée que dans le cas du tétrachloroéthylène. Cette étude met en évidence, comme dans le cas de l'approche thermodynamique, des remplissages particuliers : 4,5 et 5,5 moléc.maille^{-1} pour le tétraméthyléthylène, 6 et 8 moléc.maille^{-1} pour le trichloroéthylène, 4 et 6,5 moléc.maille^{-1} pour le tétrachloroéthylène. L'évolution des bandes complexes peut donc être liée à la taille de la molécule et au type d'isotherme d'adsorption.

7.2.3 Bande émergente

Le dernier point majeur qui ressort de cette étude spectroscopique concerne la mise en évidence d'une bande émergente qui apparaît toujours dans le même domaine de nombre d'onde, compris entre 1700 et 1730 cm^{-1}, quelle que soit la nature de l'espèce adsorbée (Figure 7.31). A titre de remarque, une telle bande a également été mise en évidence dans le cas de l'adsorption de l'acide succinique sur une silicalite [34]. Les auteurs ont attribué cette bande comme représentative de la vibration d'un groupement carbonyle. Toutefois, cette attribution est sans équivoque contestable, dans la mesure où toutes les molécules considérées dans ce travail sont exemptes de ce groupement. Cette bande qui n'est pas une bande fondamentale de la charpente zéolithique peut être considérée comme une bande de combinaison. Dans ce cas, il devrait apparaître une ou plusieures bandes dans le domaine des nombres d'onde inférieurs à 400 cm^{-1}, non exploré dans ce travail.

Dans le cas de l'adsorption de molécules dont la signature est une isotherme de type I (cas de l'éthylène, du trichloroéthylène, voire du dichlorométhane [2]), l'aire de la bande augmente continûment avec la charge, alors que dans le cas de l'adsorption de molécules dont la signature est une isotherme à sous-marche (cas du tétrachloroéthylène, voire du p-xylène [2]), elle atteint une valeur maximale, constante dans le domaine de coexistence de la sous-marche, avant de diminuer à remplissage élevé (Figure 7.32).

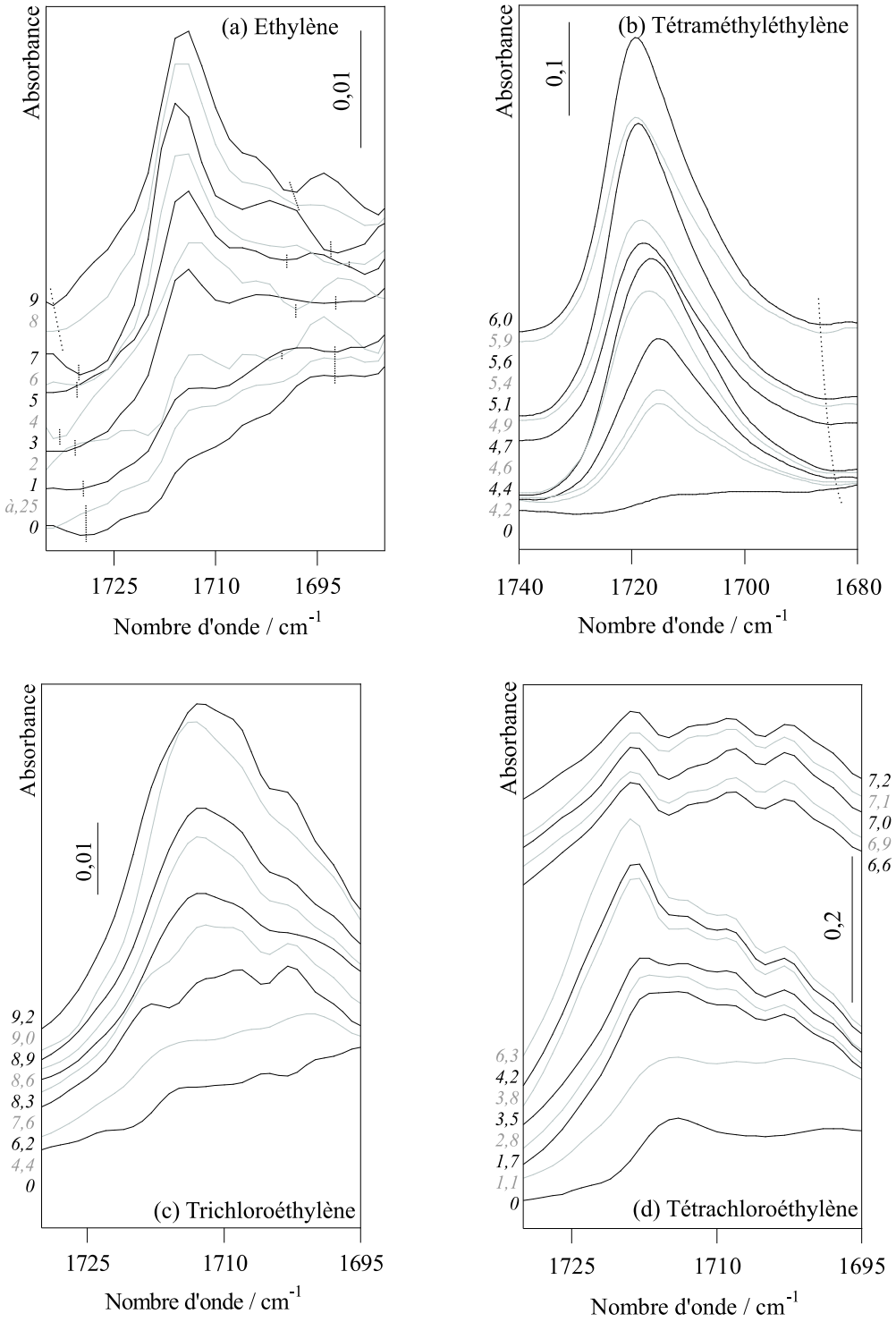

FIGURE 7.31 – *Evolution de la bande de vibration émergente localisée aux environs de 1715 cm^{-1} au cours de l'adsorption (a) de l'éthylène, (b) du tétraméthyléthylène, (c) du trichloroéthylène et (d) du tétrachloroéthylène sur la zéolithe ZSM-5 (500), à 298 K. Les chiffres en italique représentent le nombre de molécules adsorbées par maille de zéolithe.*

L'évolution de la bande émergente dans le cas de l'adsorption du tétraméthyléthylène, dont la signature est une isotherme à point d'inflexion, est intermédiaire : son intensité augmente tout d'abord jusqu'à un seuil localisé dans l'échelle des remplissages de la zéolithe au point d'inflexion de l'isotherme, avant d'augmenter à nouveau de façon continue avec la charge. Chacune des courbes de variation de l'aire, représentée sous une forme normalisée $A_n/A_{max} = f(n)$ (où n désigne le nombre de molécules adsorbées par maille de zéolithe, A_n l'aire de la bande à un remplissage n donné et A_{max} l'aire maximale de la bande) dans la Figure 7.32, peut être associée par conséquent à une allure d'isotherme et donc à un processus d'adsorption.

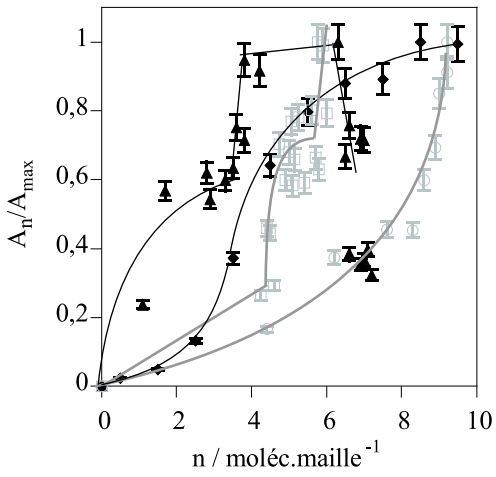

FIGURE 7.32 – *Variation de l'aire relative de la bande émergente localisée aux environs de 1715 cm^{-1} au cours de l'adsorption (♦) de l'éthylène, (□) du tétraméthyléthylène, (○) du trichloroéthylène et (▲) du tétrachloroéthylène sur la zéolithe ZSM-5 (500), à 298 K.*

Par ailleurs, l'analyse de l'évolution du profil de cette bande avec la taille de la molécule adsorbée permet de la considérer comme représentative d'une bande de vibration de la surface interne et de la surface externe de la zéolithe, et par voie de conséquence, du mécanisme d'adsorption à l'échelle moléculaire.

En effet, dans le cas de l'adsorption de molécules de plus petite taille, comme l'éthylène, voire le dichlorométhane [2], la bande émergente est constituée d'une bande principale et d'un épaulement localisés respectivement à environ 1715 et 1703 cm^{-1}. En revanche, dans le cas de l'adsorption de molécules, comme le tétrachloroéthylène, le trichloroéthylène, voire le p-xylène [2], de diamètre de l'ordre de grandeur de l'ouverture des pores, elle se présente sous la forme d'un multiplet composé d'une bande principale et d'au moins trois épaulements localisés à 1718, 1714, 1708 et 1703 cm^{-1}. Dans le cas de l'adsorption du tétraméthyléthylène, molécule de taille intermédiaire, la bande émergente présente là encore un caractère mixte. Elle conserve le profil d'une bande simple mais sa largeur à mi-hauteur est de l'ordre de grandeur de celle d'une bande multiple.

TABLEAU 7.7 – *Caractéristiques de la bande émergente localisée aux environs de 1715 cm^{-1} au cours de l'adsorption de l'éthylène, du tétraméthyléthylène, du trichloroéthylène et du tétrachloroéthylène sur la zéolithe ZSM-5 (500).*

Molécule adsorbée	Symétrie de la molécule	Taille de la molécule / nm^3	Allure de l'isotherme	Allure de la bande	Position de la bande / cm^{-1}	Variation de l'aire de la bande avec le remplissage
Ethylène	D_{2h}	0,45 x 0,42 x 0,24	Isotherme de type I	Fine avec pied de bande	1715, 1703	Croissante
Tétraméthyléthylène	D_{2h}	0,59 x 0,55 x 0,40	Isotherme à point d'inflexion	Large et unique	1718	Croissante, constante, croissante
Trichloroéthylène	C_s	0,68 x 0,66 x 0,36	Isotherme de type I	Large et multiple	1718, 1714, 1708, 1703	Croissante
Tétrachloroéthylène	D_{2h}	0,68 x 0,66 x 0,36	Isotherme à sous-marche	Large et multiple	1718, 1714 1708, 1703	Croissante, constante, décroissante

Le Tableau 7.7 donne les caractéristiques de cette bande en fonction de la nature de l'espèce adsorbable et du remplissage.

Pour évaluer la contribution de la surface externe à la surface totale de la zéolithe, des expériences complémentaires ont été réalisées en considérant un adsorbant qui présente une composition chimique aussi proche que possible de celle de la zéolithe, en l'occurrence une silice non poreuse de type Aérosil 200.

Dans ce mémoire, ne sont présentées que les données spectroscopiques les plus significatives observées dans le cas de l'adsorption des molécules de plus grande taille, à savoir le tétrachloroéthylène et le tétraméthyléthylène (Figure 7.33). L'adsorption de ces molécules induit l'émergence d'une bande, là encore, dans le domaine de nombre d'onde compris entre 1720 et 1690 cm^{-1}, aux environs de 1703 cm^{-1}. Comme dans le cas de l'adsorption de ces mêmes composés sur la zéolithe, cette bande peut être considérée comme caractéristique de l'adsorbant, une conséquence de la présence des molécules sur la surface externe.

FIGURE 7.33 – *Evolution de la bande de vibration émergente au cours de l'adsorption (a) du tétraméthyléthylène et (b) du tétrachloroéthylène sur l'Aérosil 200 en fonction de la pression, à 298 K. Les chiffres en italique représentent la pression (hPa) sous laquelle le spectre a été enregistré.*

Par identification avec les données spectroscopiques acquises dans le cas de l'adsorption du tétraméthyléthylène et du tétrachloroéthylène, et par extrapolation avec celles de

l'éthylène et du trichloroéthylène sur la zéolithe ZSM-5(500), l'épaulement localisé aux environs de 1703 cm^{-1} peut être considéré comme la signature d'une vibration de la surface externe de la zéolithe. Les contributions observées à 1718, 1714 et 1708 cm^{-1} sont par conséquent attribuées à des bandes de vibration de la surface interne microporeuse de la zéolithe. Sur la base de ces considérations, le profil de la bande émergente a été analysé en fonction de la charge, au regard du mécanisme d'adsorption du tétrachloroéthylène, élaboré par Floquet *et al.* [33]. Sachant que les quatre premières molécules s'adsorbent préférentiellement aux intersections des canaux droits et sinusoïdaux, la composante à 1718 cm^{-1} qui est la plus intense dans ce domaine de remplissage, peut-être considérée comme l'empreinte des molécules adsorbées aux intersections des canaux droits et sinusoïdaux. Il est remarquable d'observer que le profil de cette bande émergente à 4 moléc.maille^{-1} est une réplique parfaite de celui observé pour l'adsorption du p-xylène [2] au même remplissage (Figure 7.34). Dans ce dernier cas, considérer la contribution à 1718 cm^{-1} comme représentative des molécules adsorbées aux intersections des canaux droits et sinusoïdaux, est en adéquation avec le mécanisme décrit dans la littérature à ce sujet [33].

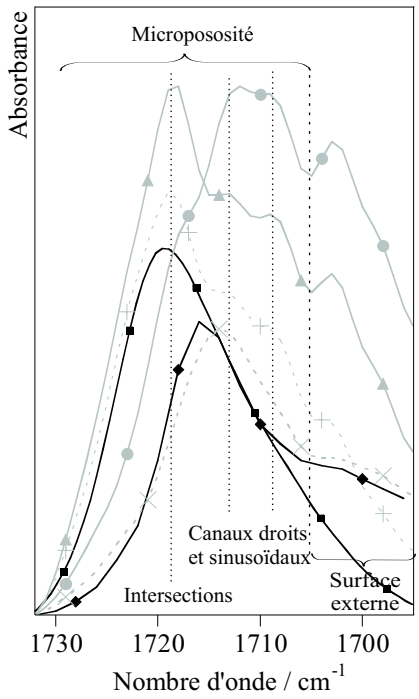

FIGURE 7.34 – *Evolution de la bande émergente localisée aux environs de 1715 cm^{-1} en fonction de la nature de l'espèce adsorbée à une charge donnée dans le cas de l'adsorption (♦) de l'éthylène (à 5,5 moléc.maille^{-1}), (■) du tétraméthyléthylène (à 6 moléc.maille^{-1}), (●) du trichloroéthylène (à 7,6 moléc.maille^{-1}), (▲) du tétrachloroéthylène (à 3,8 moléc.maille^{-1}) et à titre de comparaison (×) du dichlorométhane (à 10,8 moléc.maille^{-1}) et (+) du p-xylène (à 4 moléc.maille^{-1}) sur la zéolithe ZSM-5 (500), à 298 K.*

En conséquence, les deux dernières composantes de la bande émergente localisées à

1714 et 1708 cm^{-1} sont considérées comme les empreintes des molécules adsorbées dans les canaux droits et sinusoïdaux, sans qu'il soit possible dans l'état actuel des connaissances de pouvoir les identifier.

Fort de cet enseignement, l'évolution du profil de la bande émergente relative à l'adsorption du tétraméthyléthylène sur la zéolithe laisse supposer que les quatre premières molécules, comme celles du tétrachloroéthylène et du p-xylène, s'adsorbent préférentiellement aux intersections des canaux droits et sinusoïdaux (Figures 7.31.b et 7.34). L'adsorption de une, voire deux molécules supplémentaires, s'effectuerait sur les espaces laissés vacants, suite à la délocalisation des quatre molécules préadsorbées, vers l'entrée des canaux sinusoïdaux. Le fait que le profil de la bande émergente soit dans ce cas lisse et asymétrique dans le domaine de nombre d'onde supposé caractéristique des molécules adsorbées dans les canaux droits, les canaux sinusoïdaux et la surface externe, témoigne que les molécules sont confinées dans la microporosité et peu présentes sur la surface externe de la zéolithe.

En ce qui concerne l'adsorption du trichloroéthylène, Floquet *et al.* [33] ont montré que les molécules s'adsorbaient indifféremment sur les trois types de site, tout au long du processus d'adsorption. En effet, la bande émergente ne fait pas apparaître, jusqu'à un remplissage élevé de plus de 8 moléc.maille^{-1}, de contribution prédominante des molécules adsorbées sur un site par rapport à un autre (Figure 7.31.c). L'allure du profil de la bande au remplissage de 7,6 moléc.maille^{-1} en donne une bonne illustration (Figure 7.34). Par ailleurs, il convient de préciser, qu'à la différence du tétrachloroéthylène, la contribution des molécules de trichloroéthylène adsorbées sur la surface externe de la zéolithe est du même ordre de grandeur que celle des molécules adsorbées sur les trois sites de la microporosité, et ceci jusqu'à un remplissage de 7,6 moléc.maille^{-1}. Ce phénomène peut résulter de l'interaction (adsorption) des molécules de trichloroéthylène polaires sur les groupements hydroxyle résiduels de surface.

Pour ce qui est de l'éthylène, la bande émergente évolue peu en terme d'allure et de position au cours du processus d'adsorption (Figure 7.31.a). Il en est de même pour la bande émergente relative à l'adsorption du dichlorométhane [2] (Figure 7.34). Bien que les molécules d'éthylène, de dichlorométhane et de trichloroéthylène, sondent la totalité de la microporosité de la zéolithe (Tableau 6.3), la bande émergente relative à l'adsorption de l'éthylène ou du dichlorométhane ne met pas en évidence de site privilégié d'adsorption. La différence de taille entre les molécules en est à l'origine, les molécules de trichloroéthylène étant beaucoup plus contraintes que celles de l'éthylène ou du dichlorométhane dans les micropores de la zéolithe.

Une autre conséquence de l'effet de la taille des molécules est d'observer une bande émergente plus étroite pour les molécules adsorbées de plus petite taille, en l'occurrence l'éthylène et le dichlorométhane, ce qui permet de révéler la contribution de la surface externe.

Références bibliographiques

[1] S. Maure. *Analyse par spectroscopie infrarouge de l'adsorption de solvants halogénés gazeux sur des zéolithes de type ZSM-5. Cas du tétrachloroéthylène et du trichloroéthylène.* Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, 2000.

[2] O. Bertrand, G. Weber, S. Maure, V. Bernardet, J. P. Bellat, et C. Paulin. *Spectroscopic signatures of VOC physisorption on microporous solids. Application for trichloroethylene and tetrachloroethylene adsorption on MFI zeolites.* J. Phys. Chem. B, **106**, 13312, (2005).

[3] G. Herzberg. *Molecular spectra and molecular structure : II. Infrared and raman spectra of polyatomic molecules.* Kierger publishing compagny, Malabar (Floride), 1988.

[4] V. Bernardet, A. Decrette, J. M. Simon, O. Bertrand, G. Weber, et J. P. Bellat. *Experimental and Simulated Infrared Spectroscopic Studies of the Interaction of Ethylene on a MFI Zeolite.* Mol. Phys., **102**, 1859, (2004).

[5] V. Bernardet, A. Decrette, J. M. Simon, O. Bertrand, G. Weber, et J. P. Bellat. *Infrared spectroscopic studies of ethylene adsorption on silicalite : experiments and.* Adsorption, **11**, 383, (2005).

[6] D. Dumont et D. Bougeard. *Molecular-dynamical calculations of the vibrational spectra of hydrocarbons adsorbed in silicalite.* Spectrochim. Acta, Part A, **51**, 1671, (1995).

[7] L. M. Sverdlov, M. A. Kovner, et E. P. Krainov. *Vibrational spectra of polyatomic molecules.* Willey, New York, 1974.

[8] *Spectral database for organic compounds, http ://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/menu-e.html.*

[9] V. Bernardet, A. Decrette, J. M. Simon, O. Bertrand, G. Weber, et J. P. Bellat. *Gravimetric and FTIR study of interaction of tetramethylethylene on a MFI zeolite.* Stud. Surf. Sci. Cat., **158B**, (2005).

[10] H. J. Bernstein. *The infrared spectra of trichloroethylene ($CHCl{=}CCl_2$ and $CDCl{=}CCl_2$) and asymmetrical tetrachloroethane (CH_2Cl-CCl_3 and CD_2Cl-CCl_3) from 2.5 μ to 25 μ.* Can. J. Res. B, **2**, 132, (1950).

[11] G. Allen et J. Bernstein. *The raman spectra of trichloroethylene : C_2HCl_3 and C_2DCl_3.* Can. J. Chem, **32**, 1044, (1954).

[12] T. Y. Wu. *Vibrational spectra and structure of polyatomic molecules.* Edwards Brothers, Inc. : Ann Arbor, MI, 1946.

[13] J. Duchesne. *Interprétation des bandes harmoniques et des bandes de combinaison du spectre infrarouge de la molécule de tétrachloroéthylène.* Physica, **8**, 144, (1941).

[14] D. E. Mann, N. Acquista, et E. K. Plyler. *Vibrational spectra of tetrafluoroethylene and tetrachloroethylene.* J. Res. Natl. Bur. Stand., **52**, 67, (1954).

[15] H. J. Bernstein. *The vibrational spectrum of tetrachloroethylene.* J. Chem. Phys., **18**, 478, (1950).

[16] G. Hertzberg. *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules.* Van Nostrand, New York, 1945.

[17] G. Wengui, L. Juan, L. Hongyuan, Y. Muliang, et H. Jiehan. *IR study of framework vibrations and surface properties of high silica zeolites.* Zeolites, **5**, 279, (1985).

[18] G. Coudurier, C. Naccache, et J. C. Vedrine. *Uses of I.R. spectroscopy in identifying ZSM zeolite structure.* J. Chem. Soc., Chem. Commun., page 1413, (1982).

[19] G. Müller, T. Narbeshuber, G. Mirth, et J. A. Lercher. *Infrared microscopic study of sorption and diffusion of toluene in ZSM-5.* J. Phys. Chem., **98**, 7436, (1994).

[20] A. Zecchina, S. Bordiga, G. Spoto, L. Marchese, G. Petrini, G. Leofanti, et M. Padovan. *Silicalite characterization. 2. IR spectroscopy of the interaction of carbon monoxide with internal and external hydroxyl groups.* J. Phys. Chem., **96**, 4991, (1992).

[21] V. G. Litochenkov I. P. Lisovskii, V. B. Lozinskii, S. I. Frolov, H. Flietner, W. Fussel, et E. G. Schmidt. *IR study of short-range and local order in SiO_2 and SiO_x films.* J. Non-Cryst. Solids, **187**, 91, (1995).

[22] I. P. Lisovskii, V. G. Litochenko, V. B. Lozinskii, S. I. Frolov, H. Flietner, W. Fussel, et E. G. Shhmidt. *IR study of short-range and local order in SiO_2 and SiO_x films.* J. Non-Cryst Solids, **187**, 91, (1995).

[23] F. Bouvier. *Isothermes à sous-marche. Cas de l'adsorption du trichloroéthène et du tétrachloroéthène sur une zéolithe de topologie MFI à 25 $^\circ$C.* Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, 1998.

[24] A. Zecchina, S. Bordiga, G. Spoto, L. Marchese, G. Petrini, G. Leofanti, et M. Padovan. *Silicalite characterization. 1. Structure, adsorptive capacity, and IR spectroscopy of the framework and hydroxyl modes.* J. Phys. Chem., **96**, 4985, (1992).

[25] E. M. Flanigen, H. Khatami, et H. A. Szymanski. *Infrared structural studies of zeolite frameworks.* J, Adv. Chem. Ser., **101**, 201, (1971).

[26] E. M. Flanigen. *Structural analysis by infrared spectroscopy.* Zeolite Chemistry and Catalysis. Advances in Chemistry Series, New York, page 80, (1974).

[27] J. B. Nicholas, J. Mertz, F. R. Trouw, L. E Iton, et A. J. Hopfinger. *soumis à publication.*

[28] A. Miecznikowski et J. Hanuza. *Infrared and raman studies of ZSM-5 and silicalite-1 at room, liquid nitrogen and helium temperatures.* Zeolites, **7**, 249, (1987).

[29] K. S. Smirnov et D. Bougeard. *Computer modeling of the infrared spectra of zeolite catalysts.* Catal. Today, **70**, 243, (2001).

[30] K. S. Smirnov et B. van de Graaf. *On the origin of the band at 960 cm^{-1} in the vibrational spectra of Ti-substituted zeolites.* Microporous Mater., **7**, 13, (1996).

[31] V. A. Ermoshin, K. S. Smirnov, et D. Bougeard. *Ab initio generalized valence force field for zeolite modelling. 1. Siliceous zeolites.* Chem. Phys., **202**, 53, (1996).

[32] J. B. Nicholas, A. J. Hopfinger, F. R. Trouw, et L. E Iton. *Molecular modeling of zeolite structure. 2. Structure and dynamics of silica sodalite and silicate force field.* J. Am. Chem. Soc., **113**, 4792, (1991).

[33] N. Floquet, J. P. Coulomb, G. Weber, O. Bertrand, et J. P. Bellat. *Structural Signatures of Type IV Isotherm Steps : Sorption of Trichloroethene, Tetrachloroethene, and Benzene in Silicalite-I.* J. Phys. Chem. B, **107**, 685, (2003).

[34] T. Ikegami, H. Yanagishita, D. Kitamoto, H. Negishi, K. Haraya, et T. Sano. *Concentration of fermented ethanol by pervaporation using silicalite membranes coated with silicone rubber.* Desalumination, **149**, 49, (2002).

Conclusion générale et perspectives

L'étude fondamentale de l'interaction de l'éthylène et du tétraméthyléthylène sur une zéolithe ZSM-5 silicique a été abordée dans ce mémoire en vue de mieux comprendre l'origine des isothermes à sous-marche observées dans le cas de l'adsorption de molécules présentant un diamètre moléculaire de l'ordre de grandeur de l'ouverture des pores de l'adsorbant. Les espèces adsorbables ont été choisies pour leur taille et leur symétrie, deux critères qui apparaissaient comme déterminants au regard des travaux antérieurs réalisés depuis une dizaine d'années au Laboratoire, sur cette thématique [1–3].

Le processus d'adsorption a été analysé tant du point de vue macroscopique que microscopique. Les grandeurs thermodynamiques à l'équilibre que sont la quantité de matière adsorbée, l'enthalpie et l'entropie isostériques ainsi que l'entropie molaire de la phase adsorbée, ont été obtenues expérimentalement par thermogravimétrie, à partir du tracé d'un réseau d'isothermes et d'isobares d'adsorption/désorption. Ces grandeurs donnent un éclairage macroscopique sur l'évolution du système dans des conditions de température et de pression imposées, mais ne permettent en aucun cas d'accéder à des informations à l'échelle moléculaire, essentielles pour la compréhension du processus d'adsorption. A l'instar d'autres techniques d'analyse microscopique, la spectroscopie infrarouge *in situ* a été choisie afin de mettre en évidence les modifications que subissent l'adsorbant et la phase adsorbée au cours du processus d'adsorption. Les signatures spectroscopiques correspondantes ont été analysées en termes de forme, de position et d'aire, au même titre que celles obtenues par les différents précurseurs de ce travail, dans le cas de l'adsorption d'autres molécules sondes, en particulier le trichloroéthylène et le tétrachloroéthylène. Le défi à relever était tout d'abord, de montrer la performance et la pertinence de l'outil puis, de rechercher dans quelle mesure la technique pouvait fournir des informations sur le mécanisme d'adsorption. Les données expérimentales thermodynamiques et spectroscopiques ont par ailleurs été confrontées aux premières données acquises par simulation de la dynamique moléculaire [4].

En ce qui concerne l'approche macroscopique des phénomènes d'adsorption, les données thermodynamiques acquises dans ce travail renforcent les arguments avancés dans les travaux antérieurs.

Les isothermes d'adsorption/désorption de l'éthylène sont réversibles et présentent comme dans le cas du trichloroéthylène, une allure de type I, communément observée pour les échantillons microporeux. Les molécules sondent la totalité de la porosité. Le modèle de Langmuir rend compte, avec un très bon accord, des données d'adsorption, ce qui laisse supposer en accord avec la simulation par la dynamique moléculaire, que les molécules s'adsorbent sans site préférentiel d'adsorption. Les courbes de variation d'enthalpie isostérique correspondantes, ne manifestent aucun "accident" au cours du remplissage des micropores. Dans le cas de l'adsorption de l'éthylène, l'enthalpie d'adsorption change peu avec la charge, ce qui témoigne d'une adsorption homogène du point de vue énergétique, avec des interactions entre les molécules adsorbées négligeables. Un tel résultat n'est pas surprenant dans la mesure où l'éthylène est une sonde non polaire et de petite taille par rapport à l'ouverture des pores. A titre de comparaison, la chaleur d'adsorption du trichloroéthylène croît avec le remplissage, une conséquence de l'augmentation des interactions entre les molécules adsorbées qui, à la différence des molécules d'éthylène, sont des molécules polaires et de taille équivalente à celle de l'ouverture des micropores. Les courbes de variation d'entropie isostérique, de même que celles de l'entropie molaire de la phase adsorbée, sont d'allure identique pour l'éthylène et le trichloroéthylène. Elles témoignent, par leur décroissance continue avec la charge, d'une diminution des degrés de liberté des molécules, suite à leur accumulation progressive dans la microporosité de la zéolithe.

En revanche, les isothermes d'adsorption/désorption (et les isobares) du tétraméthyléthylène manifestent une allure différente de celles observées avec l'éthylène. Sans présenter de sous-marche bien définie à 4 moléc.maille^{-1}, comme dans le cas de l'adsorption du tétrachloroéthylène, elles sont caractérisées par un point d'inflexion à ce même remplissage. Une telle signature permet d'attribuer à la molécule de tétraméthyléthylène, un comportement intermédiaire entre celui de l'éthylène et du tétrachloroéthylène, comportement qui ne peut-être corrélé qu'à un effet de taille puisque toutes les molécules sont de même symétrie et non polaires. Le comportement du tétraméthyléthylène se rapproche toutefois de celui du tétrachloroéthylène dans la mesure où ces deux molécules ne sondent pas la totalité de la microporosité de la zéolithe. Cette singularité de comportement entre les deux dérivés tétrasubstitués de l'éthylène transparaît également dans l'allure des courbes de variation de chaleur et d'entropie isostériques d'adsorption, ainsi que dans celle des courbes de variation de l'entropie molaire de la phase adsorbée. En effet, l'enthalpie isostérique d'adsorption du tétrachloroéthylène et du tétraméthyléthylène présente un saut énergétique de l'ordre de 15 kJ.mol^{-1} au remplissage de l'ordre de 4 moléc.maille^{-1}, au-delà duquel elle reste *quasiment* constante dans tout le domaine de coexistence de la sous-marche ou du point d'inflexion. Il en est de même pour la variation d'entropie isostérique, et $afortiori$ pour celle de l'entropie molaire de la phase adsorbée, où une diminution marquée de ces grandeurs thermodynamiques suivie d'une invariance, est observée à partir du "remplissage critique" de 4 moléc.maille^{-1}. Ces signatures particulières peuvent trouver leur origine dans un réarrangement des molécules adsorbées, d'un

type de site d'adsorption vers un autre site plus énergétique, mais non accessible avant le "remplissage critique".

Cette étude macroscopique montre clairement que la prise en considération, uniquement de la symétrie de la molécule pour expliquer l'origine des sous marches dans les isothermes d'adsorption n'est pas suffisante, dans la mesure où des molécules de même symétrie (cas du tétrachloroéthylène, de l'éthylène et du tétraméthyléthylène) peuvent donner des signatures thermodynamiques différentes. Par ailleurs, l'importance de la taille de la molécule par rapport à l'ouverture des canaux, apparaît comme déterminante dans la réponse du couple adsorbant/adsorbat puisque plus ce rapport se rapproche de l'unité plus la sous marche est marquée dans l'isotherme d'adsorption.

Pour ce qui est de l'approche microscopique des systèmes étudiés, la spectroscopie infrarouge *in situ* a été utilisée de façon innovante pour mettre en évidence les modifications que subit la zéolithe au cours du processus d'adsorption et fournir des éléments d'information sur l'état de la phase adsorbée dans les micropores. Bien qu'il ne soit pas possible dans l'état actuel de nos connaissances, d'expliquer les raisons de ces modifications spectrales engendrées par la présence des molécules adsorbées, le suivi de l'évolution des bandes vibrationnelles avec l'éclairage des données structurales acquises par ailleurs, fournit des informations essentielles quant à la compréhension du phénomène d'adsorption. Toutes les bandes de vibration susceptibles d'être analysées sans ambiguïté, tout au long du processus d'adsorption ont été prises en compte dans ce travail. Quatre bandes d'absorption de la zéolithe, deux bandes complexes et deux bandes harmoniques, deux bandes de l'éthylène (ν_{11}, ν_{12}), deux bandes du tétraméthyléthylène ($\nu_{34,37,44}$, $\nu_{38,45}$), quatre bandes du trichloroéthylène (ν_1, ν_2, ν_4, ν_5), deux bandes du tétrachloroéthylène (ν_9, $\nu_2+\nu_9$) et une bande additionnelle qui apparaît à une même valeur du nombre d'onde quelle que soit la nature de la phase adsorbée, ont été analysées en termes de forme, de position et d'aire en fonction de la charge.

L'analyse des bandes de la phase adsorbée qui émergent du spectre de la zéolithe au cours du phénomène d'adsorption, montre tout d'abord que la loi de Beer-Lambert n'est pas toujours vérifiée dans tout le domaine de remplissage de la zéolithe, contrairement à ce qui pourrait être attendu. En effet, si l'aire des bandes de vibration est bien proportionnelle à la quantité de matière adsorbée dans le cas de l'adsorption de l'éthylène et du trichloroéthylène, molécules dont la signature est une isotherme de type I, en revanche, il n'en est pas de même en ce qui concerne l'adsorption du tétraméthyléthylène et du tétrachloroéthylène, molécules dont la signature est une isotherme respectivement à point d'inflexion et à sous-marche. Pour ces deux dérivés tétrasubstitués, la relation de proportionnalité n'est vérifiée que pour l'adsorption des quatre premières molécules, domaine de remplissage précédant la sous-marche ou le point d'inflexion. Au "remplissage critique" et dans tout le domaine de coexistence de la sous-marche ou du point d'inflexion, l'aire des bandes reste à une valeur constante. Tout se passe dans ce cas, comme si les molécules supplémentaires adsorbées n'étaient plus détectées par le spectromètre. L'hy-

pothèse de la formation de dimères a alors été avancée pour rendre compte d'une telle particularité. L'analyse de l'évolution de la position des bandes de la phase adsorbée, fournit par ailleurs des indications sur l'état de la phase adsorbée qui ne doit pas être considérée comme une phase au sens thermodynamique du terme (phase gazeuse, liquide ou solide). En effet certaines liaisons de la molécule adsorbée peuvent vibrer à des fréquences proches de celles de la molécule dans un état donné alors que dans le même temps, d'autres liaisons vibrent à des fréquences proches de celles de la molécule dans un autre état. A titre d'illustration sera rappelé ici le cas du trichloroéthylène adsorbé, pour lequel la liaison ν_1 (ν_{CH}) vibre à une fréquence proche de celle du gaz alors que les liaisons ν_2 (ν_{CC}), ν_4 (ν_{CCl}) et ν_5 (ν_{CCl}) vibrent à une fréquence proche de celles du liquide ou du solide.

L'analyse de l'évolution des bandes de la zéolithe permet de mettre en évidence, là encore, des comportements distincts entre les différentes molécules sondes considérées et des particularités dans l'échelle des remplissages, en particulier à 4 moléc.maille^{-1}, dans le cas de l'adsorption du tétrachloroéthylène. D'une manière générale, les bandes de vibration de la zéolithe ont tendance à être plus affectées par la présence des molécules de tétrachloroéthylène, de trichloroéthylène et de tétraméthyléthylène, de plus grande taille, qu'elles ne le sont par des molécules d'éthylène, de plus petite taille.

Le résultat le plus innovant de cette étude spectroscopique concerne la mise en évidence d'une bande émergente, induite par la présence de molécules adsorbées dans la zéolithe. Cette bande qui apparaît toujours dans le même domaine de nombre d'onde, aux environs de 1715 cm^{-1}, quelle que soit la nature de l'espèce adsorbée, est caractéristique de l'adsorbant. Par son allure qui dépend de la taille de la molécule adsorbée, elle peut être considérée par ailleurs comme une empreinte du processus d'adsorption. En effet, dans le cas de l'adsorption des molécules de plus petite taille telles que l'éthylène et le dichlorométhane, la bande émergente est constituée d'une bande principale, symétrique et étroite, et d'un pied de bande localisés respectivement à 1715 et 1703 cm^{-1}. En revanche, dans le cas de l'adsorption des molécules de trichloroéthylène, de tétrachloroéthylène et de p-xylène, de taille équivalente à l'ouverture des pores, la bande émergente est constituée d'un multiplet dont les composantes sont localisées à 1718, 1714, 1708 et 1703 cm^{-1}. Dans le cas de l'adsorption du tétraméthyléthylène, molécule de taille intermédiaire, la bande émergente conserve le profil d'une bande simple mais sa largeur à mi hauteur est de l'ordre de grandeur de celle d'une bande multiple. L'aire de la bande augmente de façon continue dans tout de domaine de remplissage de la zéolithe dans le cas des molécules dont la signature est une isotherme d'adsorption de type I (éthylène et trichloroéthylène). En revanche, dans le cas des molécules dont la signature est une isotherme à point d'inflexion ou à sous-marche (tétraméthyléthylène ou tétrachloroéthylène), l'aire de la bande augmente d'abord continûment jusqu'au remplissage critique (4 moléc.maille^{-1}) puis reste constante dans le domaine de coexistance de la sous-marche ou du point d'inflexion avant d'évoluer à nouveau au remplissage plus élevé. L'analyse de l'évolution de cette bande en fonction de la charge et de la nature de la phase adsorbée sur la zéolithe et comparative-

ment sur une silice non poreuse a permis d'attribuer l'épaulement localisé à 1703 cm^{-1} à une bande de vibration de la surface externe et les autres contributions à 1718, 1714 et 1708 cm^{-1} à des bandes de vibration de la surface interne (microporosité). Les connaissances acquises par ailleurs par diffraction des neutrons [5, 6] sur le mécanisme d'adsorption du tétrachloroéthylène et du trichloroéthylène sur la zéolithe, suggèrent que la composante de la bande multiple localisée à 1718 cm^{-1} est représentative de l'adsorption des molécules aux intersections des canaux droits et sinusoïdaux et que les contributions à 1714 et 1708 cm^{-1} sont les empreintes des molécules adsorbées dans les canaux droits et sinusoïdaux.

A partir de ces données macroscopiques et microscopiques, deux mécanismes d'adsorption différents de l'éthylène et du tétraméthyléthylène peuvent être envisagés. La Figure 7.35 schématise la position des molécules de l'éthylène et de son dérivé sur la zéolithe ZSM-5 (500). *Dans le cas de l'éthylène*, les molécules sondent toute la microporosité et

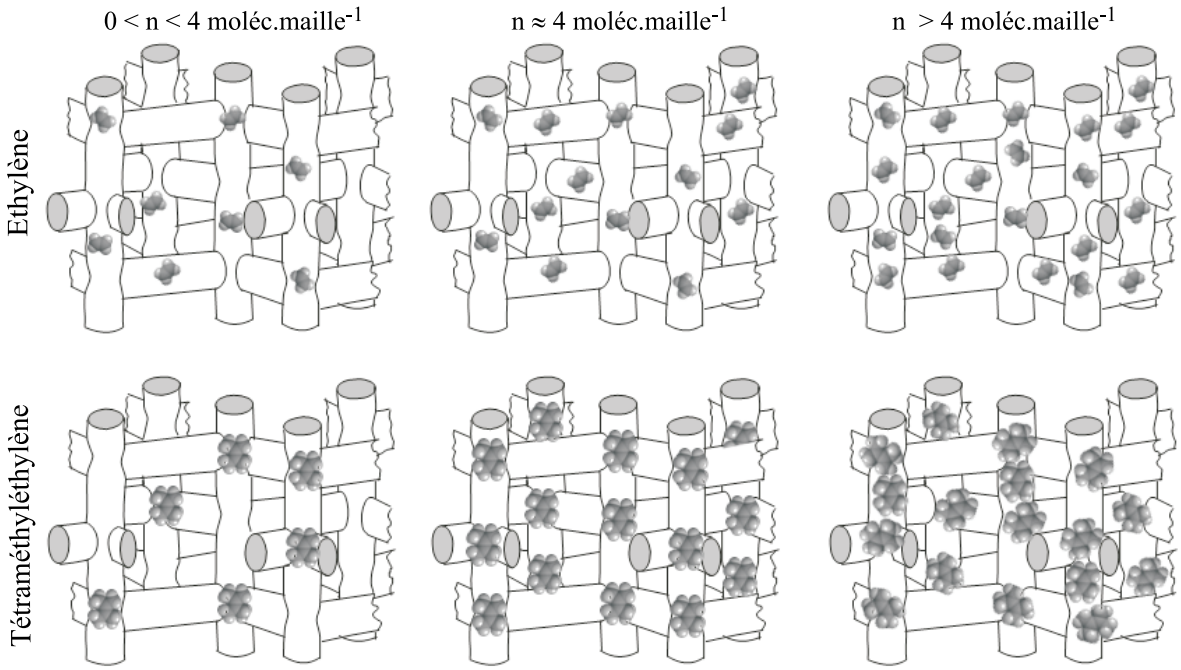

FIGURE 7.35 – *Schéma des positions des molécules de l'éthylène et du tétraméthyléthylène au cours de leur adsorption sur la zéolithe ZSM-5 (500).*

s'adsorbent indifféremment sur les trois types de site d'adsorption de la zéolithe au cours du processus d'adsorption (Figure 7.35). Ce processus est en accord avec celui proposé par Pascual *et al.* [7]. *Dans le cas du tétraméthyléthylène*, le mécanisme d'adsorption envisagé est comparable à celui du tétrachloroéthylène [6] : les premières molécules s'adsorbent préférentiellement dans les intersections des canaux droits et sinusoïdaux jusqu'à 4 moléc.$maille^{-1}$ (Figure 7.35). A ce remplissage, les molécules adsorbées aux intersections des canaux migrent en partie sous l'effet des interactions adsorbat/adsorbat vers les canaux sinusoïdaux. Compte tenu de la taille et de la flexibilité "partielle" de la molécule, celles-ci

subissent une réorientation à l'entrée des canaux sinusoïdaux sans pouvoir y accéder totalement. Un tel réarrangement moléculaire autorise alors l'accès au plus à deux molécules supplémentaires par maille localisées dans les espaces laissés vacants (Figure 7.35).

Par rapport à la problématique initiale, les travaux reportés dans ce mémoire ont éclairé certaines interrogations et ont soulevé de nouvelles questions.

Dans un premier temps, des expériences supplémentaires relatives à l'adsorption du tétraméthyléthylène par les zéolithes de topologie MFI devront être mises en œuvre.

Tout d'abord les études par *diffraction des neutrons* et *diffraction des rayons X* devront être réalisées afin de vérifier la validité du mécanisme proposé et de caractériser les changements de structure et de symétrie susceptibles d'être subis par l'adsorbant au cours du processus d'adsorption. Il serait en effet intéressant de vérifier que les remplissages à 4,5 et 5,5 moléc.maille^{-1} mis en évidence dans les approches macroscopiques et microscopiques de ce travail correspondent aux changements de structure et/ou de symétrie de l'adsorbant. Cet apport expérimental devra ensuite être confronté aux données obtenues par simulation de la dynamique moléculaire.

Dans un second temps, d'autres molécules pertinentes pourront être testées en particulier pour confirmer l'existence de la bande émergente à 1715 cm^{-1}. Le choix pourra se reporter sur des molécules de taille aussi proche que possible de l'ouverture des pores, telle que le tétrachlorométhane ou le 2-méthylpropane, sur la même zéolithe ZSM-5 (500) et comparativement sur une silice non poreuse.

Dans un dernier temps, un accent devra être porté sur la compréhension des bandes de vibration sous l'effet du processus d'adsorption. Des recherches effectuées en collaboration avec le Laboratoire de Physique de l'Université de Bourgogne devraient aller dans ce sens grâce à des études théoriques en cours de développement sur des spectres de molécules gazeuses soumises à un champ électrique et/ou confinées dans les pores.

Références bibliographiques

[1] F. Bouvier. *Isothermes à sous-marche. Cas de l'adsorption du trichloroéthène et du tétrachloroéthène sur une zéolithe de topologie MFI à 25 ° C.* Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, 1998.

[2] V. François. *Caractérisation physico-chimique des solides poreux modèles de type zéolithe MFI et silice mésoporeuse MCM-41. Approche thermodynamique et structurale du processus d'adsorption vis-à-vis des chlorures éthyléniques.* Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, 2001.

[3] S. Maure. *Analyse par spectroscopie infrarouge de l'adsorption de solvants halogénés gazeux sur des zéolithes de type ZSM-5. Cas du tétrachloroéthylène et du trichloroéthylène.* Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, 2000.

[4] A. Decrette. *Etude par simulation numérique de la dynamique moléculaire de l'adsorption de l'éthylène et du n-butane dans la silicalite-1. Modélisation des spectres d'absorption infrarouge et de la cinétique d'adsorption.* Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, 2004.

[5] N. Floquet, J. P. Coulomb, G. Weber, O. Bertrand, et J. P. Bellat. *Structural study of benzene, tetrachloroethene and trichloroethene sorbed phases.* Proceedings from the 13^{th} International Zeolite Conference, Montpellier, 2001.

[6] N. Floquet, J. P. Coulomb, G. Weber, O. Bertrand, et J. P. Bellat. *Structural Signatures of Type IV Isotherm Steps : Sorption of Trichloroethene, Tetrachloroethene, and Benzene in Silicalite-I.* J. Phys. Chem. B, **107**, 685, (2003).

[7] P. Pascual, P. Ungerer, B. Tavitian, et A. boutin. *Development of a transferable guest-host force field for adsorption of hydrocarbons in zeolite. II. Prediction of alkenes adsorption and alkane/alkene selectivity in silicalite.* J. Phys. Chem. B, **108**, 393, (2004).

Quatrième partie

Annexes

Annexe A

Classification des interactions moléculaires

Le Tableau A.1 présente la classification des interactions moléculaires en fonction de la nature du couple adsorbant/adsorbat proposée par Kiselev [1] en 1965.

TABLEAU A.1 – *Classification des interactions moléculaires selon Kiselev [1] en fonction de la nature du couple adsorbant/adsorbat (n.s. : interactions non-spécifiques, s. : interactions spécifiques).*

Espèce adsorbable		Adsorbant		
		I	II	III
		n'ayant aucun groupe fonctionnel ou ion	ayant des charges positives | négatives localement concentrées	
A	ayant une symétrie sphérique ou des liaisons σ	n.s.	n.s.	
B	ayant des électrons libres ou des liaisons π	n.s.	n.s.+s.	
C	ayant des charges positives localement concentrées	n.s.	n.s.+s.	
D	ayant des charges négatives et positives localement concentrées	n.s.	n.s.+s.	

Dans cette classification, les espèces adsorbables sont divisées en quatre familles

selon le caractère de la répartition électronique autour des atomes ou des molécules :

• Les ***molécules du groupe A*** ont une couche électronique externe de symétrie sphérique (gaz rares) ou des liaisons σ entre les différents atomes de carbone (cas des hydrocarbures saturés).

• Les ***molécules du groupe B*** sont caractérisées par une densité électronique concentrée autour de groupes d'atomes ou autour de liaisons particulières. Ce sont toutes des molécules qui possèdent une liaison π (azote, hydrocarbures non saturés, molécules aromatiques, ...) ou un doublet d'électrons libres (éthers ou cétones, ...).

• Les ***molécules du groupe C*** présentent une charge positive localisée sur un ou plusieurs atomes, l'excédent de charges négatives étant réparti sur les atomes voisins (composés organo-métalliques).

• Les ***molécules du groupe D*** possèdent des groupes d'atomes où la charge positive est concentrée sur l'un d'entre eux et la charge négative est située à la périphérie d'un autre groupe d'atomes (alcools, imines, ...).

Les adsorbants sont par ailleurs répertoriés en trois catégories basées sur des répartitions distinctes des charges dans le solide :

• Les ***adsorbants de type I*** ne comportent aucun groupe fonctionnel, ni des ions interchangeables à leur surface (noirs de carbone graphitisé).

• Les ***adsorbants de type II*** possèdent sur leur surface des charges positives locales dues à la présence de groupements hydroxyle (silice hydroxylée, zéolithes, MCM-41).

• Les ***adsorbants de type III*** ont des liaisons ou des groupes d'atomes sur lesquels sont répartis des densités électroniques, par exemple des groupements carbonyle, nitrile....

Au regard de cette classification, les interactions non-spécifiques sont présentes quelle que soit la nature du couple adsorbant/adsorbat. Des interactions spécifiques sont mises en jeu en plus, lorsque les molécules adsorbables appartiennent aux groupes B, C, D, les adsorbants étant du type II et III.

Références bibliographiques

[1] A. V. Kiselev. *Non-specific and specific interactions of molecules of different electronic structures with solid surfaces.* Disc. Far. Soc. Intermoleculaire Forces, **40**, 205, (1965).

Annexe B

Modèles

Certains modèles tels que ceux de Henry, Langmuir, Fowler, sont utilisés pour déterminer les grandeurs thermodynamiques d'adsorption (enthalpie et entropie) caractéristiques du système adsorbant/adsorbat étudié. D'autres modèles tels que ceux de Brunauer, Emmett et Teller [1] , la méthode t de Lippens et de Boer [2] ou Dubinin-Radushkevich [3, 4], permettent de déterminer les grandeurs caractéristiques géométriques (surface spécifique, volume poreux, ...). Seuls les modèles utilisés dans ce travail sont présentés dans les paragraphes suivants.

Modèle de Langmuir et de Fowler

Présentation

Le modèle le plus couramment utilisé dans la littérature est celui de Langmuir [5]. Ce modèle est souvent appliqué au cas de l'adsorption d'hydrocarbures dans les zéolithes de topologie MFI. Les atouts de ce modèle sont sa simplicité et sa capacité à donner une bonne description des isothermes d'adsorption de type I. Le modèle de Langmuir à un site ou Langmuir simple s'applique dans le cas de l'adsorption monocouche de molécules sur des sites de même énergie, sans interactions latérales entre les molécules adsorbées (Tableau B.2). Dans le cas de l'équilibre *adsorbat = gaz*, le modèle de Langmuir s'exprime de la façon suivante

$$n = n_l \frac{K_L^{-1}.p}{1 + K_L^{-1}.p} \qquad \text{(Equation B.1)}$$

n_l et p correspondent respectivement à la quantité adsorbée à saturation par l'adsorbant et à la pression du gaz. K_L est la constante de Langmuir exprimée en hPa.

Dans notre étude, les paramètres n_l et K_L du modèle de Langmuir ont été déterminés par ajustement des isothermes d'adsorption à l'aide d'un algorithme de corrélation numérique de type Levenberg-Marquart [6].

Le modèle de Fowler se rapproche de celui de Langmuir. Il s'applique néanmoins dans le cas de l'adsorption de molécules sur des sites de même énergie mais prend en compte des interactions entre les molécules adsorbées. Le moyen le plus simple, pour déterminer les caractéristiques de ce modèle, est de tracer sa transformée linéaire (Equation B.2 et Tableau B.2).

$$ln\frac{n}{p(n_l - n)} = ln\frac{1}{K_F} + \frac{z\omega}{kT}\frac{n}{n_l} \qquad \text{(Equation B.2)}$$

p, n et n_l sont respectivement la pression du gaz, la quantité de matière adsorbée à la pression p et la quantité de matière adsorbée à saturation. z, ω et k désignent respectivement le nombre de sites entourant chaque site d'adsorption, l'énergie d'interaction entre deux molécules adsorbées sur des sites voisins les plus proches et la constante de Boltzmann.

Détermination des grandeurs thermodynamiques

Les modèles de Langmuir et de Fowler permettent de déterminer la constante d'équilibre (K_T) et de calculer l'enthalpie et l'entropie d'adsorption. A la température T, la constante d'équilibre de la réaction adsorbat $\rightleftharpoons$ gaz est égale à (Tableau B.2) :

$$K_T = \frac{p/p^0}{a/a_0}$$

avec a_0 et p^0 l'activité et la pression standard ($a_0 = 1$ et $p^0 = 1013{,}25$ hPa), p la pression du gaz et a l'activité de la phase adsorbée .

L'activité de la phase adsorbée, a, peut être exprimée en fonction de la quantité de matière adsorbée n grâce à la relation :

$$a = \gamma\theta = \gamma\frac{n}{n_{max}}$$

avec γ, θ et n_{max} représentant respectivement le coefficient d'activité de la phase adsorbée, le taux de remplissage de la zéolithe et la quantité de matière adsorbée à saturation sous une pression de vapeur saturante p_0, à la température d'adsorption T.

Les grandeurs thermodynamiques d'adsorption caractéristiques du couple zéolithe/adsorbat dérivant de chaque modèle sont déterminées à partir de l'Equation B.3 et peuvent être comparées aux grandeurs isostériques.

$$\ln(K_T) = +\frac{\Delta_{ads}H}{RT} - \frac{\Delta_{ads}S}{R} \qquad \text{(Equation B.3)}$$

A partir de ces modèles, les valeurs de $\Delta_{ads}H$ et $\Delta_{ads}S$ sont supposées indépendantes de la température. Ces grandeurs sont définies selon les différents états de référence de chaque modèle thermodynamique d'adsorption. Le Tableau B.1 résume les notations et les hypothèses relatives à chaque modèle thermodynamique utilisé.

TABLEAU B.1 – *Notation des enthalpies et entropies d'adsorption et états de référence des différents modèles.*

Modèle	$\Delta_{ads}H$	$\Delta_{ads}S$	Etat de référence [7]
Langmuir	$\Delta_{ads}H_L^0$	$\Delta_{ads}S_L^0$	$\theta = 0,5$
			$p^0 = 1013,25$ hPa
Fowler	$\Delta_{ads}H_F^0$	$\Delta_{ads}S_F^0$	$\theta = 0,5$
			$p^0 = 1013,25$ hPa
Gandeurs isostériques	$\Delta_{ads}H_{iso}$	$\Delta_{ads}S_{iso}$	Gaz dans les conditions standard

La théorie de Polanyi-Dubinin

Le modèle de Polanyi-Dubinin [3, 4] permet entre autre, de déterminer le volume maximal des pores accessible à l'espèce adsorbable. La théorie du potentiel d'adsorption de Polanyi est fondée sur un critère purement thermodynamique et conduit à une courbe caractéristique $\epsilon = f(V)$ pour chaque couple adsorbant/adsorbat reliant le volume adsorbé V (à la température T et à la pression p) au potentiel d'adsorption ϵ.

Ce potentiel est défini comme l'affinité chimique de la transformation de l'espèce adsorbable de l'état liquide (à la pression de saturation p_0 et à la température T) à son état adsorbé (p, T).

$$\epsilon = RT.ln\left(\frac{p_0}{p}\right) \qquad \text{(Equation B.4)}$$

D'après Dubinin [8–10], le processus induit lors de la physisorption d'un gaz sur un solide microporeux est un remplissage en volume et non un recouvrement en surface par couches successives sur les parois des pores. Dubinin [8] et Radushkevich [11] ont considéré que le volume adsorbé V sous la pression p à la température T, est décrit par une fonction de Gauss du potentiel d'adsorption (cas d'une adsorption supposée homogène régie essentiellement par des interactions universelles de dispersion). Le volume V s'exprime alors de la façon suivante (Tableau B.2) :

$$V = V_0.exp(-K\epsilon_0^2) = V_0.exp\left(-K\left(\frac{\epsilon}{\beta}\right)^2\right) = V_0.exp\left(-\left(\frac{\epsilon}{E}\right)^2\right) \qquad \text{(Equation B.5)}$$

avec

V_0 : volume maximal des micropores accessible à l'espèce adsorbable,

β : coefficient d'affinité permettant le passage d'un gaz à un autre gaz sur le même adsorbant,

ϵ_0 : potentiel d'adsorption d'un gaz de référence pour lequel $\beta = 1$,

ϵ : potentiel d'adsorption d'un gaz adsorbable pour lequel $\epsilon/\epsilon_0 = \beta$,

K : constante caractéristique de la distribution des pores de l'adsorbant reliée à l'énergie d'adsorption E par la relation $E = \beta/\sqrt{K}$.

Cette relation peut également s'écrire sous la forme logarithmique suivante :

$$\log V = logV_o - D\left(T.log\left(\frac{p_0}{p}\right)\right)^2 \qquad \text{(Equation B.6)}$$

avec $D = 2,303(R/E)^2$, constante caractéristique du couple adsorbant/adsorbat.

Cette relation, désignée sous le nom d'équation de Dubinin-Radushkevich [8] (Equation DR ou transformée linéaire de l'équation caractéristique), s'applique uniquement à des systèmes présentant une distribution homogène des micropores. La représentation de $logV = f([T.log(p_0/p)]^2)$ conduit à une droite dont l'ordonnée à l'origine et la pente représentent respectivement le volume V_0 et le paramètre D.

L'équation DR est vérifiée dans le cas des charbons actifs et dans un large domaine de remplissage des micropores. Par contre, dans le cas des zéolithes, la linéarité de cette équation n'est vérifiée que pour des taux de remplissage relativement élevés ($\theta = V/V_o > 0,6$).

TABLEAU B.2 – *Modèles thermodynamiques d'adsorption [12].*

Modèle	Activité de la phase adsorbée	Constante d'équilibre *	Transformée linéaire des isothermes
Langmuir [5]			
Adsorption localisée	$a = \frac{\theta}{1-\theta}$	$K_T = \frac{p(1-\theta)}{p^0\theta}$	$\frac{np_0}{p} = \frac{p_0 n_l}{K_L} - \frac{p_0 n}{K_L}$
et homogène	$n_{max} = n_l$		
sans interactions	$\lim \gamma = 1$	$K_L = p^0 K_T$	$\frac{np_0}{p} = f(n)$
entre les molécules	$\theta \to 0$		
Fowler [13, 14]			
Adsorption localisée	$a = \frac{\theta}{1-\theta} exp\left(\frac{-z\omega}{kT}\theta\right)$	$K_T = \frac{p(1-\theta)}{p^0\theta} exp\left(\frac{z\omega}{kT}\theta\right)$	$ln\left(\frac{n}{p(n_l-n)}\right) = ln\frac{1}{K_F} + \frac{z\omega}{kT}\frac{n}{n_l}$
et homogène	$n_{max} = n_l$		
avec interactions	$\lim \gamma = 1$	$K_F = p^0 K_T$	$ln\frac{n}{p(n_l-n)} = f(n)$
entre les molécules	$\theta \to 0$		
Dubinin Radushkevich [3, 8]			
Adsorption dans	$a = \gamma\theta = \gamma\frac{n}{n_0}$	$K_T = \frac{pn}{p^0\gamma n_0}$	$log(V) = log(V_0) - D\left(Tlog\left(\frac{p_0}{p}\right)\right)^2$
les micropores	$n_{max} = n_0$		
	$\lim \gamma = 1$		$log(V) = f\left(Tlog\left(\frac{p_0}{p}\right)\right)^2$
	$\theta \to 1$		
* : relation valable pour l'équilibre *adsorbat = gaz*			

Références bibliographiques

[1] S. Brunauer, P. Emmett, et E. Teller. *Adsorption of gases in multimolecular layers.* J. Am. Chem. Soc., **60**, 309, (1938).

[2] B. C. Lippens et J. H. D. Boer. *Studies on pore systems in catalysts V. The t method.* J. Catal., **4**, 319, (1965).

[3] M. Polanyi. *Uber die adsorption vom stadpunkit des dritten wurmesatzes.* Verh. Dtsch. Plups. Ges., **16**, 1012, (1914).

[4] M. Polanyi. *Adsorption von gasen (dampfen) durch ein festes wichtfluchtiges adsorbens.* Verh. Dtsch. Phys. Ges., **18**, 55, (1916).

[5] I. Langmuir. *The adsorption of gases on plane surface of glass, mica and platinum.* J. Amer. Chem. Soc., **40**, 1361, (1918).

[6] W. H. Press, S. A. Teukolsky, et W. T. Vetterling. *Numerical recipes in C, the art of scientific computing.* Cambridge University Press, 1992.

[7] S. Ross et J. P. Olivier. *On physical adsorption.* Wiley-interscience, New york, 1964.

[8] M. M. Dubinin, E. D. Zaverina, et L. V. Radushkevich. Zh. Fiz. Khim, **21**, 1351, (1947).

[9] B. P. Bering, M. M. Dubinin, et V. V. Serpinsky. *Theory of volume filling for vapor adsorption.* J. of Colloid and Interface Sci., **21**, 1351, (1966).

[10] B. P. Bering, M. M. Dubinin, et V. V. Serpinsky. *On thermodynamics of adsorption in micropores.* J. of Colloid and Interface Sci., **38**, 185, (1972).

[11] L. V. Radushkevich. *Sorbtsiya i structura aktivnykh uglei.* Zh. Phys. Khim., **23**, 1410, (1949).

[12] J. P. Bellat et M. H. Simonot-Grange. *Adsorption of gaseous p-xylene and m-xylene on NaY, KY, and BaY zeolites. Part 2 : Modeling. Enthalpies and entropies of adsorption.* Zeolites, **15**, 219, (1995).

[13] R. H. Fowler. *A Statistical Derivation of Langmuir's Adsorption Isotherm.* Proc. Camb. Phil. Soc., **31**, 260, (1935).

[14] R. H. Fowler. Proc. Camb. Phil. Soc., **32**, 1936, (144).

Annexe C

Caractéristiques d'un spectre infrarouge

Le spectre infrarouge fournit des informations sur la nature des vibrations des atomes, voire des molécules. Une fois le spectre interprété, il peut renseigner sur la géométrie des molécules, les distances internucléaires, les forces interatomiques... Pour décrire un spectre infrarouge, quatre caractéristiques majeures doivent être exploitées :

• L'*allure* générale des bandes d'absorption, qui dépend de la nature et de l'état du composé étudié,

• Le *nombre* de bandes d'absorption, lié à la géométrie de la molécule est soumis à certaines règles de sélection,

• La *position* des bandes d'absorption, qui dépend de la différence d'électronégativité des atomes et de leurs masses,

• Et l'*intensité* des bandes d'absorption, qui dépend du moment dipolaire.

Allure générale

En théorie, la transition entre deux états énergétiques doit se traduire par l'apparition d'une raie caractéristique de l'absorption d'un *quantum* d'une énergie donnée. Expérimentalement, ce n'est généralement pas le cas, les spectres étant composés principalement de bandes et non de raies. Cependant, dans le cas de spectres de rotation pure (cas des composés gazeux), la structure des bandes est relativement fine et le terme de "*raies*" peut éventuellement s'appliquer.

Les spectres de vibration (cas des composés liquides ou solides) sont plus complexes que les spectres de rotation pure. En effet, la transition d'un état de vibration à un autre, met en jeu des énergies nettement plus importantes que les transitions de rotation. De ce fait les transitions de vibration sont toujours accompagnées par des transitions de rotation. Il apparaît donc non pas des *quanta* d'une seule fréquence mais toute une série de *quanta* de fréquences différentes, assez rapprochées, correspondant aux diverses transitions de

rotation simultanées. Il serait donc plus correct d'appeler ces spectres "*spectres de rotation-vibration*" ou "*spectres rovibrationnels*", mais la dénomination de "*spectres de vibration*" sera gardée par souci de simplification d'écriture.

Selon les molécules étudiées et leur état, les spectres de vibration sont plus ou moins complexes. Dans le cas de molécules gazeuses présentant une petite taille, CH_3I par exemple (Figure C.1.a) [1], la structure fine de rotation est présente dans certaines bandes, mais elle disparaît dès que les molécules sont dans l'état liquide (Figure C.1.b). Dans le cas de molécules constituées d'un grand nombre d'atomes, l'iso-C_4H_9I par exemple [1], le spectre de vibration de la molécule peut parfois présenter un plus grand nombre de bandes d'adsorption à l'état liquide (Figure C.2.b) qu'à l'état gazeux (Figure C.2.a).

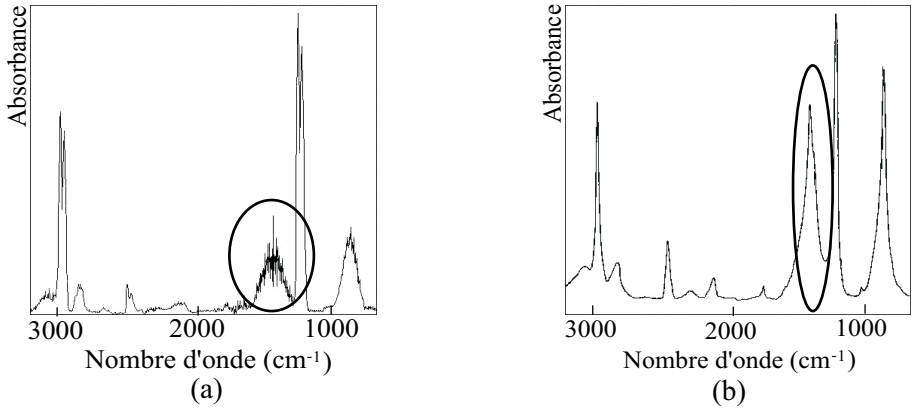

FIGURE C.1 – *Spectres infrarouge expérimentaux de CH_3I (a) gazeux, (b) liquide [1].*

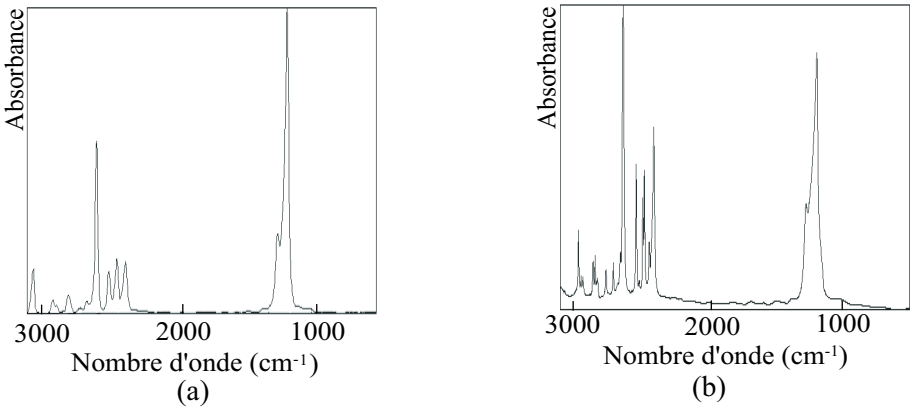

FIGURE C.2 – *Spectres infrarouge expérimentaux de l'iso-C_4H_9I (a) gazeux et (b) liquide [1].*

En phase liquide ou solide, les spectres infrarouge se présentent sous forme de bandes d'absorption bien définies. Ceci est dû au fait que des transitions de rotation se superposent aux transitions de vibration. L'énergie de rotation mise en jeu est trop faible dans la phase condensée pour être observée. Une bande plus ou moins large est alors observée, centrée

sur la fréquence caractéristique de vibration.

Le nombre de bandes d'absorption

Pour déterminer le nombre de bandes d'absorption dans un spectre infrarouge, il suffit de déterminer le nombre de bandes de vibration-rotation actives.

Nombre total de bandes de vibration. Une molécule peut être modélisée comme un ensemble d'oscillateurs liés les uns aux autres, donc couplés mécaniquement. L'excitation par un rayonnement lumineux infrarouge d'un des oscillateurs se traduit donc par l'excitation simultanée de tous les oscillateurs. Tous les atomes de la molécule vibrent donc à une même fréquence autour de leur position d'équilibre. En supposant que les déplacements des atomes sont petits et que l'énergie potentielle du système est une fonction harmonique du déplacement, les équations du mouvement pour chaque atome peuvent être résolues. Chacune de ces vibrations d'ensemble de la molécule est appelée "*mode normal de vibration*". Les modes normaux de vibration du système moléculaire étudié peuvent être dénombrés grâce à la théorie des groupes [2, 3]. Les calculs sont référencés en *Annexe D*.

Les résultats ainsi obtenus indiquent que si la molécule possède N atomes, elle présente *3N* degrés de liberté, 3 correspondant à la translation de la molécule et 3 à la rotation autour de son centre d'inertie. Les *3N-6* degrés de liberté restant correspondent aux vibrations de la molécule. Il y a donc *3N-6* modes normaux de vibrations soit *3N-6* fréquences de vibration possibles au maximum. Dans le cas des molécules linéaires, le nombre de mode normaux de vibration est réduit à $3N - 5$, car le nombre de degrés de rotation est restreint à 2.

Règles de sélection. Une molécule à N atomes possède donc *3N-6* degrés de vibration. Mais toutes les liaisons inter-atomiques ne sont pas capables d'absorber de l'énergie lumineuse infrarouge même dans le cas où la fréquence de la lumière est la même que la fréquence propre de la liaison. Les *règles de sélection* précisent parmi toutes les transitions énergétiquement possibles celles qui donnent lieu à une absorption.

Pour qu'une vibration puisse avoir lieu, deux conditions doivent être respectées :

• L'absorption d'un *quantum* de lumière doit avoir une énergie correspondant à une énergie entre deux état successifs de la molécule $\Delta\nu = 1 \Longrightarrow$ *transition permise*.

• La molécule (où ses liaisons) doit présenter un moment dipolaire oscillant : $\Delta\mu \neq 0 \Longrightarrow$ *transition active*.

Par conséquent, la vibration de liaisons polarisées donnera lieu à des bandes intenses, alors que les bandes caractéristiques des liaisons non-polarisées ne seront pas ou peu visibles. Ainsi, toutes les transitions énergétiques dénombrables ne sont pas autorisées

(pour $\Delta\nu = 0, 2, 3,...$ les transitions sont interdites). Les *transitions permises* ne conduisent pas toujours à une bande d'absorption : elles peuvent être *inactives*.

Lors de l'interaction entre un rayonnement infrarouge et un système moléculaire, la classification suivante peut alors être établie (Figure C.3) :

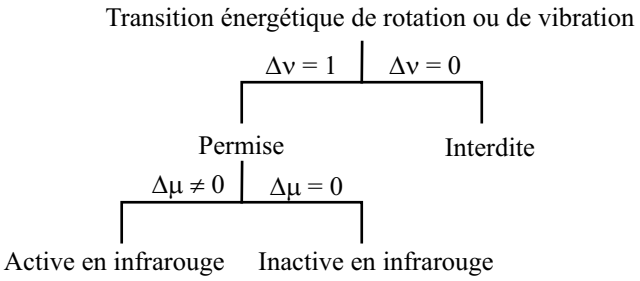

FIGURE C.3 – *Classification des bandes d'absorption d'un faisceau infrarouge.*

Influence de la symétrie de la molécule. La symétrie de la molécule étudiée doit être également prise en compte. Plus une molécule a un degré de symétrie élevé, plus le nombre de bandes inactives sera grand, et contrairement aux molécules totalement dépourvues de symétrie, tous les modes sont actifs en infrarouge. A chacun de ces modes actifs en infrarouge correspond une bande fondamentale d'absorption. Autrement dit, le spectre infrarouge d'une molécule est d'autant plus simple que la symétrie de la molécule est élevée.

Influence de l'état de la molécule. Alors que les spectres de vibration des molécules à l'état gazeux dépendent exclusivement de la symétrie moléculaire, les spectres des molécules à l'état solide dépendent également du groupe de symétrie spatial du solide et du nombre de molécules par maille élémentaire. Ainsi, les mouvements des atomes dans les cristaux peuvent avoir lieu dans le cadre de vibrations de réseau (molécules considérées comme rigides) ou dans le cadre de vibrations moléculaires (correspondant aux vibrations des molécules libres, influencées par les forces intermoléculaires dans la maille élémentaire). Les spectres des molécules à l'état liquide sont plus difficiles à analyser : les molécules subissent une modification de leurs propriétés de symétrie sous l'influence des interactions intermoléculaires, ce qui peut altérer l'allure des spectres.

Influence de la nature des bandes. Les spectres de vibration, qu'ils soient caractéristiques de molécules gazeuses, solides ou liquides, devraient comporter autant de bandes d'absorption qu'il y a de modes actifs de vibration. Néanmoins, les spectres comportent des bandes additionnelles telles que les bandes *harmoniques*, les bandes de *combinaison*, et les bandes *dégénérées*. Celles-ci ne peuvent pas être prévues par la théorie des groupes.

Les bandes dites *harmoniques* résultent des transitions entre l'état fondamental et les états énergétiques supérieurs de l'oscillateur. Ces bandes apparaissent à des fréquences approximativement deux, trois... fois plus grandes que la fréquence fondamentale. Les *bandes de combinaison*, résultant de l'interaction de deux ou plusieurs modes de vibration pour un même groupe fonctionnel, donnent lieu à une absorption dans l'infrarouge. Elles apparaissent à des fréquences qui sont des combinaisons linéaires des fréquences des bandes fondamentales ν_1 et ν_2 par exemple : $\nu_1 + \nu_2$, $2\nu_1 - \nu_2$. L'intensité des bandes harmoniques et de combinaison est, en général, beaucoup plus faible que celle des bandes fondamentales. Lorsque l'identification de ces bandes est possible, elles forment une contribution importante à l'analyse vibrationnelle d'une molécule. Enfin, des bandes peuvent apparaître à des fréquences identiques ou très proches, de telle sorte qu'elles soient indissociables les unes des autres. Ces modes de vibration correspondants sont alors *dégénérés*. De même que pour les transitions actives ou inactives, la dégénérescence dépend du degré de symétrie de la molécule. Dans les molécules dépourvues de symétrie, aucun mode n'est dégénéré contrairement aux molécules de symétrie élevée où la dégénérescence est importante.

Position des bandes fondamentales

Un spectre peut être divisé en deux parties en fonction du domaine de nombres d'onde exploré :

• La section correspondant aux bas nombres d'onde σ ($\sigma < 1500$ cm^{-1}) est appelée *empreinte digitale* car elle comprend un grand nombre de bandes aux formes variées. Une modification des bandes (intensité, position) résulte d'un changement de structure (réseau cristallin) de la charpente des matériaux solides. Les bandes situées dans cette zone révèlent des informations très importantes pour l'étude des composés à l'état solide,

• La section correspondant aux hauts nombres d'onde ($\sigma > 1500$ cm^{-1}) contient la plupart des bandes caractéristiques des groupements fonctionnels. Les bandes d'absorption des spectres infrarouge des composés organiques se trouvent le plus fréquemment dans cette région.

Le calcul des positions des bandes fondamentales de vibration d'une molécule s'effectue à partir des énergies cinétique (E_c) et potentielle (E_p) du système moléculaire. L'énergie cinétique est déterminée par les masses des atomes et par leur arrangement géométrique dans la molécule. L'énergie potentielle dépend des interactions entre les atomes et se décrit en termes de constantes de force. Aussi, la position est généralement établie empiriquement à partir des fréquences observées expérimentalement.

L'expression des énergies cinétique et potentielle dans l'équation de Lagrange (Equation C.1) conduit à un système d'équations séculaires dont la résolution permet

d'accéder à toutes les positions des bandes fondamentales.

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial E_c}{\partial \dot{R_k}}\right) + \frac{\partial E_p}{\partial R_k} = 0 \qquad \text{(Equation C.1)}$$

Les énergies sont exprimées en termes de coordonnées internes (R_k) qui représentent des incréments de longueur et d'angle de liaison. L'équation de Lagrange peut également s'exprimer à partir des moments conjugués (P_k) à ces coordonnées (Equation C.2).

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial E_c}{\partial P_k}\right) + \frac{1}{m}\frac{\partial E_p}{\partial R_k} = 0 \qquad \text{(Equation C.2)}$$

L'intensité d'absorption

L'absorption d'une radiation lumineuse strictement monochromatique de fréquence s'exprime par la loi de Beer-Lambert (Equation C.3) :

$$I_v = I_{o,\nu}.exp(-\alpha_\nu.p.l) \qquad \text{(Equation C.3)}$$

avec :
⋆ I_ν : intensité de la lumière transmise par la cellule,
⋆ l : épaisseur de la cellule,
⋆ p : pression du gaz dans la cellule,
⋆ $I_{o,\nu}$: intensité de la radiation incidente,
⋆ α_ν : coefficient d'absorption caractéristique de la phase gazeuse à la fréquence ν.

Cette relation peut être transposée à une phase liquide et devient :

$$I_\nu = I_{o,\nu}.exp(-\epsilon_\nu.c.l) \qquad \text{(Equation C.4)}$$

avec :
⋆ c : concentration de la phase liquide,
⋆ ϵ_ν : coefficient d'extinction molaire de la phase liquide à la fréquence ν.

Dans tous les cas, l'absorbance, mesurée sur le spectromètre, s'écrit :

$$B_\nu = log\frac{I_{o,\nu}}{I_\nu} \qquad \text{(Equation C.5)}$$

Cette expression est généralement utilisée sous sa forme intégrée sur une bande :

$$B = \int_{bande} log\frac{I_{o,\nu}}{I_\nu} d\nu \qquad \text{(Equation C.6)}$$

ce qui conduit à :
pour le gaz : $B = p.l. \int_{bande} \alpha_\nu d\nu$,
pour le liquide : $B = c.l. \int_{bande} \epsilon_\nu d\nu$.

L'absorbance d'une bande dépend du nombre de molécules présentes dans le système ainsi que du coefficient d'absorbance intégré. Ce coefficient est proportionnel à la dérivée du moment dipolaire de la molécule. Pour un mode de vibration n donné :

$$A_n \simeq \left(\frac{d\mu}{dR}\right)^2 \simeq \left(\frac{\partial \mu_x}{\partial x}\right)_o^2 + \left(\frac{\partial \mu_y}{\partial y}\right)_o^2 + \left(\frac{\partial \mu_z}{\partial z}\right)_o^2 \qquad \text{(Equation C.7)}$$

avec :
⋆ μ_x, μ_y, μ_z : trois composantes du moment dipolaire de la molécule,
⋆ x, y et z : trois directions où se déplacent les atomes,
⋆ R : distance internucléaire.

Le moment dipolaire dépend de l'environnement local du système. Ainsi, à nature et nombre de molécules constants, une modification d'absorbance traduit une modification dans l'environnement des molécules.

Importance de ces caractéristiques

L'allure des bandes dépend donc principalement de la nature du composé analysé et de son état. La résolution du spectromètre utilisé constitue également un paramètre très important. Un spectromètre de faible résolution ne révélera pas, par exemple, d'éventuelles structures fines.

L'apparition, ou la disparition, de bandes d'absorption sur un spectre infrarouge est liée essentiellement à deux facteurs. Elle traduit un *changement de symétrie* ou de *structure* du système étudié au travers d'un mode de vibration devenant actif ou inactif, d'une *dégénérescence* ou d'une *levée de dégénérescence*.

Le nombre de bandes d'absorption observables et leur position constituent les informations majeures d'un spectre infrarouge. Ces données permettent d'indentifier un composé, de contrôler sa pureté, de suivre son évolution au cours d'un mécanisme réactionnel... La position des bandes d'un composé peut varier selon les circonstances, notamment en fonction de l'environnement des molécules. Les changements d'état sont donc particulièrement perceptibles au travers de la position des bandes, de même que l'existence d'interactions physiques entre plusieurs composés. D'autres paramètres sont susceptibles d'intervenir tels que, par exemple, des transferts électroniques entre molécules.

Références bibliographiques

[1] *NIST Chemistry WebBook, http ://webbook.nist.gov/.*

[2] P. H. Walton. *Chimie et théorie des groupes.* De Boeck université, Paris, 2001.

[3] L. M. Harwood et D. W. Claridge. *Introduction to organic spectroscopy.* Oxford science publication, Oxford, 1997.

Annexe D

Théorie des groupes

Dans cette annexe, sont rappelées quelques notions de la théorie des groupes en vue de déterminer les modes de vibration des molécules d'éthylène et de tétraméthyléthylène.

Quelques définitions...

La *représentation* d'un groupe, généralement notée Γ, est un ensemble d'objets mathématiques obéissant à la table de multiplication du groupe considéré. Par exemple, une représentation matricielle peut être construite s'il existe un espace vectoriel dont tous les éléments sont transformés linéairement par chaque opération du groupe en un élément du même espace. Alors, chaque opération de symétrie peut être représentée par la matrice de cette transformation linéaire. L'espace vectoriel constitue un espace de représentation dans lequel une base quelconque est une base de la représentation.

Des *représentations réductibles* sont des représentations dont l'ensemble des matrices peuvent être réduites simultanément diagonales par bloc. Si ces blocs ne peuvent plus être eux-mêmes réduits, ils constituent alors des *représentations irréductibles*.

Enfin, le *caractère* d'une représentation est la trace de la matrice de la représentation pour un élément du groupe.

Un groupe de symétrie est totalement défini par la *table de caractères* qui contient les caractères de l'ensemble des représentations irréductibles.

Théorie des groupes

La théorie des groupes [1–3] est un outil mathématique (élaboré par Evariste Galois au début du XIX^{ème} siècle) qui, appliquée à la chimie, permet de prévoir un certain nombre de propriétés physico-chimiques (spectroscopiques) à partir de la simple connaissance de la géométrie de la molécule. Grâce à cette théorie, le nombre et la symétrie des modes de vibration d'une molécule peuvent être déterminés dans la mesure où chacune des opérations

suivantes est réalisée :

- Détermination du groupe ponctuel de la molécule,

- Choix d'un type de coordonnées pour décrire la molécule (coordonnées cartésiennes, internes ou normales),

- Détermination de la représentation Γ engendrée par l'ensemble des déplacements des atomes,

- Réduction de cette représentation en une somme de ses représentations irréductibles,

- Déduction de la symétrie des différents modes de vibration de la molécule à partir de représentations irréductibles.

Groupe de symétrie de l'éthylène et du tétraméthyléthylène

Eléments de symétrie. Ces molécules appartiennent au groupe de symétrie D_{2h} caractérisé par les opérations suivantes dans la convention d'axes de Herzberg [4] (Figure D.1) :

- ⋆ L'opération identité E,
- ⋆ Un axe de symétrie principal C_{2x},
- ⋆ Deux axes de symétrie C_{2y} et C_{2z} perpendiculaires à l'axe principal,
- ⋆ Trois plans de symétrie σ_{xy}, σ_{xz} et σ_{yz},
- ⋆ Un centre d'inversion i.

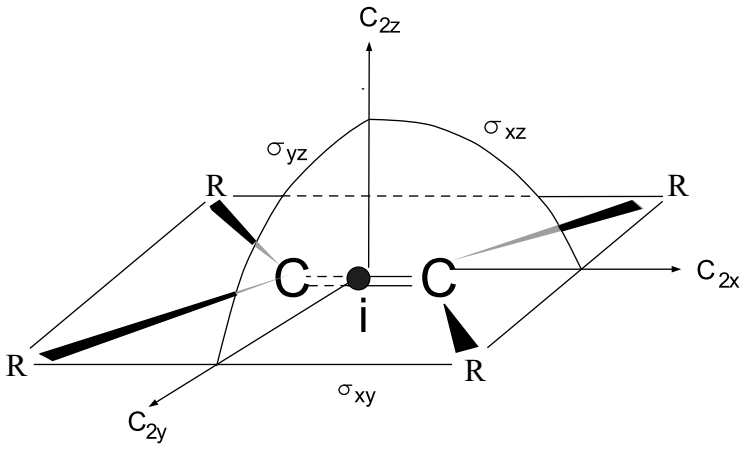

FIGURE D.1 – *Représentation de l'éthylène où R=H ou du tétraméthyléthylène où R=CH_3 avec ses éléments de symétrie.*

Description de la table de caractères du groupe D_{2h}. La table de caractères du groupe de symétrie D_{2h} est reportée dans le Tableau D.1. Les notations utilisées dans ce

tableau font partie d'une méthode générale de notation des représentations irréductibles des groupes ponctuels, méthode due, dans sa forme définitive à Mulliken [5].

TABLEAU D.1 – *Table de caractères du groupe de symétrie D_{2h}.*

	E	C_{2z}	C_{2y}	C_{2x}	i	σ_{xy}	σ_{xz}	σ_{yz}			
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2	Raman
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_z	xy	Raman
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_y	xz	Raman
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_x	yz	Raman
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1			Inactive
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	z		Infrarouge
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	y		Infrarouge
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	x		Infrarouge

Dans la ligne supérieure du tableau figurent les huit opérations de symétrie du groupe et dans la colonne de gauche, les diverses représentations irréductibles. Les lettres utilisées renseignent sur la symétrie et la dimension des représentations irréductibles. Les représentations irréductibles A et B du groupe de symétrie D_{2h} sont unidimensionnelles et respectivement symétriques et asymétriques par rapport à une rotation de $2\pi/n$ autour de l'axe principal C_n.

A l'intersection des lignes et des colonnes est porté le caractère de chaque élément. Dans le cas particulier du groupe D_{2h}, toutes les représentations irréductibles sont de dimension 1, de sorte que le caractère se confond avec l'unique élément des matrices constituant ces représentations irréductibles : il vaut +1 ou -1 selon qu'un objet appartenant à cette représentation irréductible est symétrique ou asymétrique par rapport à l'élément correspondant.

Si deux représentations irréductibles ont un caractère différent pour l'opération C autre que l'axe principal les indices 1, 2, 3 sont utilisés... Par exemple, le groupe D_{2h} possède une représentation irréductible totalement symétrique A_g (tous les caractères valent 1) et des représentations irréductibles, B_g (et B_u), différenciées au moyen des indices 1, 2 et 3. L'indice g (abréviation du mot allemand *gerade* signifiant *pair*) est attribué aux symboles pour les représentations qui sont symétriques par rapport à l'inversion et l'indice u (abréviation du mot allemand *ungerade* signifiant *impair*) est utilisé pour celles qui sont asymétriques par rapport à l'inversion.

Dans la dixième colonne, les symboles (x, y, z) sont utilisés pour représenter les translations parallèles aux axes de même nom. Les symboles R_x,R_y et R_z se rapportent aux rotations autour de l'axe i. Les trois premiers symboles forment des bases pour les représentations respectives B_{1u}, B_{2u} et B_{3u} et les trois autres des bases pour les

représentations respectives B_{1g}, B_{2g} et B_{3g}.

Dans l'avant-dernière colonne sont indiqués les produits carrés et binaires des coordonnées en fonction de leurs propriétés de transformation.

Enfin, dans la dernière colonne, figure le domaine d'activité des vibrations. Une vibration est active en infrarouge si le mouvement induit, se transforme comme x, y ou z alors qu'une vibration est active en Raman si le mouvement induit se transforme comme x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz... Il existe une règle d'exclusion : lorsqu'une molécule présente l'élément de symétrie i (centre d'inversion), toutes les vibrations actives en infrarouge sont inactives en Raman et vice-versa.

Détermination des modes de symétrie de la molécule d'éthylène

Dans ce travail, la détermination des modes de vibration des molécules a été faite en considérant les coordonnées cartésiennes puis les coordonnées internes de la molécule. L'éthylène est une molécule de symétrie parfaitement connue et contient peu d'atomes, la détermination du nombre de ces modes de vibration à partir de la théorie des groupes ne soulève donc aucune difficulté.

En coordonnées cartésiennes

En coordonnées cartésiennes, la base est constituée des $3N$ coordonnées (18) (N : nombre d'atomes de la molécule). Il faut calculer les caractères de la matrice Γ_{3N} (χ_{3N}) représentant l'effet de chaque opération de symétrie sur la base. Cela revient à déterminer, d'une part, le nombre d'atomes inchangés par chaque opération de symétrie et, d'autre part, à expliciter la contribution des coordonnées (x, y, z) de ces atomes au caractère (Tableau D.2).

La contribution des coordonnées au caractère (χ_R) de la représentation réductible Γ_{3N} est donnée par la relation suivante :

$$\chi_R = (2cos\alpha \pm 1) \qquad \text{(Equation D.1)}$$

avec

⋆ $\alpha = 2\ \pi\ /\mathrm{n}$: angle de rotation dans l'opération de symétrie,

⋆ + : opérations propres : E, C_n

⋆ - : opérations impropres : i, σ.

Pour obtenir les caractères de la représentation réductible aux coordonnées de

déplacement χ_{3N}, il suffit de faire le produit du nombre d'atomes inchangés par chaque opération de symétrie (nR) et de la contribution déterminée auparavant :

$$\chi_{3N} = nR(2cos\alpha \pm 1) \qquad \text{(Equation D.2)}$$

TABLEAU D.2 – *Caractères de la représentation réductible Γ_{3N} de l'éthylène, obtenus en coordonnées cartésiennes.*

D_{2h}	E	C_{2z}	C_{2y}	C_{2x}	i	σ_{xy}	σ_{xz}	σ_{yz}
Nombre d'atomes non déplacés (nR)	6	0	0	2	0	6	2	0
Contribution au caractère (χ_R)	3	-1	-1	-1	-3	1	1	1
χ_{3N}	**18**	**0**	**0**	**−2**	**0**	**6**	**2**	**0**

La spectroscopie infrarouge met en jeu uniquement des mouvements vibrationnels. Il est donc nécessaire de déterminer les caractères de la matrice de la représentation réductible correspondant aux mouvements de vibration $\chi_{vib.}$. Sachant que Γ_{3N} est la somme des représentations réductibles de translation $\Gamma_{trans.}$, de rotation $\Gamma_{rot.}$ et de vibration $\Gamma_{vib.}$. Il est donc facile d'obtenir $\Gamma_{vib.}$ par l'Equation D.3 et d'en déduire ses caractères (Tableau D.3).

$$\Gamma_{vib.} = \Gamma_{3N} \ominus \Gamma_{rot.} \ominus \Gamma_{trans.} \qquad \text{(Equation D.3)}$$

$\Gamma_{rot.}$ et $\Gamma_{trans.}$ sont déduites de la table de caractères du groupe de symétrie D_{2h} (Tableau D.1), $\Gamma_{trans.} = B_{1u} \oplus B_{2u} \oplus B_{3u}$: représentation réductible qui transforme comme x, y, z et $\Gamma_{rot.} = B_{1g} \oplus B_{2g} \oplus B_{3g}$: représentation réductible qui transforme comme xy, yz, xz.

TABLEAU D.3 – *Caractères de la représentation réductible $\Gamma_{vib.}$ de l'éthylène, obtenus en coordonnées cartésiennes.*

D_{2h}	E	C_{2z}	C_{2y}	C_{2x}	i	σ_{xy}	σ_{xz}	σ_{yz}
Γ_{3N}	18	0	0	-2	0	6	2	0
$\Gamma_{rot.}$	3	-1	-1	-1	3	-1	-1	-1
$\Gamma_{trans.}$	3	-1	-1	-1	-3	1	1	1
$\mathbf{\Gamma_{vib.}}$	**12**	**2**	**2**	**0**	**0**	**6**	**2**	**0**

La dernière étape consiste à réduire la représentation réductible $\Gamma_{vib.}$ en différentes représentations irréductibles associées au groupe de symétrie concerné selon l'Equation

D.4. Chaque représentation irréductible Γ_i doit être prise en compte $n(\Gamma_i)$ fois pour décrire la représentation réductible.

$$n(\Gamma_i) = a_i = \frac{1}{h}\Sigma(\chi(R)^*\chi_i(R)g_i) \qquad \text{(Equation D.4)}$$

avec
⋆ h : nombre d'éléments de symétrie du groupe (dans notre cas, h=8)
⋆ $\chi(R)^*$: caractère de la matrice correspondant à l'opération R dans la représentation réductible,
⋆ $\chi_i(R)$: caractère de la matrice correspondant à l'opération R dans la i ème représentation irréductible Γ_i,
⋆ g_i : dimension de la représentation irréductible.

L'application de l'Equation D.4, permet l'obtention des relations suivantes :

a(A_g) = $\frac{1}{8}$ [(12×1×1)+(2×1×1)+(2×1×1)+(0×1×1)+(0×1×1)+(6×1×1)+ (2×1×1)+(0×1×1)] = 3

a(B_{1g}) = $\frac{1}{8}$ [(12×1×1)+(2×1×1)+(2×-1×1)+(0×-1×1)+(0×1×1)+(6×1×1)+ (2×-1×1)+(0×1×1)] = 2

De la même manière, sont obtenus :
a(B_{2g}) = 1,
a(B_{3g}) = 0,
a(A_u) = 1,
a(B_{1u}) = 1,
a(B_{2u}) = 2,
a(B_{3u}) = 3.

A partir de ces résultats, la représentation réductible $\Gamma_{vib.}$ peut se mettre sous la forme :

$$\Gamma_{vib.} = 3A_g \oplus 2B_{1g} \oplus B_{2g} \oplus A_u \oplus B_{1u} \oplus 2B_{2u} \oplus 3B_{3u} \qquad \text{(Equation D.5)}$$

Les modes de vibration peuvent être divisés en deux classes :

- La classe des modes d'oscillation de valence, appelés élongation ou *stretching (str.)*, où des variations de longueur de liaison sont observées,

- La classe des modes d'oscillation de déformation ou *bending (bend.)*, où des variations d'angle entre les liaisons sont observées.

Afin de déterminer le caractère de ces deux modes de vibration, le même type de calcul doit être fait :

$\Gamma_{vib.} = \Gamma_{stret.} \oplus \Gamma_{bend.}$ où $\Gamma_{str.}$ = |nR-1| avec " nR " est le nombre d'atomes qui ne bougent pas pendant l'opération R. $\Gamma_{bend.}$ est déterminé par la différence de $\Gamma_{vib.}$ et $\Gamma_{str.}$ (Tableau D.4).

TABLEAU D.4 – *Caractères des représentations réductibles $\Gamma_{str.}$ et $\Gamma_{bend.}$ de l'éthylène, obtenus en coordonnées cartésiennes.*

D_{2h}	E	C_{2z}	C_{2y}	C_{2x}	i	σ_{xy}	σ_{xz}	σ_{yz}
$\Gamma_{vib.}$	12	2	2	0	0	6	2	0
n(R)	6	0	0	2	0	6	2	0
$\Gamma_{str.}$	5	1	1	1	1	5	1	1
$\Gamma_{bend.}$	7	1	1	-1	-1	1	1	-1

Les réductions des représentations réductibles de $\Gamma_{str.}$ et de $\Gamma_{bend.}$ données par l'Equation D.6 et l'Equation D.7 sont obtenues en appliquant comme précédemment l'Equation D.4.

$$\Gamma_{str.} = 2A_g \oplus B_{1g} \oplus B_{2u} \oplus B_{3u} \quad \text{(Equation D.6)}$$

$$\Gamma_{bend.} = A_g \oplus B_{1g} \oplus B_{2g} \oplus A_u \oplus B_{1u} \oplus B_{2u} \oplus B_{3u} \quad \text{(Equation D.7)}$$

En coordonnées internes

Les douze vibrations de la molécule d'éthylène peuvent être caractérisées en considérant leurs différentes coordonnées internes. Les coordonnées internes sont au nombre de *3N-6* au minimum et sont des longueurs et des angles. Le même type de calcul que précédemment peut être fait afin de savoir quels sont les modes d'élongation/contraction des liaisons et quels sont les modes de déformation d'angle. Les modes de *déformation* peuvent être subdivisés en quatre types de vibration :

⋆ L'oscillation de *cisaillement* (*scissoring=scis.*) correspond à une variation de l'angle HCH dans le plan de la molécule (avec changement de l'angle de valence),

⋆ L'oscillation de *rotation plane* (*rocking=rock.*) correspond à une rotation d'ensemble du groupement CH_2 dans le plan de la molécule (sans changement de l'angle de valence),

⋆ L'oscillation de *balancement* (*wagging=wag.*) correspond à un mouvement d'ensemble du groupement CH_2 au-dessus ou en-dessous du plan de la molécule sans changement de l'angle de valence,

⋆ L'oscillation de *torsion* (*twisting=twist.*) correspond à une rotation d'ensemble des groupement CH_2 autour de la liaison $C = C$.

Dans une molécule telle que l'éthylène, il y a six coordonnées (ou paramètres) pouvant varier indépendamment (Figure D.2). Les premières relatives aux mouvements des atomes dans le plan de la molécule se rapportent :

⋆ Aux vibrations d'élongation (str.) des liaisons C=C et C-H de longueur respectives L et d_i (i=1 à 4),

⋆ Aux vibrations de cisaillement (scis.) correspondant à la variation de l'angle τ_i (H-C-H) (i=1 ou 2),

⋆ Aux vibrations de rotation plane (rock.) correspondant à la variation de l'angle β_i (C-C-H) (i=1 ou 2) induisant une rotation des atomes d'hydrogène d'un angle λ.

Les secondes relatives aux mouvements des atomes perpendiculairement au plan de la molécule se rapportent :

⋆ Aux vibrations de torsion (twist.) correspondant à la déformation de l'angle de torsion δ de la liaison C=C,

⋆ Aux vibrations de balancement (wag.) correspondant à la déformation de l'angle γ_i (C-C-H) (i=1 à 2).

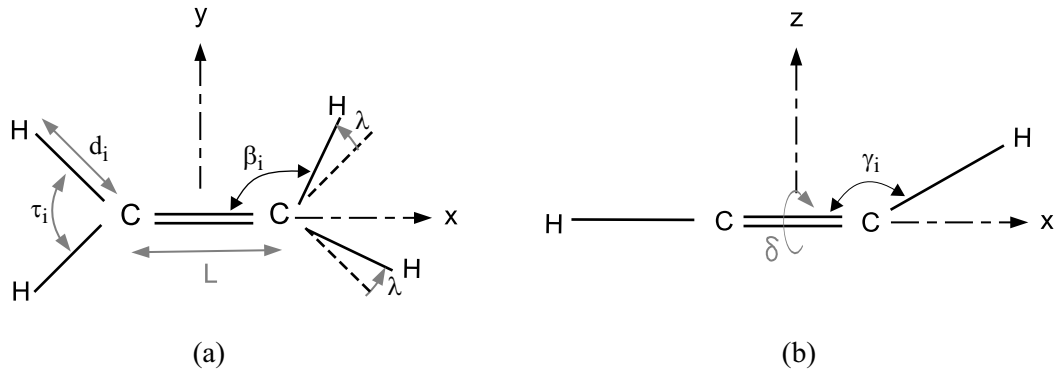

FIGURE D.2 – *Représentation des coordonnées internes de l'éthylène, relatives aux mouvements (a) dans le plan et (b) hors du plan de la molécule.*

Pour trouver les caractères de chaque représentation réductible, il suffit de trouver le nombre de coordonnées internes non changées pour chaque opération de symétrie. Il n'est pas nécessaire de soustraire les modes de translation et de rotation puisque ces coordonnées n'en tiennent pas compte. Les résultats sont résumés dans le Tableau D.5.

En appliquant à nouveau l'Equation D.4, il vient :

$\Gamma_L = A_g$

$\Gamma_d = A_g \oplus B_{1g} \oplus B_{2u} \oplus B_{3u}$

donc

$$\Gamma_{str.} = 2A_g \oplus B_{1g} \oplus B_{2u} \oplus B_{3u} \qquad \text{(Equation D.8)}$$

et

$\Gamma_\tau = A_g \oplus B_{3u}$

$\Gamma_\beta = B_{1g} \oplus B_{2u}$

$\Gamma_\delta = A_u$

$\Gamma_\gamma = B_{2g} \oplus B_{1u}$

donc :

$$\Gamma_{bend.} = A_g \oplus B_{1g} \oplus B_{2g} \oplus A_u \oplus B_{1u} \oplus B_{2u} \oplus B_{3u} \qquad \text{(Equation D.9)}$$

Les douze modes de vibration sont classés de la façon suivante :

⋆ 5 modes de vibration d'élongation donnant lieu à :
  2 bandes fondamentales actives en Infrarouge : B_{2u} et B_{3u},
  3 bandes fondamentales actives en Raman : 2 A_g et B_{1g},
⋆ 7 modes de vibration de déformation comprenant :
  3 bandes fondamentales actives en Infrarouge : B_{1u}, B_{2u} et B_{3u},
  3 bandes fondamentales actives en Raman : A_g, B_{1g} et B_{2g},
  1 bande fondamentale inactive : A_u.

TABLEAU D.5 – *Caractères des représentations réductibles $\Gamma_{str.}$ et $\Gamma_{bend.}$ de l'éthylène, obtenus en coordonnées internes.*

D_{2h}	E	C_{2z}	C_{2y}	C_{2x}	i	σ_{xy}	σ_{xz}	σ_{yz}
Γ_L	1	1	1	1	1	1	1	1
Γ_d	4	0	0	0	0	4	0	0
$\Gamma_{str.}$	**5**	**1**	**1**	**1**	**1**	**5**	**1**	**1**
Γ_τ	2	0	0	2	0	2	2	0
Γ_β	2	0	0	-2	0	2	-2	0
Γ_δ	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
Γ_γ	2	0	0	-2	0	-2	2	0
$\Gamma_{bend.}$	**7**	**1**	**1**	**-1**	**-1**	**1**	**1**	**-1**

Le tableau D.6 répertorie tous les modes de vibration de l'éthylène gazeux observables en infrarouge et en raman.

Représentation de ces modes de vibration

A partir de l'expression des représentations réductibles $\Gamma_{str.}$ et $\Gamma_{bend.}$, la symétrie des modes de vibration de l'éthylène est déterminée (Figure D.3) [8]. Les flèches représentent la direction des mouvements parallèles au plan principal de la molécule (xy), les croix représentent les mouvements en arrière du plan de la molécule (ν_4, ν_7 et ν_8) et les ronds noirs indiquent les mouvements en avant du plan de la molécule (ν_4, ν_7 et ν_8).

TABLEAU D.6 – *Attributions des bandes fondamentales de vibration de l'éthylène gazeux [6, 7].Les abréviations str., wag., scis., rock. et twist. désignent respectivement les vibrations d'élongation qui peuvent être symétriques (s) ou asymétriques (as), de balancement, de cisaillement, de rotation plane et de torsion.*

Mode de vibration	Mode de symétrie	Type de vibration	Nombre d'onde / cm^{-1}		Intensité en infrarouge
ν_9	B_{2u}	as-str. C-H	3106	Infrarouge	Moyenne
ν_5	B_{1g}	as-str. C-H	3103	Raman	-
ν_1	A_g	s-str. C-H	3026	Raman	-
ν_{11}	B_{3u}	s-str. C-H	2989	Infrarouge	Moyenne
ν_2	A_g	str. C=C	1623	Raman	-
ν_{12}	B_{3u}	scis. HCH	1444	Infrarouge	Moyenne
ν_3	A_g	scis. HCH	1342	Raman	-
ν_6	B_{1g}	rock. CCH	1236	Raman	-
ν_4	A_u	twist. C=C	1023	Inactive	-
ν_7	B_{1u}	wag. CH_2	949	Infrarouge	Forte
ν_8	B_{2g}	wag. CH_2	943	Raman	-
ν_{10}	B_{2u}	rock. CCH	826	Infrarouge	Faible

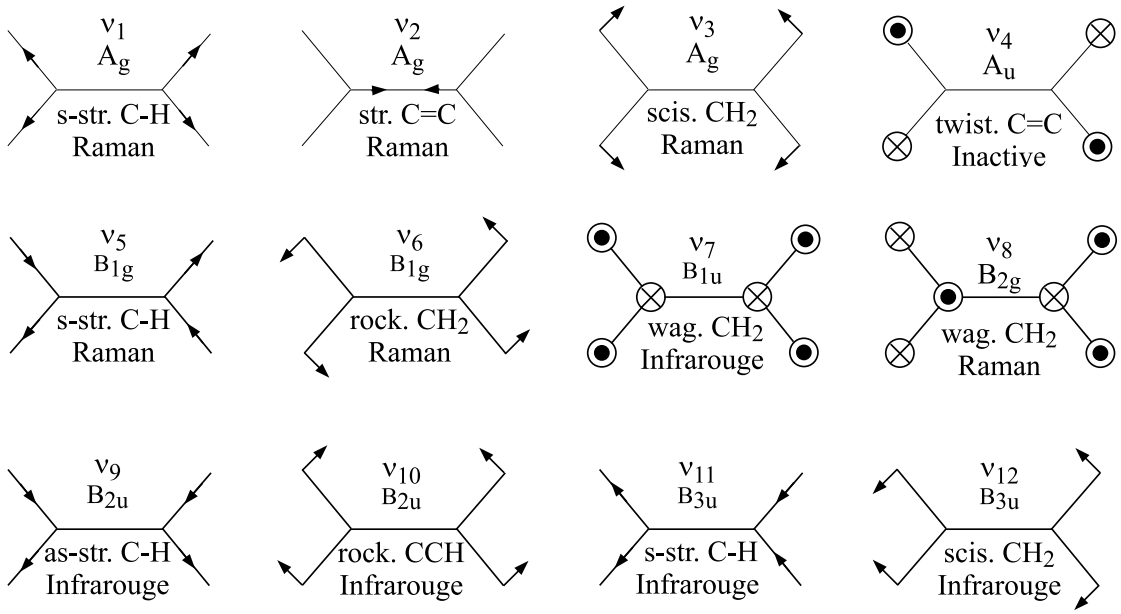

FIGURE D.3 – *Représentation des modes de vibration de l'éthylène. Les abréviations str., wag., scis., rock. et twist. désignent respectivement les vibrations d'élongation qui peuvent être symétriques (s) ou asymétriques (as), de balancement, de cisaillement, de rotation plane et de torsion.*

Détermination des modes de symétrie de la molécule de tétraméthyléthylène

La démarche utilisée pour déterminer les modes de vibration du tétraméthyléthylène est la même que dans le cas de l'éthylène. Par conséquent, uniquement les résultats sont donnés dans ce qui suit.

En coordonnées cartésiennes

La Figure D.4 représente la molécule de tétraméthyléthylène avec ses éléments de symétrie.

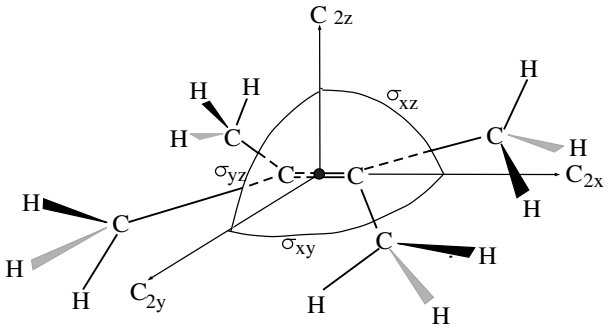

FIGURE D.4 – *Représentation du tétraméthyléthylène avec ses éléments de symétrie.*

TABLEAU D.7 – *Caractères des représentations réductibles* Γ_{3N} *et* $\Gamma_{vib.}$ *du tétraméthyléthylène, obtenus en coordonnées cartésiennes.*

D_{2h}	E	C_{2z}	C_{2y}	C_{2x}	i	σ_{xy}	σ_{xz}	σ_{yz}
Nombre des atomes non déplacés (nR)	18	0	0	2	0	10	2	0
Contribution au caractère (χ_R)	3	-1	-1	-1	-3	1	1	1
$\mathbf{\Gamma_{3N}}$	**54**	**0**	**0**	**−2**	**0**	**10**	**2**	**0**
$\Gamma_{rot.}$	3	-1	-1	-1	3	-1	-1	-1
$\Gamma_{trans.}$	3	-1	-1	-1	-3	1	1	1
$\mathbf{\Gamma_{vib.}}$	**48**	**2**	**2**	**0**	**0**	**10**	**2**	**0**
$\Gamma_{str.}$	17	1	1	1	1	9	1	1
$\Gamma_{bend.}$	31	1	1	-1	-1	1	1	-1

Les différentes représentations réductibles déterminées à partir de l'Equation D.4

s'écrivent comme suit :

$$\Gamma_{vib.} = 8A_g \oplus 7B_{1g} \oplus 5B_{2g} \oplus 4B_{3g} \oplus 5A_u \oplus 5B_{1u} \oplus 7B_{2u} \oplus 7B_{3u}$$
$$\Gamma_{str.} = 4A_g \oplus 3B_{1g} \oplus 1B_{2g} \oplus 1B_{3g} \oplus 1A_u \oplus 1B_{1u} \oplus 3B_{2u} \oplus 3B_{3u}$$
$$\Gamma_{bend.} = 4A_g \oplus 4B_{1g} \oplus 4B_{2g} \oplus 3B_{3g} \oplus 4A_u \oplus 4B_{1u} \oplus 4B_{2u} \oplus 4B_{3u}$$

En coordonnées internes

Les coordonnées internes du tétraméthyléthylène sont représentées sur la Figure D.5. Comme dans le cas de l'éthylène, sont considérées en coordonnées internes, les déplacements relatifs des atomes le long d'une liaison ou dans un secteur angulaire, en prenant en compte successivement les vibrations dans ou parallèlement au plan de la molécule et celles qui sont perpendiculaires au plan de la molécule.

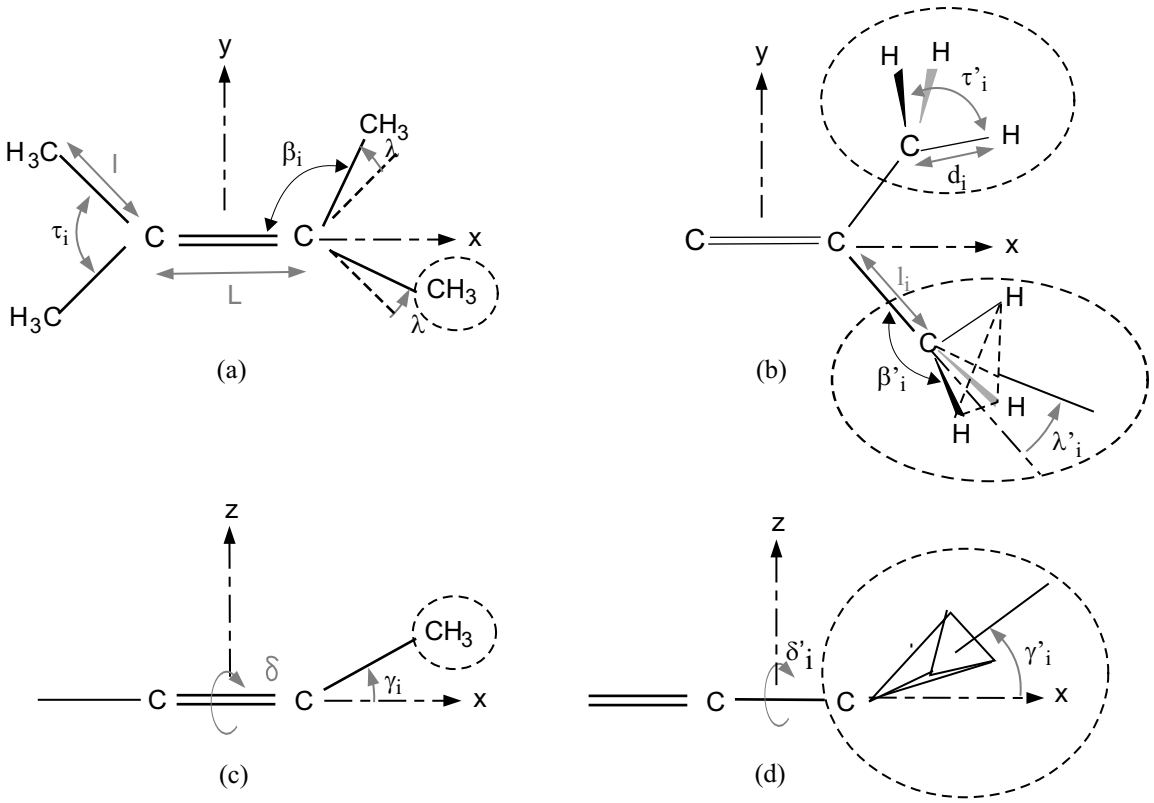

FIGURE D.5 – *Représentation des coordonnées internes du tétraméthyléthylène relatives aux mouvements (a et b) parallèles et (c et d) perpendiculaires au plan principal de la molécule.*

Les premières se rapportent :

⋆ Aux vibrations d'élongation (str.) des liaisons *C=C*, *C-C* et *C-H* de longueurs respectives L, l_i (i=1 à 4), d_i (i=1 à 12) (Figure D.5.a),

⋆ Aux vibrations de cisaillement correspondant aux variations des angles τ_i (*C-C-C*) (i=1 ou 2) et τ'_i (*H-C-H*) (i=1 à 12),

⋆ Aux vibrations de rotation plane (rock.) correspondant aux variations des angles β_i, (C=C-C) (i=1 ou 2) et β'_i (C-C-H) (i=1 à 4) induisant une rotation des atomes de carbone et d'hydrogène du groupe méthyle respectivement d'un angle λ et λ'.

La seconde catégorie se rapporte :

⋆ Aux vibrations de torsion (twist.) correspondant aux variations des angles δ et δ'_i (i=1 à 4) correspondant respectivement aux déformations des angles de torsion des liaisons C=C et C-C,

⋆ Aux vibrations de balancement (wag.) correspondant aux variations des angles γ_i (C=C-C) (i=1 ou 2) γ'_i (C-C-H) (i=1 à 4).

Les caractères des représentations réductibles du tétraméthyléthylène, obtenus en coordonnées internes, sont rassemblés dans le Tableau D.8.

TABLEAU D.8 – *Caractères des représentations réductibles* $\Gamma_{str.}$ *et* $\Gamma_{bend.}$ *du tétraméthyléthylène, obtenus en coordonnées internes.*

D_{2h}	E	C_{2z}	C_{2y}	C_{2x}	i	σ_{xy}	σ_{xz}	σ_{yz}
Γ_L	1	1	1	1	1	1	1	1
Γ_l	4	0	0	0	0	4	0	0
Γ_d	12	0	0	0	0	4	0	0
$\Gamma_{str.}$	**17**	**1**	**1**	**1**	**1**	**9**	**1**	**1**
Γ_τ	2	0	0	2	0	2	2	0
$\Gamma_{\tau'}$	12	0	0	0	0	4	0	0
Γ_β	2	0	0	-2	0	2	-2	0
$\Gamma_{\beta'}$	4	0	0	0	0	4	0	0
Γ_δ	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
$\Gamma_{\delta'}$	4	0	0	0	0	-4	0	0
Γ_γ	2	0	0	-2	0	-2	2	0
$\Gamma_{\gamma'}$	4	0	0	0	0	-4	0	0
$\Gamma_{bend.}$	**31**	**1**	**1**	**-1**	**-1**	**1**	**1**	**-1**

En appliquant l'Equation D.4, les relations suivantes sont déterminées :

$\Gamma_L = A_g$

$\Gamma_l = A_g \oplus B_{1g} \oplus B_{2u} \oplus B_{3u}$

$\Gamma_d = 2A_g \oplus 2B_{1g} \oplus B_{2g} \oplus B_{3g} \oplus A_u \oplus B_{1u} \oplus 2B_{2u} \oplus 2B_{3u}$

donc :

$\Gamma_{str.} = 4A_g \oplus 3B_{1g} \oplus 1B_{2g} \oplus 1B_{3g} \oplus 1A_u \oplus 1B_{1u} \oplus 3B_{2u} \oplus 3B_{3u}$

et

$\Gamma_\delta = A_u$

$\Gamma_\beta = B_{1g} \oplus B_{2u}$

$\Gamma_{\gamma} = B_{2g} \oplus B_{1u}$
$\Gamma_{\tau} = A_g \oplus B_{3u}$
$\Gamma_{\delta'} = B_{2g} \oplus B_{3g} \oplus A_u \oplus B_{1u}$
$\Gamma_{\beta'} = A_g \oplus B_{1g} \oplus B_{2u} \oplus B_{3u}$
$\Gamma_{\gamma'} = B_{2g} \oplus B_{3g} \oplus A_u \oplus B_{1u}$
$\Gamma_{\tau'} = 2A_g \oplus 2B_{1g} \oplus 1B_{2g} \oplus 1B_{3g} \oplus 1A_u \oplus 1B_{1u} \oplus 2B_{2u} \oplus 2B_{3u}$
donc :
$\Gamma_{bend.} = 4A_g \oplus 4B_{1g} \oplus 4B_{2g} \oplus 3B_{3g} \oplus 4A_u \oplus 4B_{1u} \oplus 4B_{2u} \oplus 4B_{3u}$

La molécule de tétraméthyléthylène a 48 modes de vibration pouvant être classés de la façon suivante :

- 17 modes de vibration d'élongation comprenant :
  7 bandes fondamentales actives en Infrarouge : B_{1u}, 3 B_{2u} et 3 B_{3u},
  9 bandes fondamentales actives en Raman : 4 A_g, 3 B_{1g}, B_{2g} et B_{3g}
  1 bande fondamentale inactive : A_u
- 31 modes de vibration de déformation donnant lieu à :
  12 bandes fondamentales actives en Infrarouge : 4 B_{1u}, 4 B_{2u} et 4 B_{3u},
  15 bandes fondamentales actives en Raman : 4 A_g, 4 B_{1g}, 4 B_{2g} et 3 B_{3g}
  4 bandes fondamentales inactives : 4 A_u.

Le tableau D.9 répertorie tous les modes de vibration du tétraméthyléthylène gazeux observables en infrarouge ou en Raman.

Représentation des modes de vibration

Les modes de vibration du tétraméthyléthylène sont schématisés parallèlement au plan de la molécule. Les flèches représentent les mouvements des atomes dans ou parallèlement au plan principal de la molécule. Les croix représentent les mouvements en arrière du plan de la molécule et les ronds noirs les mouvements en avant du plan des six atomes de carbone de la molécule. Aucun mode n'est dégénéré : 19 modes sont actifs en infrarouge, 24 en Raman et 5 totalement inactifs (Figure D.6)

TABLEAU D.9 – *Attributions des bandes fondamentales de vibration du tétraméthyléthylène gazeux [6, 7]. Les abréviations str., wag., scis., rock. et twist. désignent respectivement les vibrations d'élongation, de balancement, de cisaillement, de rotation plane et de torsion qui peuvent être symétriques (s) ou asymétriques (as).*

Mode de vibration	Mode de symétrie	Type de vibration	Nombre d'onde / cm^{-1}		Intensité en infrarouge
ν_{42}	B_{3u}	as-str. C-H	3006	Infrarouge	Forte
ν_{35}	B_{2u}	as-str. C-H	3006	Infrarouge	Moyenne
ν_1	A_g	as-str. C-H	2999	Raman	-
ν_{14}	B_{1g}	as-str. C-H	2999	Raman	-
ν_{21}	B_{2g}	str. C-H	2999	Raman	-
ν_{26}	B_{3g}	str. C-H	2999	Raman	-
ν_9	A_u	str. C-H	2975	Inactive	-
ν_{30}	B_{1u}	str. C-H	2930	Infrarouge	Forte
ν_2	A_g	s-str. C-H	2862	Raman	-
ν_{15}	B_{1g}	s-str. C-H	~ 2900	Raman	-
ν_{43}	B_{3u}	s-str. C-H	2879	Infrarouge	Moyenne
ν_{36}	B_{2u}	s-str. C-H	2879	Infrarouge	Moyenne
ν_3	A_g	str. C=C	1683	Raman	-
ν_{10}	A_u	scis. HCH	1464	Inactive	-
ν_{31}	B_{1u}	scis. HCH	1460	Infrarouge	Moyenne
ν_{44}	B_{3u}	as-scis. HCH	1460	Infrarouge	Moyenne
ν_4	A_g	as-scis. HCH	1456	Raman	-
ν_{16}	B_{1g}	as-scis. HCH	1456	Raman	-
ν_{22}	B_{2g}	scis. HCH	1456	Raman	-
ν_{27}	B_{3g}	scis. HCH	1456	Raman	-
ν_{37}	B_{2u}	as-scis. HCH	1453	Infrarouge	Moyenne
ν_5	A_g	s-scis. HCH	1394	Raman	-
ν_{45}	B_{3u}	s-scis. HCH	1382	Infrarouge	Faible
ν_{38}	B_{2u}	s-scis. HCH	1382	Infrarouge	Moyenne
ν_{17}	B_{1g}	s-scis. HCH	1374	Raman	-
ν_{18}	B_{1g}	as-str. C-C	1269	Raman	-
ν_{46}	B_{3u}	as-rock. CCH	1172	Infrarouge	Faible
ν_{39}	B_{2u}	as-str. C-C	1165	Infrarouge	Moyenne
ν_{23}	B_{2g}	wag. CCH	1071	Raman	-
ν_{32}	B_{1u}	wag. CCH	1028	Infrarouge	Faible
ν_6	A_g	as-rock. CCH	1027	Raman	-

Suite page suivante ...

...suite de la page précédente

Mode de vibration	Mode de symétrie	Type de vibration	Nombre d'onde / cm^{-1}		Intensité en infrarouge
ν_{11}	A_u	wag. CCH	979	Inactive	-
ν_{40}	B_{2u}	as-rock. CCH	972	Infrarouge	Faible
ν_{19}	B_{1g}	as-rock. CCH	947	Raman	-
ν_{28}	B_{3g}	wag. CCH	947	Raman	-
ν_{47}	B_{3u}	s-str. C-C	902	Infrarouge	Faible
ν_{7}	A_g	s-str. C-C	690	Raman	-
ν_{20}	B_{1g}	scis. CCC	505	Raman	-
ν_{24}	B_{2g}	wag. CCC	411	Raman	-
ν_{8}	A_g	scis. CCC	411	Raman	-
ν_{48}	B_{3u}	scis. CCC	394	Infrarouge	Faible
ν_{33}	B_{1u}	wag. CCC	267	Infrarouge	Faible
ν_{12}	A_u	twist. C=C	182	Inactive	-
ν_{41}	B_{2u}	scis. CCC	181	Infrarouge	Faible
ν_{34}	B_{1u}	twist. C-C	-	Infrarouge	
ν_{13}	A_u	twist. C-C	-	Inactive	-
ν_{25}	B_{2g}	twist. C-C	-	Raman	-
ν_{29}	B_{3g}	twist. C-C	-	Raman	-

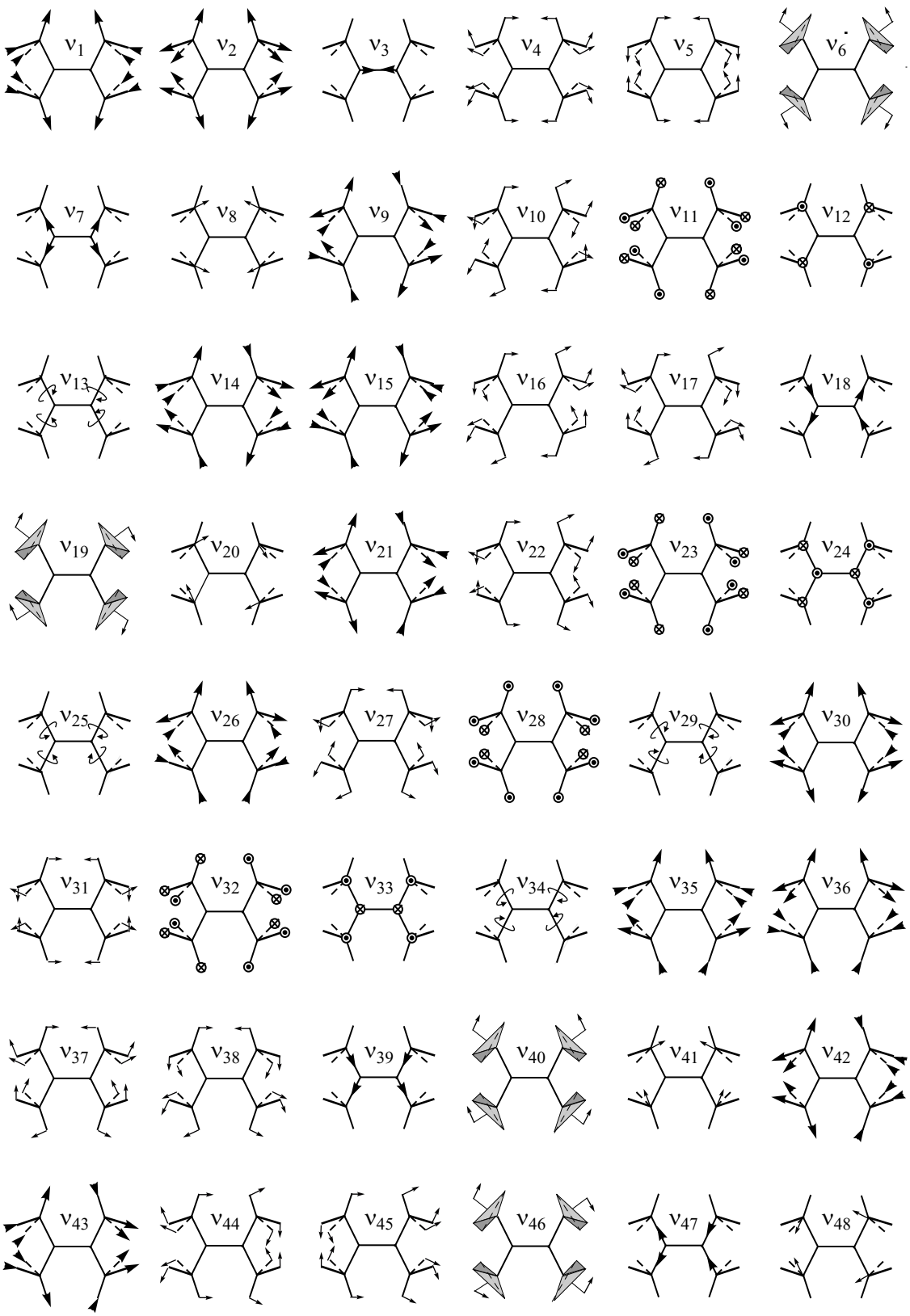

FIGURE D.6 – *Représentation des modes de vibration de la molécule de tétraméthyléthylène.*

Références bibliographiques

[1] D. S. Schonland. *La symétrie moléculaire*. Gauthier-villars, Paris, 1971.

[2] P. H. Walton. *Chimie et théorie des groupes*. De Boeck université, Paris, 2001.

[3] L. M. Harwood et D. W. Claridge. *Introduction to organic spectroscopy*. Oxford science publication, Oxford, 1997.

[4] G. Herzberg. *Molecular spectra and molecular structure : II. Infrared and raman spectra of polyatomic molecules*. Kierger publishing compagny, Malabar (Floride), 1988.

[5] R. S. Mulliken. *Electronic structures of polyatomic molecules and valence. IV. Electronic states, quantum theory of the double bond*. Phys. Rev., **43**, 279, (1933).

[6] *NIST Chemistry WebBook, http ://webbook.nist.gov/.*

[7] L. M. Serdlov et M. A. Kovner. *Vibrational spectra of polyatomic molecules*. John Wiley & sons, Newyork, 1974.

[8] R. P. Bauman. *Absorption spectroscopy*. Jonh Wiley & Song, New york, 1962.

Annexe E

Modes de vibration des dérivés éthyléniques

Les molécules de trichloroéthylène et de tétrachloroéthylène appartiennent respectivement aux groupes de symétrie C_s et D_{2h}. Les modes de vibration du trichloroéthylène et du tétrachloroéthylène sont schématisés parallèlement au plan de la molécule sur les Figures E.1 et E.2. Les flèches représentent les mouvements des atomes dans le plan principal de la molécule. Les croix représentent les mouvements en arrière du plan de la molécule et les ronds noirs les mouvements en avant du plan de la molécule. Les caractéristiques des bandes de vibration du trichloroéthylène et du tétrachloroéthylène sont répertoriées dans les Tableaux E.1 et E.2.

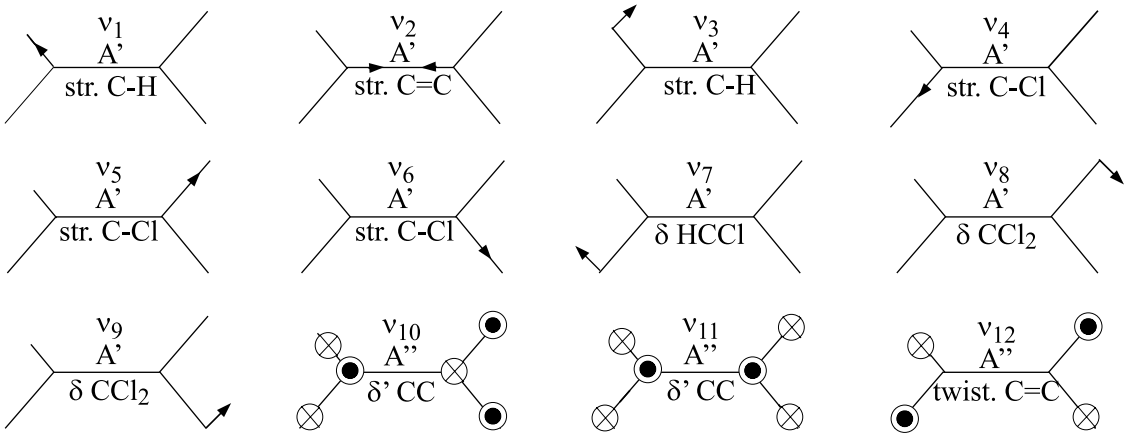

FIGURE E.1 – *Représentation des modes de vibration de la molécule de trichloroéthylène [1]. Les modes sont actifs en Raman et infrarouge. Les abréviations str. , twist. , δ et δ' désignent respectivement les mouvements d'élongation, de torsion, de déformation angulaire dans le plan et hors du plan de la molécule.*

TABLEAU E.1 – *Attributions des bandes fondamentales de vibration du trichloroéthylène gazeux [2]. Les modes sont actifs en Raman et infrarouge. Les abréviations str. , twist. , δ et δ' désignent respectivement les mouvements d'élongation, de torsion, de déformation angulaire dans le plan et hors du plan de la molécule.*

Mode de vibration	Mode de symétrie	Type de vibration	Nombre d'onde / cm^{-1}	Intensité en infrarouge
ν_1	A'	str. C-H	3082	Faible
ν_2	A'	str. C=C	1586	Moyenne
ν_3	A'	δ C_2H	1247	Moyenne
ν_4	A'	str. C-Cl	931	Forte
ν_{10}	A"	δ' CC	840	Forte
ν_5	A'	str. C-Cl	780	Forte
ν_6	A'	str. C-C	630	Forte
ν_{11}	A"	δ' CC	451	Forte
ν_7	A'	δ HCCl	384	-
ν_8	A'	δ CCl_2	277	-
ν_{12}	A"	twist. C=C	215	-
ν_9	A'	δ CCl_2	178	-

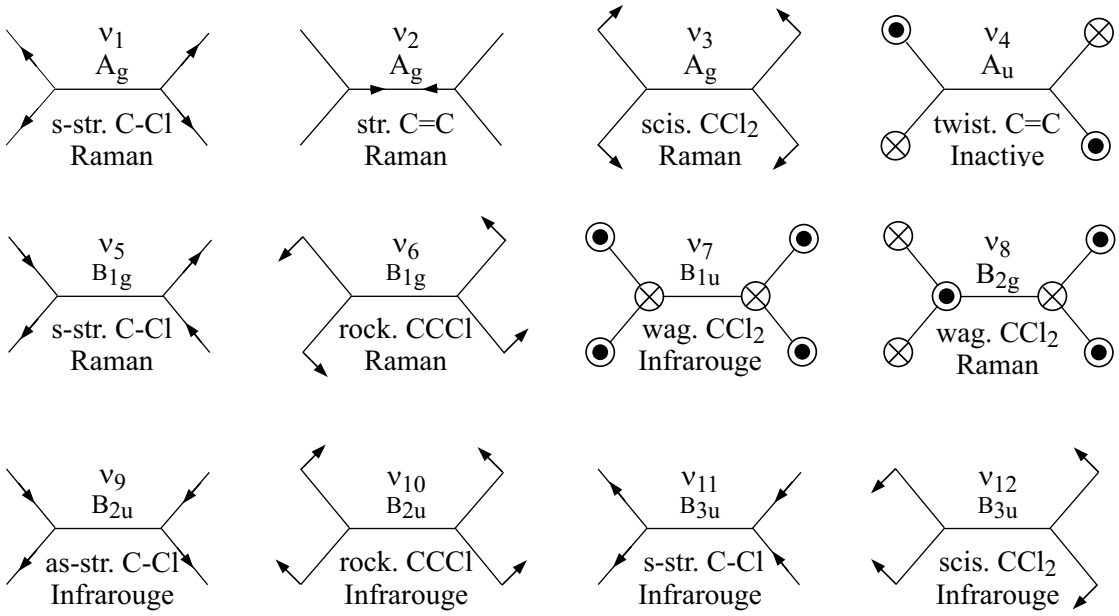

FIGURE E.2 – *Représentation des modes de vibration de la molécule de tétrachloroéthylène [1]. Les abréviations str., wag., scis., rock. et twist. désignent respectivement les vibrations d'élongation qui peuvent être symétriques (s) ou asymétriques (as), de balancement, de cisaillement, de rotation plane et de torsion.*

TABLEAU E.2 – *Attributions des bandes fondamentales de vibration du tétraméthyléthylène gazeux [3]. Les abréviations str., wag., scis., rock. et twist. désignent respectivement les vibrations d'élongation qui peuvent être symétriques (s) ou asymétriques (as), de balancement, de cisaillement, de rotation plane et de torsion.*

Mode de vibration	Mode de symétrie	Type de vibration	Nombre d'onde / cm^{-1}		Intensité en infrarouge
ν_1	A_g	s-str. C-Cl	1571	Raman	-
ν_5	B_{1g}	as-str. C-Cl	1000	Raman	-
ν_9	B_{2u}	as-str. C-Cl	908	Infrarouge	Forte
ν_{11}	B_{3u}	s-str. C-Cl	771	Infrarouge	Forte
ν_8	B_{2g}	wag. CCl_2	512	Raman	-
ν_2	A_g	str. C=C	447	Raman	-
ν_6	B_{1g}	rock. CCCl	347	Raman	-
ν_{12}	B_{3u}	scis. ClCCl	310	Infrarouge	Faible
ν_7	B_{1u}	wag. CCl_2	288	Infrarouge	Moyenne
ν_3	A_g	scis. ClCCl	237	Raman	-
ν_{10}	B_{2u}	rock. CCCl	176	Infrarouge	Forte
ν_4	A_u	twist. C=C	110	Inactive	-

Références bibliographiques

[1] G. Herzberg. *Molecular spectra and molecular structure : II. Infrared and raman spectra of polyatomic molecules.* Kierger publishing compagny, Malabar (Floride), 1988.

[2] Z. KisieL et L. Pszczolkowski. *Assignment and Analysis of the mm-wave Rotational Spectrum of Trichloroethylene : Observation of a New, Extended R-band and an Overview of High -J,R-Type Bands.* J. Mol. Spect., **178**, 125, (1996).

[3] *NIST Chemistry WebBook, http ://webbook.nist.gov/.*

Annexe F

Procédure de simulation

Les phénomènes physiques ayant lieu aux surfaces et aux interfaces se situent à l'échelle de l'atome. Une compréhension des processus mis en jeu à cette échelle permet d'apporter des éclaircissements sur leurs effets aux niveaux mésoscopique et macroscopique. C'est ainsi que la simulation numérique de la dynamique moléculaire a été mise en œuvre pour étudier l'adsorption sur une zéolithe MFI totalement silicique : la silicalite. Ce travail a été en grande partie réalisé dans le cadre de la thèse de Decrette [1]. Seuls sont explicités dans cette annexe les différents systèmes étudiés et les principaux éléments de la simulation.

Une méthode orginale appelée "Transitory Non-Equilibrium Molecular Dynamics" (TNEMD) a été mise au point pour étudier l'adsorption d'un gaz sur un matériau poreux à partir des conditions initiales hors équilibre. Chaque système simulé est thermodynamiquement fermé. Il est constitué au départ d'un agrégat de silicalite vide qui est mis en contact avec un gaz ayant un volume fixe. Par adsorption à travers la surface externe, l'agrégat se rempli d'éthylène (ou de tétraméthyléthylène) jusqu'à ce qu'en moyenne chaque molécule qui désorbe soit remplacée par une autre qui s'adsorbe : c'est l'état d'équilibre. Ce processus mime le phénomène d'adsorption et permet d'accéder non seulement aux grandeurs caractérisant la dynamique du processus d'adsorption (coefficients de diffusion de Fick, chemin diffusionnel) mais aussi aux grandeurs thermodynamiques à l'état d'équilibre (capacité d'adsorption...) et aux propriétés vibrationnelles du système. Dans ce travail, seules sont présentées les données à l'équilibre : les isothermes d'adsorption, les énergies d'adsorption, les positions des molécules dans la zéolithe et les spectres infrarouge de la silicalite et des molécules adsorbées.

La zéolithe et les molécules sont modélisées par un modèle flexible "all-atom" dans lequel la dynamique de chaque atome est simulée par intégration des équations classiques du mouvement. L'agrégat de silicalite est composé de 18 mailles élémentaires avec une structure cristallographique orthorhombique *Pnma*. Les paramètres cristallographiques considérés sont ceux proposés par van Koningsveld *et al.* [2] (a = 2,0022, b = 1,9899 et

c = 1,3383 nm). Les canaux droits sont orientés selon l'axe [010] et les dimensions de l'agrégat sont égales à $3a$, $2b$ et $3c$. Différents systèmes avec 10, 35, 50, 75, 100, 150 et 200 molécules d'éthylène ont été simulés à 300 et à 260 K pour obtenir des remplissages allant de 0,5 à 10 moléc.maille^{-1}. Dans le cas du tétraméthyléthylène, les systèmes avec 20 et 100 molécules ont été simulés à 300 K pour obtenir des remplissages de l'ordre de 1,25 et 5,36 moléc.maille^{-1}.

Pour décrire la zéolithe, la simulation prend en compte des potentiels intermoléculaires et intramoléculaires alors que la dynamique des molécules adsorbées est gouvernée par des potentiels intramoléculaires [1, 3]. Les interactions intermoléculaires sont calculées à partir d'un potentiel de paire de type *Lennard-Jones (12-6) (LJ)*. Les interactions intramoléculaires sont décrites par un champ de forces appelé Delft Molecular Mechanics (DMM) [4]. Ce champ de potentiel (DMM) inclut entre autre des forces électrostatiques qui ont été négligées dans ces calculs. Cela se justifie par le fait que la molécule d'éthylène (et de tétraméthyléthylène) est non polaire et par conséquent l'interaction des molécules avec leur environnement est principalement gérée par des forces de type répulsion/dispersion incluses dans le modèle Lennard-Jones. Ce champ de force comprend les potentiels d'*élongation*, de *déformation angulaire*, de *torsion*, de *sortie de plan*, de couplage *élongation/déformation angulaire*.

Références bibliographiques

[1] A. Decrette. *Etude par simulation numérique de la dynamique moléculaire de l'adsorption de l'éthylène et du n-butane dans la silicalite-1. Modélisation des spectres d'absorption infrarouge et de la cinétique d'adsorption.* Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, 2004.

[2] H. van Koningsveld, H. van Bekkum, et J. C. Jansen. *On the location and disorder of the tetrapropylammonium (TPA) ion in zeolite ZSM-5 with improved framework accuracy.* Acta Crystallogr., **B43**, 127, (1987).

[3] V. Bernardet, A. Decrette, J. M. Simon, O. Bertrand, G. Weber, et J. P. Bellat. *Experimental and Simulated Infrared Spectroscopic Studies of the Interaction of Ethylene on a MFI Zeolite.* Mol. Phys., **102**, 1859, (2004).

[4] A. C. T. van Duin, J. M. A. Baas, et B. van de Graaf. *Delft molecular mechanics : A new approach to hydrocarbon force fields. Inclusion of a geometry-dependent charge calculation.* J. Chem. Soc., Faraday Trans., **90**, 2881, (1994).

Publications et communications

Publications

1. V. Bernardet, A. Decrette, J. M. Simon, O. Bertrand, G. Weber et J. P. Bellat.
Experimental and simulated infrared spectroscopic studies of the interaction of ethylene on a MFI zeolite.
Molecular Physics, **102**, 1859-1870, (2004).

2. V. Bernardet, A. Decrette, J. M. Simon, O. Bertrand, G. Weber et J. P. Bellat,
Infrared spectroscopic studies of ethylene adsorption on silicalite : experiments and molecular dynamics simulations.
Adsorption, **11**, 383-389, (2005).

3. V. Bernardet, A. Decrette, J. M. Simon, O. Bertrand, G. Weber et J. P. Bellat,
Gravimetric and FTIR study of interaction of tetramethylethylene on a MFI zeolite.
Studies in Surface Science and Catalysis, **158B**, 1145-1152, (2005).

4. O. Bertrand, G. Weber, S. Maure, V. Bernardet, J. P. Bellat et C. Paulin,
Spectroscopic signatures of VOC physisorption on microporous solids. Application for trichloroethylene and tetrachloroethylene adsorption on MFI zeolites.
J. Phys. Chem. B., **106**, 13312-13321, (2005).

Communications

1. A. Decrette, V. Bernardet, J. M. Simon, O. Bertrand, G. Weber, J. P. Bellat,
Molecular dynamics simulation of the FTIR spectra of a MFI zeolite interacting with ethylene. Comparison with experimental data,
XXVI European Congress on Molecular Spectroscopy, Villeneuve d'Ascq, France, du 1 au 6 septembre 2002 (affiche).

2. V. Bernardet,
Etude de l'adsorption de l'éthylène sur une zéolithe de type MFI,
IV^{ème} Journée des Ecoles Doctorales Louis Pasteur et Carnot, Dijon, le 15-16 mai 2003 (affiche).

3. A. Decrette, V. Bernardet, J. M. Simon, O. Bertrand, G. Weber, J. P. Bellat,

Experimental and simulated infrared spectroscopic studies of the interaction of ethylene on a MFI zeolite,

18^{th} Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy, Dijon, France, du 8 au 12 septembre 2003 (affiche).

4. V. Bernardet, A. Decrette, J. M. Simon, O. Bertrand, G. Weber, J. P. Bellat,

Infrared spectroscopic studies of ethylene adsorption on silicalite : experiments and molecular dynamics simulations,

8^{th} International Conference on Fundamentals of Adsorption, Sedona, Arizona, USA, du 23 au 28 mai 2004 (affiche).

5. V. Bernardet, A. Decrette, O. Bertrand, G. Weber, J. M. Simon, J. P. Bellat,

Etude macroscopique et microscopique de l'adsorption de l'éthylène sur une zéolithe de type MFI,

$20^{ème}$ Réunion du Groupe Français des Zéolithes, Dijon, France, du 14 mars au 19 mars 2004 (affiche).

6. S. Maure, V. Bernardet, O. Bertrand, G. Weber, J. P. Bellat,

Signatures spectroscopiques de l'interaction d'un dérivé chloré avec une zéolithe MFI,

$20^{ème}$ Réunion du Groupe Français des Zéolithes, Dijon, France, du 17 mars au 19 mars 2004 (affiche).

7. V. Bernardet,

Adsorption de l'éthylène sur une zéolithe MFI,

$V^{ème}$ Journée des Ecoles Doctorales, Besançon, France, les 6 et 7 mai 2004 (oral).

8. V. Bernardet, A. Decrette, J. M. Simon O. Bertrand, G. Weber, J. P. Bellat,

Experiments and molecular dynamics simulation studies of adsorption of ethylene on MFI zeolite,

Summer School "Molecules Trapped in Solids", Dijon, France du 13 au 17 septembre 2004 (affiche).

9. V. Bernardet, J. M. Simon, O. Bertrand, G. Weber, J. P. Bellat,

Etude expérimentale et simulation de l'interaction du tétraméthyléthylène sur une zéolithe de type MFI,

$21^{ème}$ Réunion du Groupe Français des Zéolithes, Sevrier (Lac d'Annecy), France, du 16 mars au 18 mars 2005 (affiche).

10. V. Bernardet, J.M. Simon, O. Bertrand, G. Weber, J.P. Bellat,

Adsorption and FTIR study of the interaction of tetramethylethylene on a MFI zeolite : Experiments and molecular dynamics simulation,

3^{rd} International Federation of European Zeolite Associations Conference, Prague, République Tchèque du 23 au 26 août 2004 (affiche).

Participation à des réunions scientifiques n'ayant pas donné lieu à communications

Atelier sur la spectroscopie des molécules piégées dans les solides, Dijon, 26 mai 2003.

VI^{ème} Journée des Ecoles Doctorales, Dijon, France, les 18 et 19 mai 2005.

"Tu es assis près d'un ruisseau et tu as soif. Même si tu es idiot, tu sais que l'eau va te désaltérer. C'est ça comprendre..."

Barjavel