

THESE

PRÉSENTÉE

Devant L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD – LYON I

POUR OBTENIR

LE DOCTORAT DE TROISIEME-CYCLE

Spécialité CHIMIE PHYSIQUE

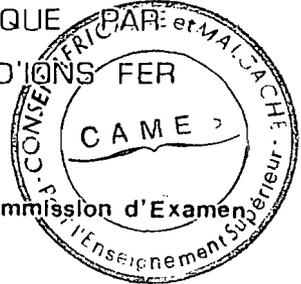
CONSEIL AFRICAIN ET MALGACHE
POUR L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

PAR C. A. M. E. S. — OUAGADOUGOU

YAPI

ASSEMBLE JUN 1995.....
Enregistré sous n° #00864

PHOTOXYDATION DE L'ACIDE FORMIQUE
L'OXYGENE EN PRESENCE D'IONS FER



Soutenu le 12 Octobre 1984 devant la Commission d'Examen

- | | | | |
|-------------------|------|----------------|--------------|
| M . | S.J. | TEICHNER . . . | Président |
| M ^{me} . | M. | BIDEAU | } Examineurs |
| M . | B. | CLAUDEL | |
| M . | P. | CLECHET | |
| M ^{me} . | L. | FAURE | |
| M . | B. | POUYET | |

00864

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON I

Président honoraire : M. le Professeur J. BOIDIN

Administrateur Provisoire : M. le Professeur C. DUPUY

Administrateur Provisoire Adjoint : M. le Professeur J. CHANEL

Administrateur Provisoire Adjoint : M. le Professeur R. MORNEX

Secrétaire Général de l'Université : M. F. MARIAN!

U.E.R. de Médecine GRANGE-BLANCHE.....	M. le Pr. Paul ZECH
U.E.R. de Médecine ALEXIS CARREL.....	M. le Pr. René MORNEX
U.E.R. de Médecine LYON NORD.....	Mme le Pr. PINET
U.E.R. de Médecine LYON SUD.....	M. le Pr. Jean NORMAND
U.E.R. Faculté de Pharmacie.....	M. le Pr. C.A. BIZOLLON
U.E.R. des Techniques de Réadaptation.....	M. le Pr. EYSSETTE
U.E.R. de Biologie Humaine.....	M. le Pr. P.A. BRYON
U.E.R. E.P.S.....	M. A. MILLON, Pr d'E.P.S.
U.E.R. Faculté d'Odontologie.....	M. le Pr. Jean LABE
U.E.R. de Mathématiques.....	M. René REDON, M.A.
U.E.R. de Physique.....	M. le Pr. Robert UZAN
U.E.R. de Chimie et Biochimie.....	Mme A. VARAGNAT, M.A.
U.E.R. des Sciences de la Nature.....	M. le Pr. ELMI
U.E.R. des Sciences Physiologiques.....	Mme le Pr. J.F. WORBE
U.E.R. de Physique Nucléaire.....	M. le Pr. E. ELBAZ
I.U.T. I.....	M. le Pr. J. GIELLY
I.U.T. II.....	M. le Pr. P. MICHEL
Observatoire de Lyon.....	M. MONNET, Astronome Adjoint
U.E.R. de Mécanique.....	M. le Pr. BATAILLE

A mon père
A ma mère
A mes frères
A mes soeurs
A ma fiancée
A tous ceux qui me sont chers,

En témoignage de ma reconnaissance
et de ma profonde affection.

Le présent travail a été effectué de 1981 à 1984 au Laboratoire de Cinétique et Génie Chimiques de l'I.N.S.A. de Lyon, sous la direction de Monsieur le Professeur B.CLAUDEL ; qu'il veuille bien trouver ici l'expression de mes sentiments de profonde reconnaissance pour la vaste expérience dont il m'a fait profiter dans son service et aussi pour l'attention avec laquelle il a dirigé ce travail. Les discussions fructueuses que j'ai eues avec lui et les conseils judicieux que j'ai reçus de lui, m'ont été précieux. Je tiens à lui exprimer mes sincères remerciements.

Monsieur S.J. TEICHNER, Professeur à l'Université Claude Bernard (Lyon I) m'a permis d'acquérir des connaissances très diverses en Cinétique Chimique et Catalyse. Qu'il me soit permis de lui témoigner ma profonde et respectueuse reconnaissance pour la formation dont j'ai bénéficié ainsi que pour l'honneur qu'il me fait en assurant la présidence de mon jury.

Madame L.FAURE, Maître-Assistante, Messieurs les Professeurs P.CLECHET et B.POUYET respectivement à l'Institut National des Sciences Appliquées, à l'Ecole Centrale et à l'Université Claude Bernard ont accepté d'examiner ce travail. Je suis particulièrement heureux de leur exprimer ma vive gratitude.

Il m'est agréable de remercier Madame BIDEAU Assistante et Monsieur OTTERBEIN Maître-Assistant à l'I.N.S.A. pour la part qu'ils ont prise dans la réalisation de mes expériences. J'ai apprécié de trouver auprès d'eux conseils et encouragements et de faire appel à la fois à leur compétence et à leur amitié.

J'exprime ma sympathie à tous les membres du laboratoire qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Mesdemoiselles GARCIANE, LAIB et SAUVAN se sont acquittées avec dévouement de la tâche de dactylographie de ce mémoire. Monsieur MARTIN s'est occupé avec soin de la réalisation des figures. Qu'ils veuillent tous trouver ici l'expression de ma reconnaissance.

NOTATIONS

- A acide formique
- B Oxygène
- b constante
- C concentration
- D complexe $\left[\text{Fe}(\text{HCOO})_n \right]^{(3-n)+}$
- D* Complexe activé $\left[\text{Fe}(\text{HCOO})_n \right]^{(3-n)+}$
- D.O. densité optique
- f force ionique
- I intensité lumineuse
- I' intensité du faisceau lumineux à l'entrée de la solution
- I'' intensité du faisceau lumineux à la sortie de la solution
- } par unité
d'aire
- k constante de vitesse
- K constante d'équilibre
- K_H constante de Henry
- ln logarithme népérien
- log logarithme à base 10
- m masse du charbon actif
- n nombre d'ions formiate
- P pression
- R constante des gaz parfaits
- r vitesse

t temps
T température (absoluë ou celsius)
 \bar{V} débit volumique
w puissance lumineuse émise par la lampe à une longueur d'onde déterminée

INDICES

A relatif à l'acide formique
a intensité absorbée
B relatif à l'Oxygène
cat catalyse
f en fin de réaction
i à l'interface liquide-gaz
j numéro de grille
l dans la phase liquide
o à l'instant initial
Ox Oxydation
red reduction
s sans grille
t quantité totale à l'instant t
v par unité de volume

LETTRES GRECQUES

α, β constantes

λ longueur d'onde

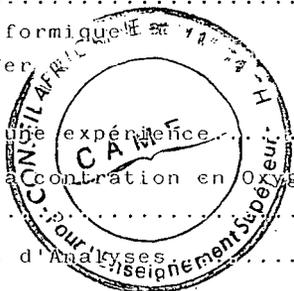
ϵ coefficient d'extinction molaire des ions fer.

θ transmission

ϕ rendement quantique

TABLE DES MATIERES

	pages
<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE I - TECHNIQUES EXPERIMENTALES</u>	
I.1. Dispositif expérimental.....	5
I.1.1 le réacteur.....	5
I.1.2. Source d'irradiation.....	5
I.1.3 Réactifs.....	6
- acide formique	
- ions fer	
Description d'une expérience.....	6
Variation de la concentration en Oxygène dissous.....	6
I.2 Méthodes d'Analyses.....	7
<u>CHAPITRE II - CINETIQUE DE L'OXYDATION PHOTOCATALYTIQUE DE L'ACIDE FORMIQUE EN PRESENCE DES IONS FER</u>	
II.1. expériences préliminaires.....	9
II.1.1 solution aqueuse d'acide formique + lumière ($\lambda > 300$ nm).....	9
II.1.2 solution aqueuse formique + Fe^{3+} à l'obscurité.....	9
II.1.3. solution aqueuse + Fe^{3+} + courant d'oxygène (28 l/h) à l'obscurité.--	9
II.1.4 solution aqueuse formique + Fe^{3+} + courant d'azote + lumière.....	9
II.1.5 solution aqueuse d'acide formique + Fe^{2+} + courant d'oxygène à l'obscu- rité.....	10



II.1.6	solution aqueuse d'acide formique + Fe^{2+} + courant d'oxygène + Lumière.....	10
II.1.7	Vérification de la constance de la somme (Fe^{3+}) + (Fe^{3+}).....	11
II.1.8	Conclusions.....	12
II.2	Oxydation photocatalytique de HCOOH en présence d'ions fer, d'oxygène et de lumière.....	12
II.2.1	Variation de la vitesse de réaction en fonction de la concentration en oxygène dissous.....	13
II.2.2	Influence de la température et Energie d'activation.....	14
II.2.3	Influence de l'intensité lumineu- se sur la vitesse de réaction..	16
II.3	Conclusions.....	18

CHAPITRE III - ETUDE EN CINÉTIQUE INITIALE DE LA RÉDUCTION
de Fe^{3+} par HCOOH

III.1	résultats cinétiques.....	19
III.2	Mécanisme réactionnel.....	20

CHAPITRE IV - ETUDE EN CINÉTIQUE INITIALE DE L'OXYDATION
de Fe^{2+} par l'oxygène

	Travaux antérieurs.....	23
	Expériences.....	23
IV.1	Influence de la concentration initiale en Fe^{2+} sur la vitesse initiale $r_{V_o(\text{ox})}$	29

IV.2	Influence de la concentration initiale en HCOOH sur la vitesse initiale de réaction.....	30
IV.3	Influence de la concentration initiale en oxygène dissous C_{B10} sur la vitesse initiale de réaction.....	30
IV.4	Détermination du rendement quantique.....	31
IV.5	Mécanisme de l'oxydation de Fe^{2+} par l'oxygène.....	32
	Remarques.....	32

CHAPITRE V -

<u>MECANISME D'ENSEMBLE DE LA CATALYSE ET</u>	
<u>CONCLUSIONS</u>	34

INTRODUCTION

La plupart des "eaux usées" d'origine industrielle ou résiduaire contiennent des quantités considérables d'impuretés organiques .

Les méthodes de dégradation biologique de ces impuretés ne conviennent pas lorsque ces dernières ne sont pas biodégradables, et, a fortiori, lorsqu'elles sont toxiques pour les micro-organismes . C'est pourquoi les méthodes de la chimie classique gardent leur valeur. Elles sont généralement fondées sur des réactions d'oxydation (par le chlore, l'ion hypochlorite, l'ozone, le peroxyde d'hydrogène ...)

L'oxygène lui-même apparaît à première vue comme un agent d'oxydation économiquement intéressant; mais en fait sa mise en oeuvre requiert des techniques relativement coûteuses en raison de la difficulté de réaliser des oxydations complètes avec ce réactif .

Parmi ces techniques, la catalyse est tout indiquée, en raison de son rôle à la fois accélérateur et orienteur. C'est ainsi que le Laboratoire a montré qu'il était possible de réaliser l'oxydation complète de l'acide formique par l'oxygène en solution aqueuse, à des températures voisines de 100°C, en présence de palladium déposé sur alumine [1] .

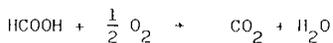
Si l'on veut réaliser cette réaction dans des conditions plus "douces", il faut activer le catalyseur par une voie autre que thermique, par exemple par la lumière. Lorsque le photocatalyseur est hétérogène, le système est triphasique, et les études correspondantes sont encore peu nombreuses. Le tableau I en donne quelques exemples (excluant les réactions électrochimiques) .

Nous avons consacré cette étude à la photocatalyse homogène de l'oxydation par l'oxygène de l'acide formique en solution aqueuse .

TABLEAU I

REACTION	PHOTOCATALYSEUR HETEROGENE	REFERENCE
OXYDATION DES IONS CYANURE ET SULFITE	ZnO, TiO ₂	[2]
OXYDATION DE L'ACIDE FORMIQUE	ZnO TiO ₂	[3] [4]
OXYDATION DE L'ACIDE OXALIQUE	TiO ₂ , Fe ₂ O ₃ , ZnO, ZrO ₂ , Sb ₂ O ₄ , CeO ₂ , WO ₃	[5]
PHOTOLYSE D'ACIDES CARBOXYLIQUES	TiO ₂	[6]
OXYDATION DU PROPANOL.2	TiO ₂	[7]
OXYDATION D'HYDROCARBURES BENZENIQUES	TiO ₂ , ZnO, RuO ₂ , SrTiO ₃ , SiC	[8]

Le choix de l'acide formique résulte de la simplicité de la stoechiométrie de son oxydation complète



de l'expérience que nous avons acquise au Laboratoire dans l'étude de cette réaction, et aussi du caractère réaliste du choix de cette impureté qui est effectivement émise par les tanneries, teintureries, fabriques de tissus imprimés [9].

Le fait que le photocatalyseur est homogène simplifie le système, tant du point de vue de l'absorption lumineuse que du point de vue du transfert de masses. Le choix du photocatalyseur a été guidé par son aptitude à subir des cycles rédox en présence de lumière, si possible dans le domaine du visible. Il paraissait donc normal de s'adresser à des ions colorés d'éléments de transition. Parmi ceux-ci, des expériences préliminaires nous ont conduits à nous intéresser au fer. Le tableau II donne certaines références bibliographiques parues sur l'emploi de ce photocatalyseur dans diverses oxydations de composés organiques. Il convient de noter que BENRATH [10], déjà, établit que la première séquence de réduction de Fe^{3+} à l'état de Fe^{2+} est suivie d'une autre, de réoxydation par l'oxygène de Fe^{2+} à l'état de Fe^{3+} .

TABLEAU II

REACTIF	RAYONNEMENT	REFERENCE
CH_3OH , $HCHO$, $HCOOH$, $C_2H_5OC_2H_5$, CH_3CHO	solaire	[10]
$HCOOH$	γ	[11]
$HCOOH$	UV	[12]

Après avoir décrit la méthode expérimentale, nous donnerons les résultats obtenus pour la photocatalyse.

Nous chercherons ensuite à les interpréter sur la base de mécanisme de BENRATH.

Nous serons ainsi conduits à étudier, en cinétique initiale la photo-réduction de Fe^{3+} par l'acide formique, puis toujours en cinétique initiale la photo-oxydation de Fe^{2+} par l'oxygène.

A l'état stationnaire de la photocatalyse, les vitesses de ces deux réactions doivent être égales, et égales à la vitesse de la photocatalyse, si notre hypothèse est correcte.

C'est à cette vérification que sera consacrée la dernière partie de notre étude.

CHAPITRE I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I.1. DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Une installation d'étude de réactions photochimiques comprend essentiellement une source d'irradiation et un réacteur dont au moins une partie est transparente à la fraction utile du rayonnement émis par la source.

I.1.1. LE REACTEUR (figure 1)

Le réacteur adopté est de type annulaire c'est-à-dire qu'il présente un puits central (2) où est placée la source d'irradiation (1).

Le puits central amovible utilisé est en verre pyrex. La paroi externe du réacteur est enveloppée de papier aluminium constituant une surface réfléchissante (3).

La température du réacteur est contrôlée par le thermomètre (5).

La boucle extérieure qui permet d'assurer l'agitation et de réguler la température comprend principalement une pompe centrifuge (9) dont le rotor est en téflon et le corps en polyéthylène et un échangeur de chaleur du type réfrigérant (8).

Sur la boucle se trouve aussi une vanne (7) qui permet le prélèvement d'échantillons destinés à être analysés. Le circuit d'amenée des gaz comprend les bouteilles d'oxygène et d'azote, deux manomètres à double détente, deux débitmètres (10), (11), un mélangeur de gaz (12) et un disperser en verre frité N° 3 (4).

Le mélange gazeux quitte le réacteur en passant par un réfrigérant (6) maintenu à des températures nettement inférieures à l'ambiante afin de limiter l'entraînement de la solution par évaporation. Il n'y a aucune partie métallique en contact avec la solution réactionnelle.

I.1.2. SOURCE D'IRRADIATION

Nous avons utilisé la lampe à vapeur de mercure haute pression de marque PHILIPS HPK 125 Watts à enveloppe de quartz. La lampe HPK 125 émet des raies discrètes et un fond continu. L'énergie émise par unité de temps dans tout l'espace pour les différentes raies est fournie par le constructeur (figure 2). Une photopile placée entre la paroi extérieur du réacteur et l'enveloppe réfléchissante permet de contrôler la constance de l'intensité émise. Nous avons utilisé la lumière de la lampe à mercure sans la filtrer autrement que par la paroi en verre pyrex c'est-à-dire que la lumière reçue par la solution contient toutes les raies et le fond continu correspondant à $\lambda > 300 \text{ nm}$

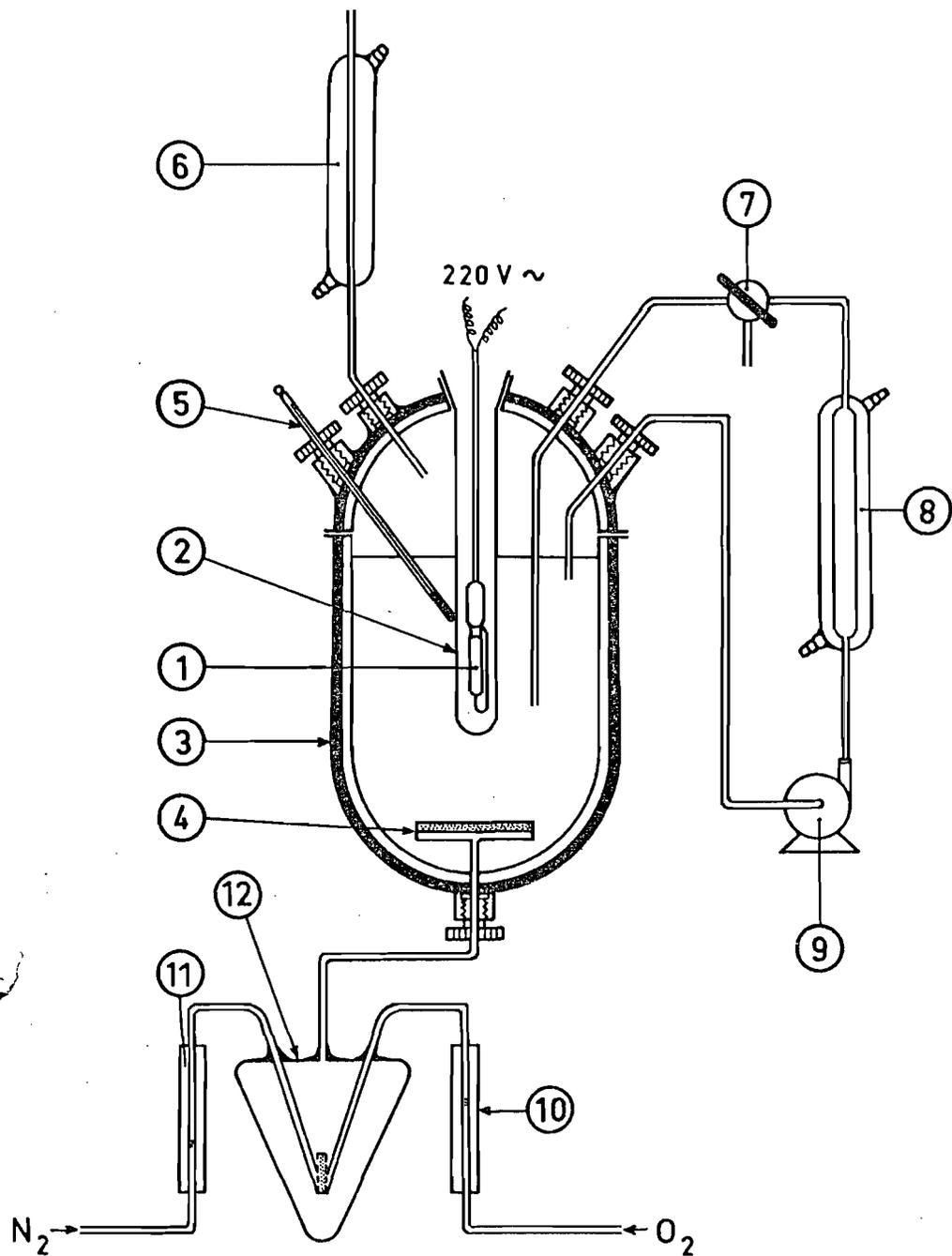


Fig. 1 .- Dispositif expérimental .

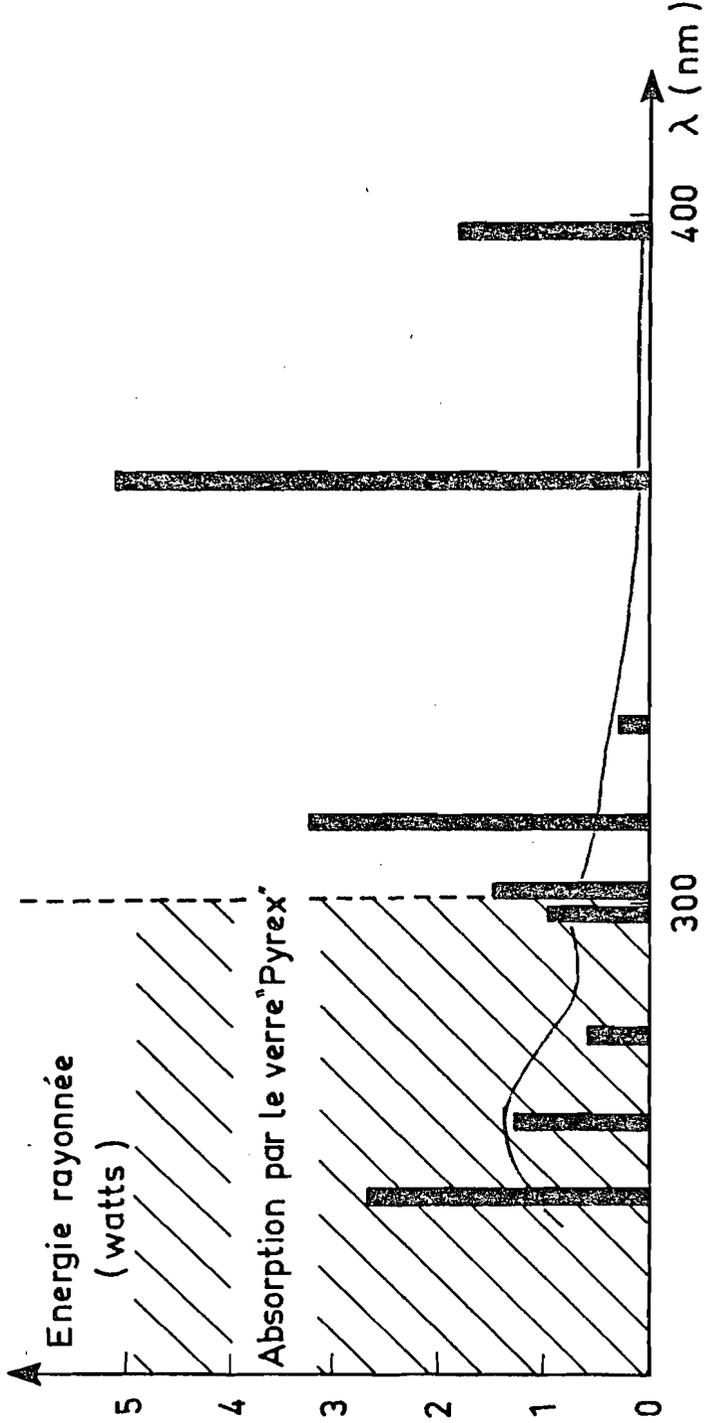


Fig. 2 .- Energie des raies émises par la lampe HPK 125 .

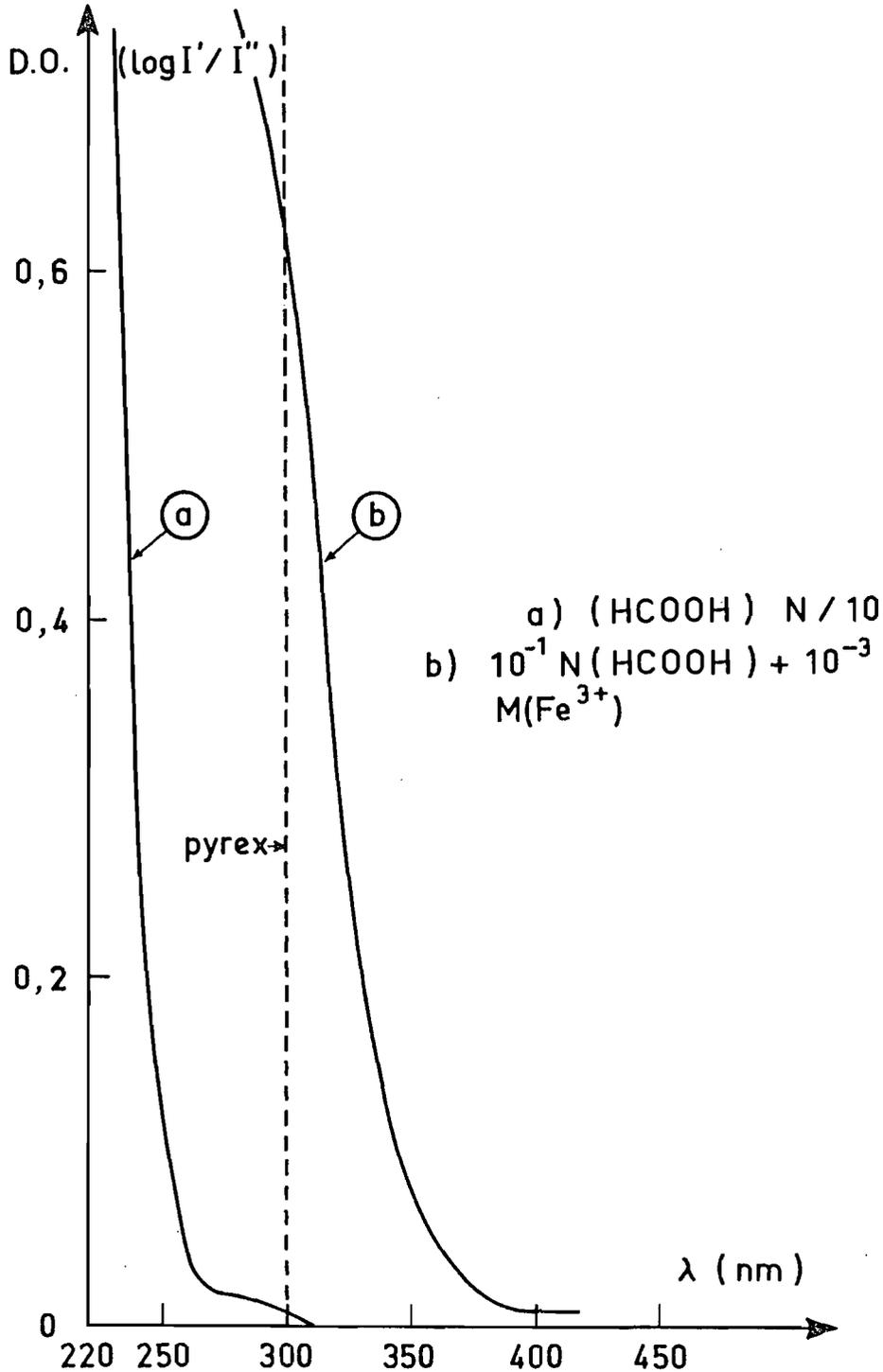


Fig. 3 .- Spectres d'absorption des solutions a et b.

I.1.3. REACTIFS

- Acide formique

Comme le montre la courbe a de la figure 3, l'acide formique absorbe fortement les radiations de longueurs d'ondes inférieures à 260 nm.

L'oxydation photocatalytique doit donc être étudiée dans un domaine de longueurs d'ondes où l'absorption directe de photons par HCOOH est négligeable mais où l'absorption par les ions fer est encore suffisamment importante. Ceci explique le rôle de filtre de la paroi en verre pyrex du puits central (2).

- Ions fer

Pour obtenir les solutions de Fe³⁺ nous partons de FeCl₃ · 6 H₂O. Une solution 10⁻³ M en Fe³⁺ et 10⁻¹ N en HCOOH commence à absorber les radiations de longueurs d'onde inférieures à 500 nm ; l'absorption devenant vraiment importante en dessous de 360 nm courbe b de la figure 3.

Les solutions de Fe²⁺ sont obtenues à partir du sel MOHR, sel très stable à l'air et à l'état solide [13].

Une solution de 10⁻² M/l de Fe²⁺ + 10⁻¹ M/l de HCOOH présente le spectre d'absorption de la figure 4.

DESCRIPTION D'UNE EXPERIENCE

Le réacteur contient au départ environ trois litres de solution. La pompe étant mise en marche, on effectue un premier prélèvement.

Les débits d'oxygène et d'azote étant ajustés, et la saturation de la solution formique par l'oxygène étant également atteinte, une minute après l'addition du catalyseur, on effectue un deuxième prélèvement. L'irradiation peut alors commencer. La lampe atteint un régime permanent de fonctionnement au bout d'environ une minute. On contrôle pendant l'expérience, la température la teneur en oxygène dissous et le débit du mélange gazeux.

La durée d'une expérience est d'au moins une heure.

VARIATION DE LA CONCENTRATION EN OXYGENE DISSOUS

- La composition de la phase gazeuse est obtenue à partir du débit de chaque gaz mesuré par les débitmètres (10) et (11) à débit volumique global constant.

On écrit :

$$\frac{\bar{V}_B}{\bar{V}_{N_2}} = \frac{P_B}{P_{N_2}}$$

$$P_B + P_{N_2} = 1 \text{ atm}$$

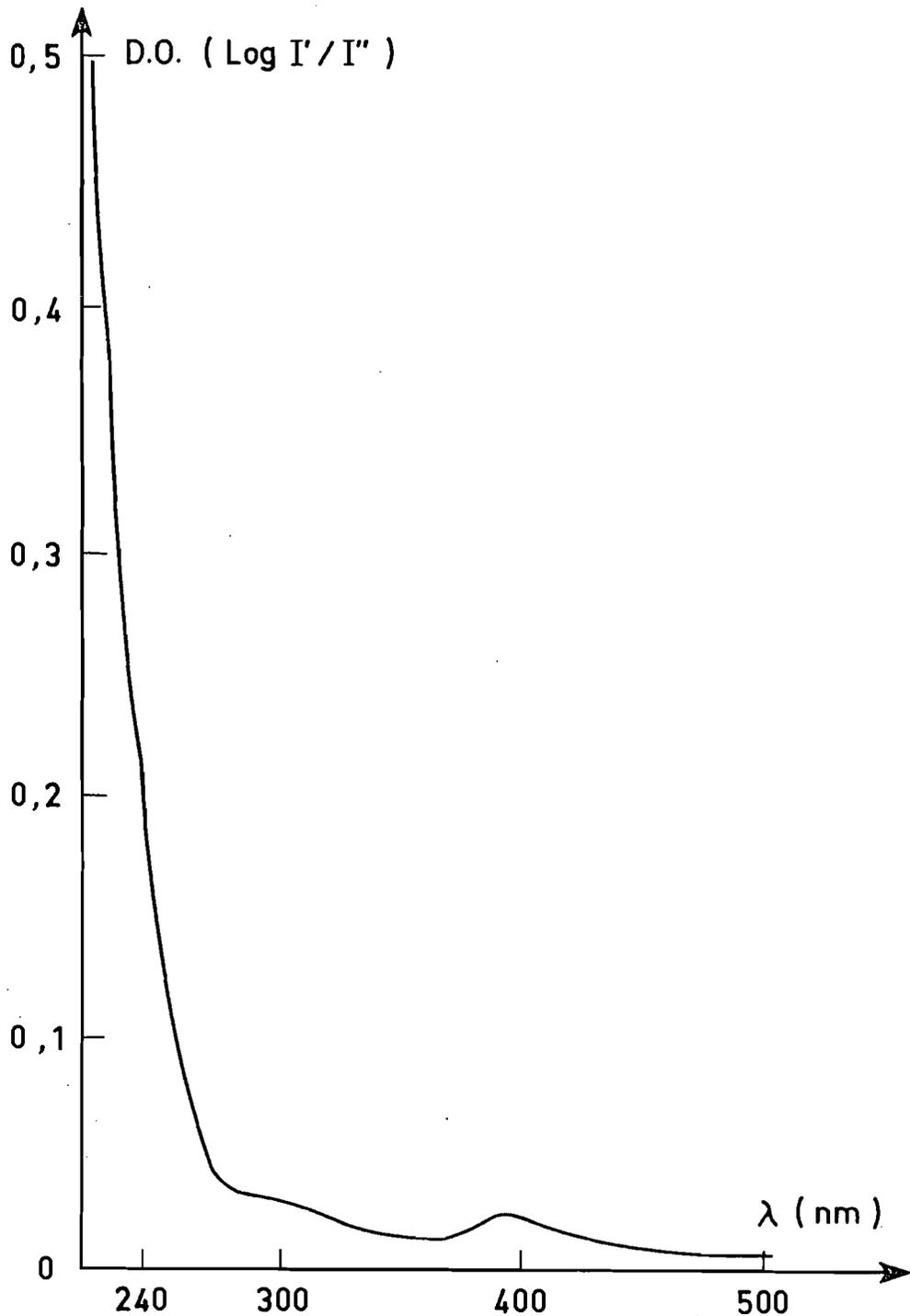


Fig. 4 .- Spectre d'absorption d'une solution de 10^{-2} mole / l de Fe^{2+} + 10^{-1} mole / l de HCOOH .

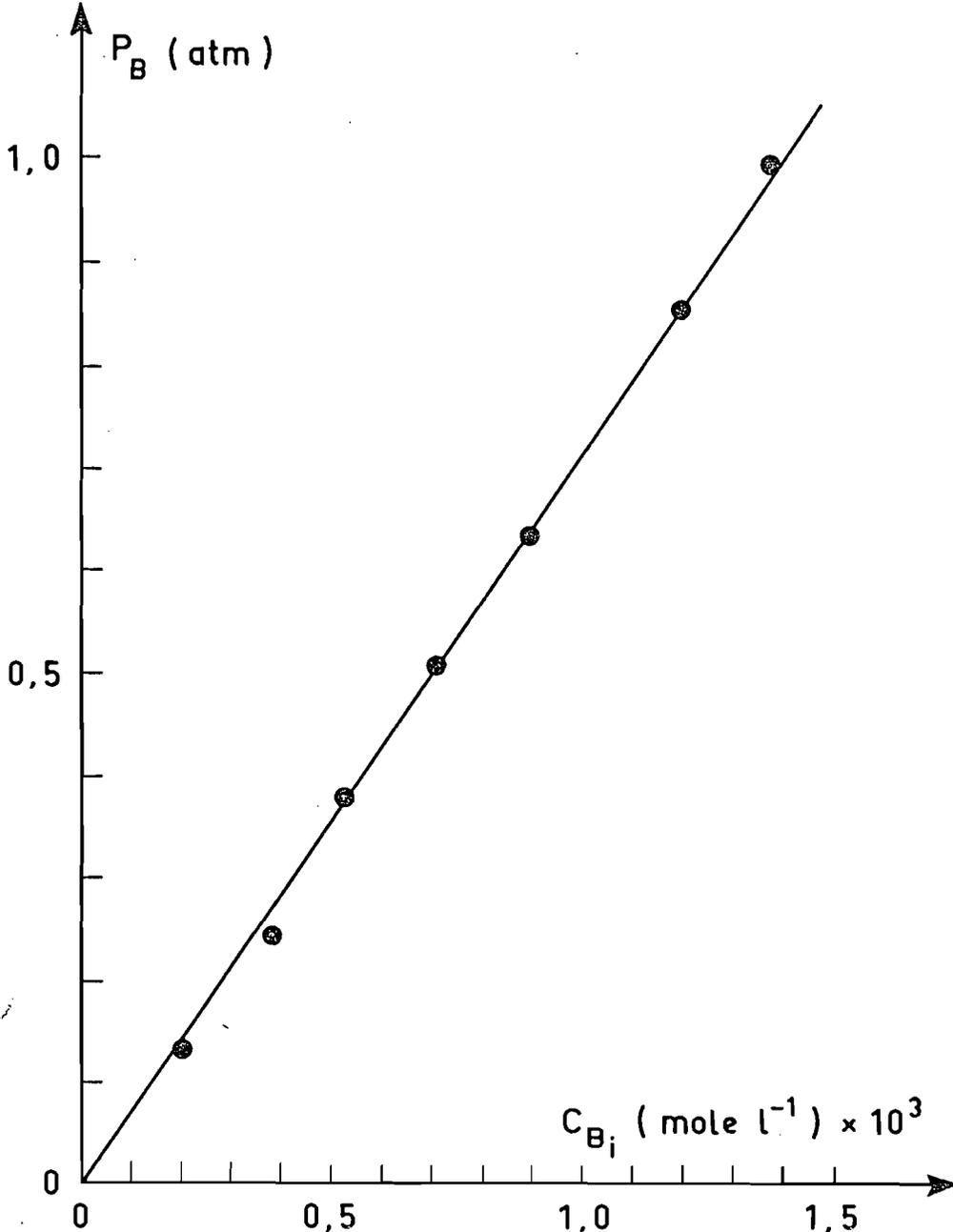


Fig. 5 .- P_B en fonction de C_{B_i}

phase gaz

phase liquide

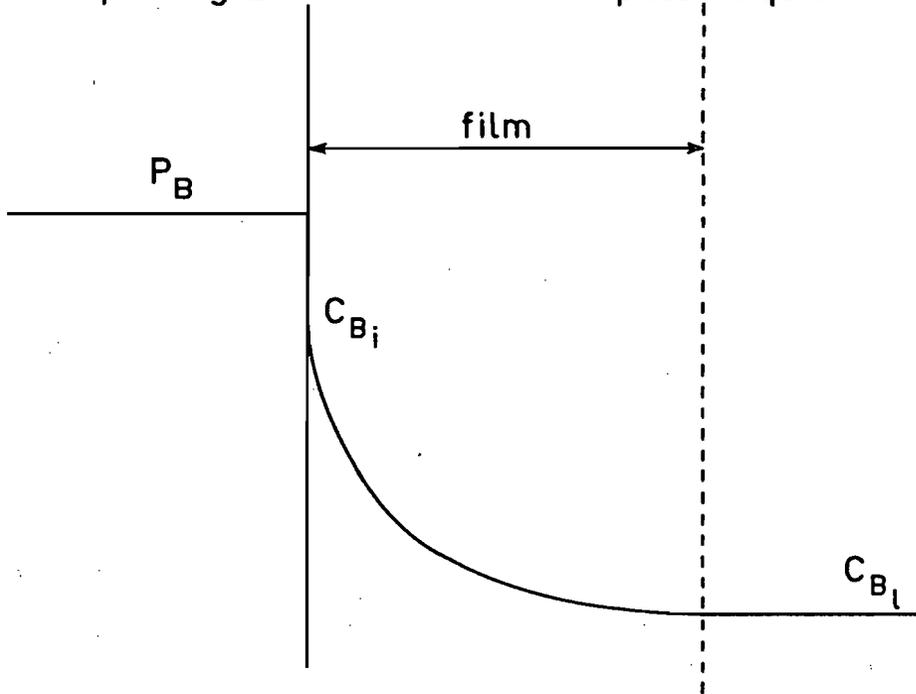


Fig. 6 .- Profil de concentration de l'oxygène dans la phase gaz et dans la phase liquide .

- La concentration en oxygène dissous dans la phase liquide en équilibre avec la phase gaz est calculée à partir de la loi de Henry ($P_B = K_H C_{B_i}$), les valeurs de K_H étant données par le tableau III.

T (°C)	K_H (atm. mole ⁻¹ . l)
24	738,5
25	765,0
26	788,4

[14]

TABLEAU III

Nos propres mesures à 24°C (figure 5) nous ont permis de trouver :

$$K_H = 740 \text{ atm. mole}^{-1} \cdot \text{l}$$

en bon accord avec la valeur du tableau III.

- En cours de réaction la concentration C_{B_i} en oxygène au sein de la phase aqueuse n'est pas la même que celle qui correspond à l'équilibre (figure 6)

1.2 METHODES D'ANALYSE

- La concentration en oxygène dissous est mesurée à l'aide d'un analyseur "Beckman 777" dont le principe repose sur l'électro-réduction et la détermination polarographique de l'oxygène.

- Le pH de la solution est contrôlé par un pH-mètre.

- La consommation de l'acide formique est suivie par prélèvements à intervalles de temps réguliers (1 ou 2 heures) d'une prise d'essai et dosage acidimétrique avec la soude N/10. Nous évaluons l'incertitude relative sur la concentration C_A à 1 % (incertitude de 0,1 cm³ sur la lecture de la burette).

- Il est très important de suivre en fonction du temps les concentrations en ions Fe²⁺ et Fe³⁺.

La méthode expérimentale utilisée a été la spectrophotométrie d'absorption. La méthode la plus courante de dosage des ions Fe³⁺ est celle utilisant le thiocyanate qui donne en milieu acide des complexes rouges [15] (figure 7). La figure 8 montre la courbe d'étalonnage de Fe³⁺ à 480 nm.

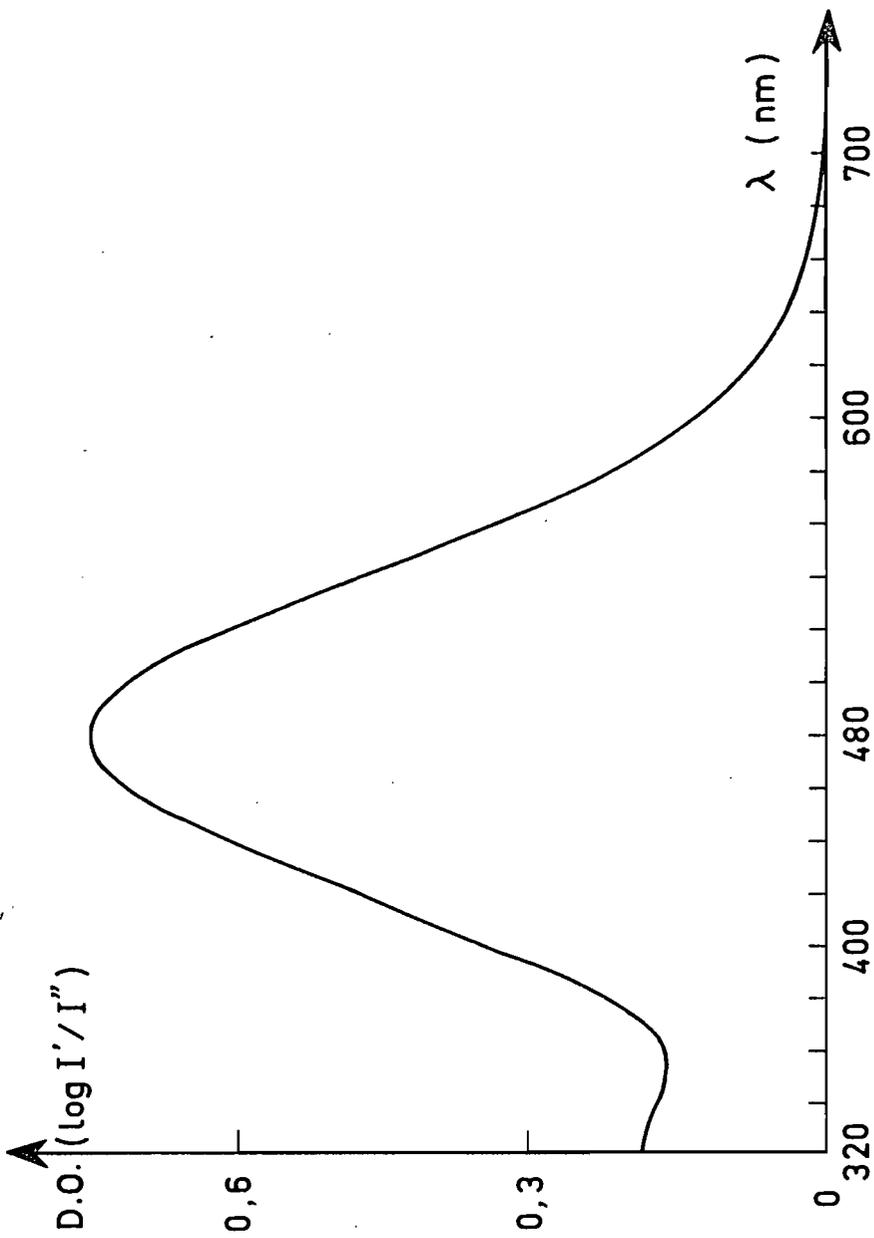


Fig. 7 .- Spectre d'absorption du complexe Fe³⁺ - Thiocyanate .

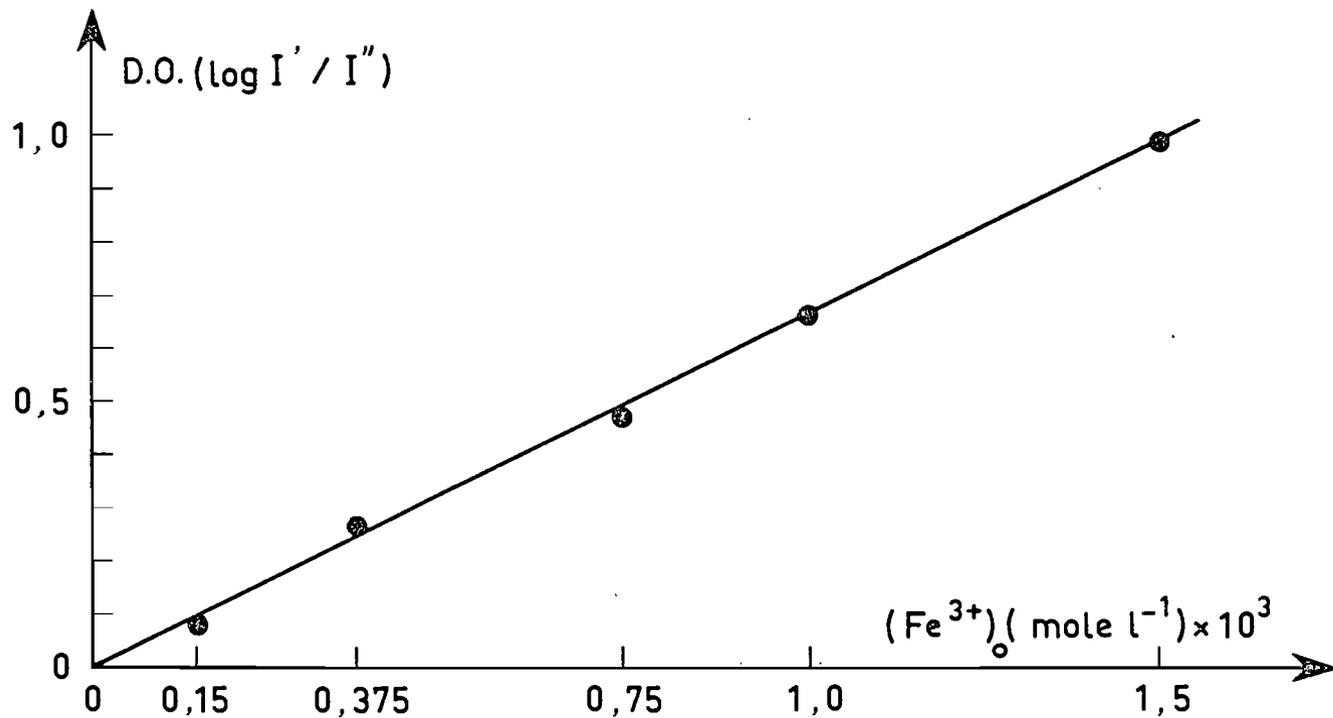


Fig. 8 .- Courbe d'étalonnage Fe^{3+} - Thiocyanate .

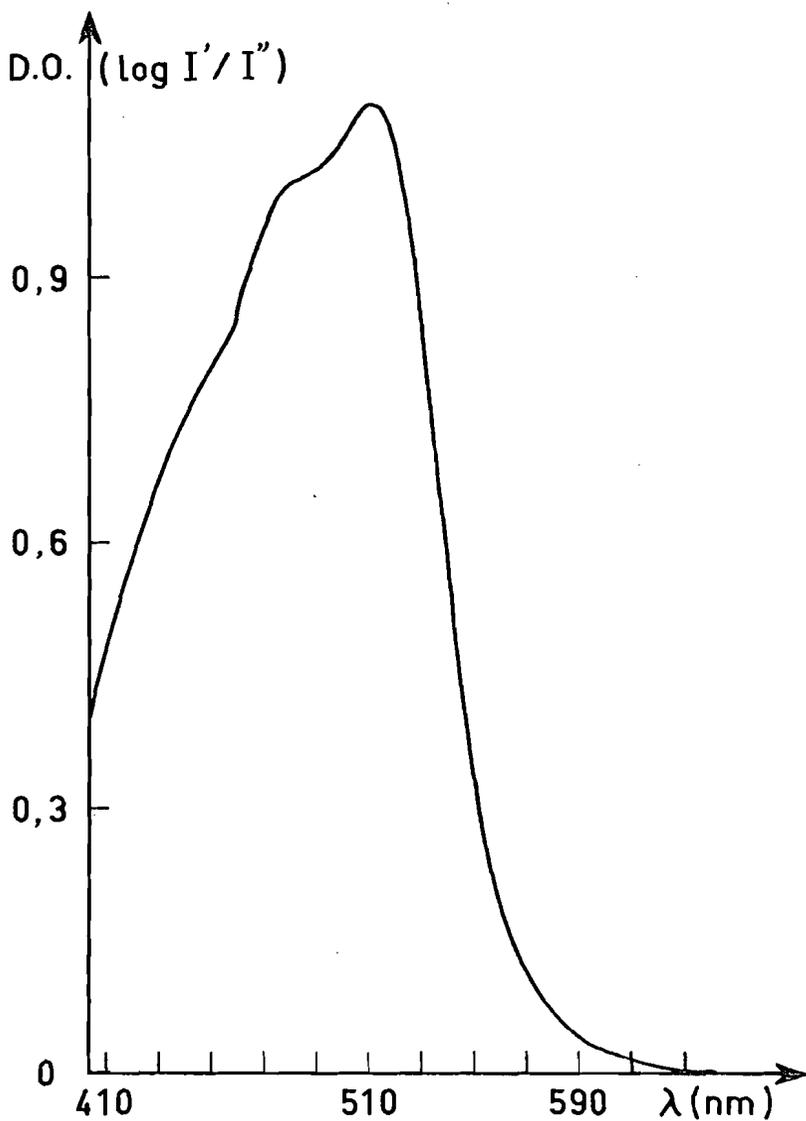


Fig. 9 .- Spectre d'absorption du complexe Fe²⁺ -
O. Phénantroline .

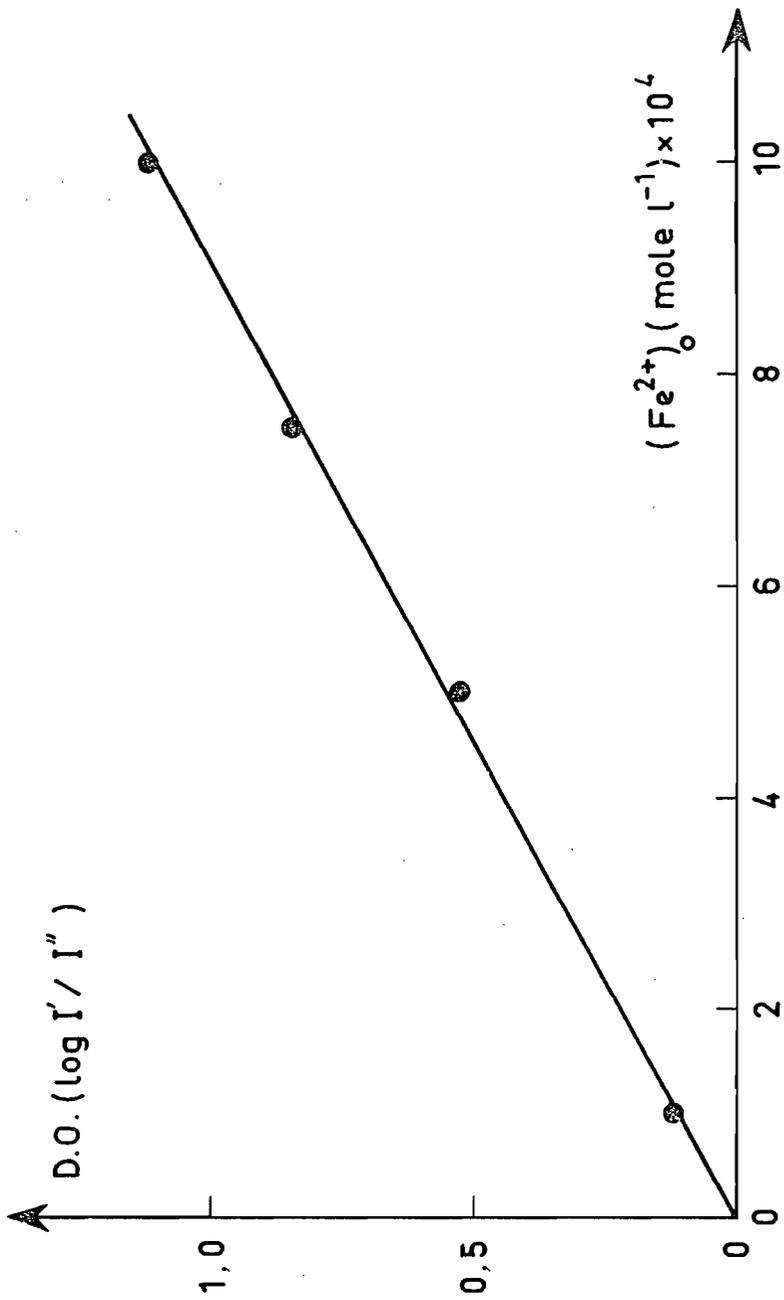


Fig. 10 .- Courbe d'étalonnage Fe²⁺ - O. Phénantroline .

Pour les ions Fe^{2+} on utilise l'orthophénantroline [15] dont le complexe présente un pic d'absorption à 510 nm (figure 9). La courbe d'étalonnage de la figure 10 représente la densité optique en fonction de la concentration en ions Fe^{2+} .

Nous évaluons la précision relative de chacun de ces dosages à 5 %.

CHAPITRE II

CINETIQUE DE L'OXYDATION PHOTOCATALYTIQUE DE L'ACIDE FORMIQUE EN PRESENCE DES IONS FER.

II.1. EXPERIENCES PRELIMINAIRES

Au cours de ces expériences, nous allons d'une part examiner si la présence simultanée des différents composants du système : (lumière, acide formique, ions fer, oxygène) est bien indispensable pour que la réaction ait lieu et d'autre part en préciser le rôle cinétique. Les solutions aqueuses utilisées ont une concentration initiale en acide formique voisine de 0,1 mole par litre.

II.1.1. SOLUTION AQUEUSE D'ACIDE FORMIQUE + LUMIERE ($\lambda > 300$ nm).

Après 6 h 15 minutes d'irradiation, la décomposition n'est pratiquement pas décelable.

A titre d'exemple, pour une prise d'essai de 10 cm³ il faut un volume égal à 9,8 cm³ de soude N/10 pour obtenir la neutralisation à t=0 ; à t=6 h 15mn il faut 9,7 cm³, ce qui ne diffère pas significativement du volume initial.

Ce résultat est attendu, puisque l'acide formique n'absorbe pas les radiations de longueurs d'ondes supérieures à 300 nm.

II.1.2. SOLUTION AQUEUSE FORMIQUE + Fe³⁺ A L'OBSCURITE

Nous avons ajouté à la solution formique une quantité de Fe Cl₃ telle que la concentration en Fe³⁺ soit voisine de 10⁻³ mole par litre.

Après sept heures, il n'y a aucune réaction décelable.

II.1.3 SOLUTION AQUEUSE FORMIQUE + Fe³⁺ + COURANT D'OXYGENE (28 l/h) A L'OBSCURITE

Aucune réaction.

II.1.4 SOLUTION AQUEUSE FORMIQUE + Fe³⁺ + COURANT D'AZOTE + LUMIERE

On fait passer un courant d'azote pendant 1 h 30 avant l'irradiation pour désorber l'oxygène dissous.

Les analyses sur les divers prélèvements au cours du temps ont donné les résultats suivants :

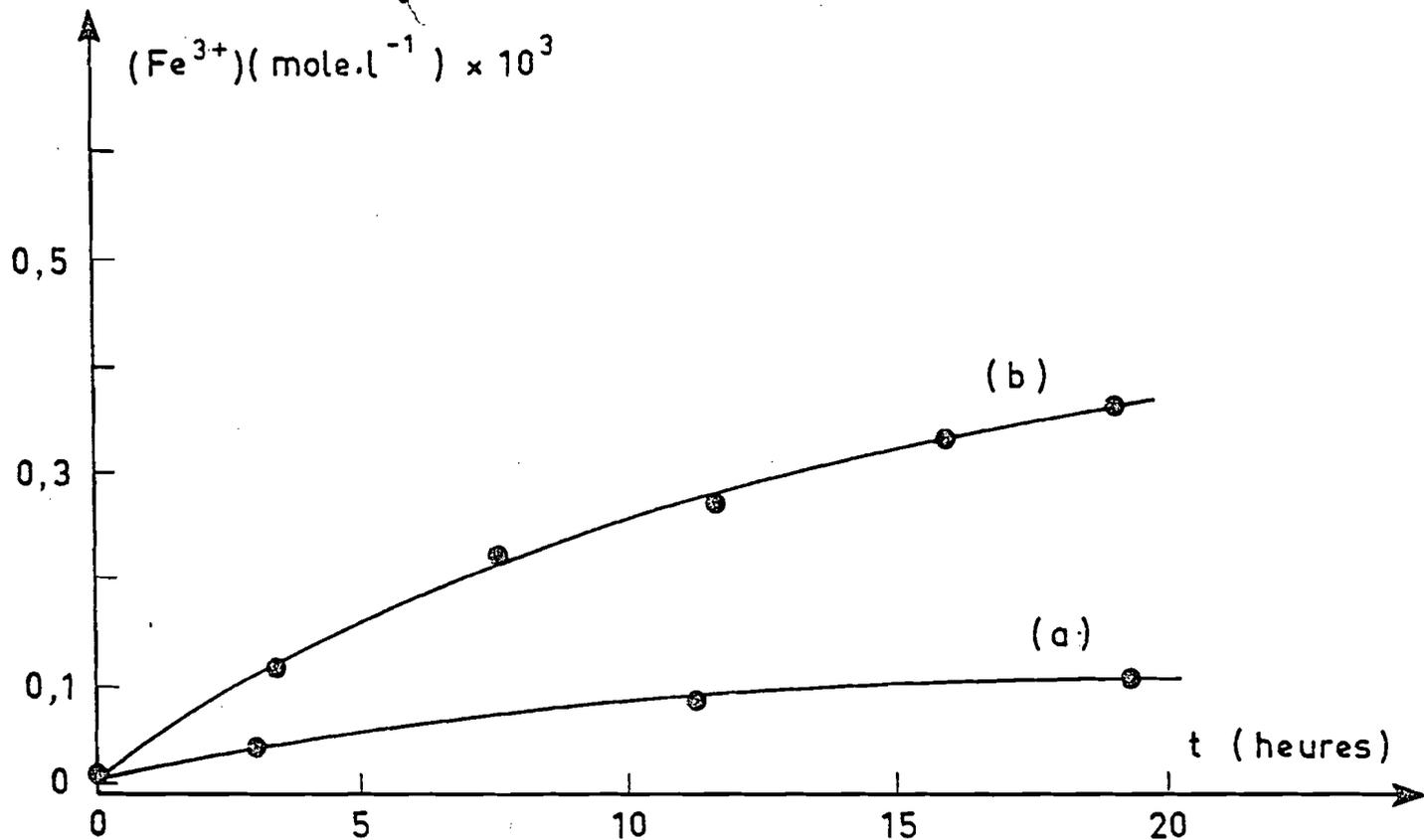


Fig. 11 .- Concentration de Fe³⁺ en fonction du temps.

Courbe a : Fe²⁺ + O₂ sans lumière. Courbe b : Fe²⁺ + O₂ + lumière

t en heures	C _A en mole.l ⁻¹	C _{p,1} en ppm	(Fe ²⁺) en mole.l ⁻¹	(Fe ³⁺) en mole.l ⁻¹	(Fe ²⁺)+(Fe ³⁺) en mole.l ⁻¹
0	9,95 10 ⁻²	2	<0,1 10 ⁻⁴	8,8 10 ⁻⁴	8,9 10 ⁻⁴
2,33	9,8 10 ⁻²	0,3	8,8 10 ⁻⁴	<0,1 10 ⁻⁴	8,9 10 ⁻⁴
5,33	9,8 10 ⁻²	<0,2	8,8 10 ⁻⁴	<0,1 10 ⁻⁴	8,9 10 ⁻⁴

Tableau IV

Cet essai montre au début une légère réaction qui peut s'expliquer par l'oxydation de l'acide formique par Fe³⁺ et par des traces d'oxygène initialement présent. Quand la quantité de ces deux oxydants peut être considérée comme nulle, on n'observe plus aucune réaction.

II.1.5. SOLUTION AQUEUSE D'ACIDE FORMIQUE + Fe²⁺ + COURANT D'OXYGENE A L'OBSCURITE.

Apparition très lente de Fe³⁺ et maintien de la concentration en acide formique (au bout de 14 heures 15 mn la concentration de Fe³⁺ est passée de 0,2.10⁻⁴ à 10⁻⁴ mole l⁻¹ et celle de HCOOH de 9,9 10⁻² à 9,85 10⁻² mole l⁻¹).

Nous nous sommes assurés que le fait d'envoyer un courant d'oxygène dans une solution de Fe²⁺ (figure 11, courbe a) entraînait l'apparition très lente de Fe³⁺. Si on irradie la solution aqueuse de Fe²⁺ l'apparition de Fe³⁺ est beaucoup plus rapide (figure 11 b).

Cette oxydation photochimique de Fe²⁺ fera l'objet de notre chapitre IV.

II.1.6. SOLUTION AQUEUSE D'ACIDE FORMIQUE + Fe²⁺ + COURANT D'OXYGENE + LUMIERE.

On observe en même temps l'apparition de Fe³⁺ et la disparition de HCOOH (voir tableau V).

t en heures	C_A en mole.l ⁻¹	(Fe ²⁺) en mole.l ⁻¹	(Fe ³⁺) en mole.l ⁻¹	(Fe ²⁺)+(Fe ³⁺) en mole.l ⁻¹
0	$9,8 \cdot 10^{-2}$	$8,8 \cdot 10^{-4}$	$0,1 \cdot 10^{-4}$	$8,9 \cdot 10^{-4}$
2	$9 \cdot 10^{-2}$	$7,4 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$8,9 \cdot 10^{-4}$

Tableau V

11.1.7 VERIFICATION DE LA CONSTANCE DE LA SOMME (Fe²⁺)+(Fe³⁺)

Après avoir irradié une solution d'acide formique en présence d'oxygène pendant deux heures, nous sommes parvenus à un mélange contenant :
 $\text{HCOOH} (9,6 \cdot 10^{-2} \text{ mole l}^{-1}) + \text{Fe}^{2+} (8 \cdot 10^{-4} \text{ mole l}^{-1}) + \text{Fe}^{3+} (1,9 \cdot 10^{-4} \text{ mole l}^{-1})$.

Nous nous sommes intéressés à l'évolution des quantités de Fe²⁺ et Fe³⁺ formées lorsqu'on poursuit l'irradiation.

Les résultats suivants ont été obtenus (tableau VI)

t en heures	(Fe ²⁺) en mole.l ⁻¹	(Fe ³⁺) en mole.l ⁻¹	(Fe ²⁺)+(Fe ³⁺) en mole.l ⁻¹
1,33	$6,1 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^{-4}$	$9,5 \cdot 10^{-4}$
2,83	$6,8 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$
4,58	$6,8 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$
7,41	$7 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$1,01 \cdot 10^{-3}$
9,83	$6,5 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^{-4}$	$9,9 \cdot 10^{-4}$
11,66	$6,9 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$9,9 \cdot 10^{-4}$

Tableau VI

On vérifie donc que la quantité totale d'ions fer reste constante à mieux que 4 % près.

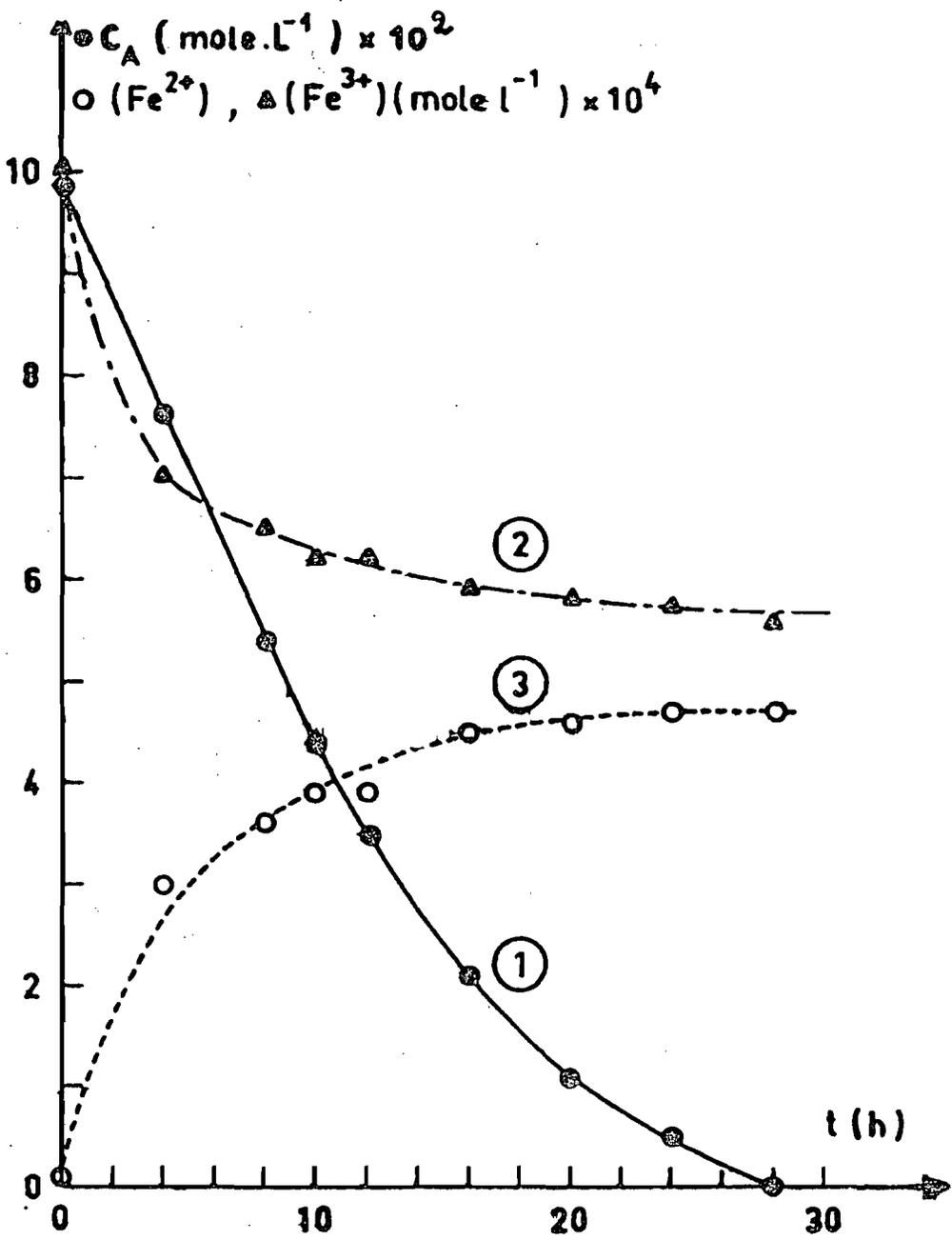


Fig.12 .- ① Disparition de HCOOH
 ② Réduction de Fe³⁺
 ③ Formation de Fe²⁺

Ceci établit la cohérence des dosages de Fe^{2+} et Fe^{3+} décrits au chapitre précédent, et donne une première illustration de l'état stationnaire atteint pour ces deux espèces en cours de photocatalyse.

II.1.8. CONCLUSIONS

Pour que la réaction ait lieu, la présence simultanée d'oxygène, d'ions fer et de lumière est indispensable. Au cours de la réaction le fer se partage entre ses degrés d'oxydation + 2 et + 3, à quantité totale d'ions fer constante. Un état stationnaire qui correspond à la constance de la concentration de chacun de ces ions est atteint au bout d'un certain temps.

II.2. OXYDATION PHOTOCATALYTIQUE DE HCOOH EN PRÉSENCE D'IONS Fe^{3+} , D'OXYGÈNE ET DE LUMIÈRE.

En partant de concentrations 10^{-3} mole/l en Fe^{3+} ; $9,88 \cdot 10^{-2}$ en HCOOH et avec un débit d'oxygène égal à 28 l/h, nous avons suivi au cours de l'irradiation, l'évolution des concentrations en acide formique, Fe^{2+} et Fe^{3+} jusqu'à disparition totale de l'acide formique (tableau VII et courbes de la figure 12).

t	$10^3 \times (Fe^{3+})$	$10^3 \times (Fe^{2+})$	$10^3 \times (Fe^{3+} + Fe^{2+})$	$10^2 \times C_A$
en heures	(en mole.l ⁻¹)	(en mole.l ⁻¹)	(en mole.l ⁻¹)	(en mole.l ⁻¹)
0	1,00	0,01	1,01	9,88
4	0,70	0,30	1,00	7,60
8	0,65	0,36	1,01	5,40
10	0,62	0,39	1,01	4,4
12	0,62	0,39	1,01	3,50
16	0,59	0,45	1,04	2,10
20	0,58	0,46	1,05	1,10
24	0,57	0,47	1,05	0,54
28	0,56	0,47	1,03	0

Tableau VII

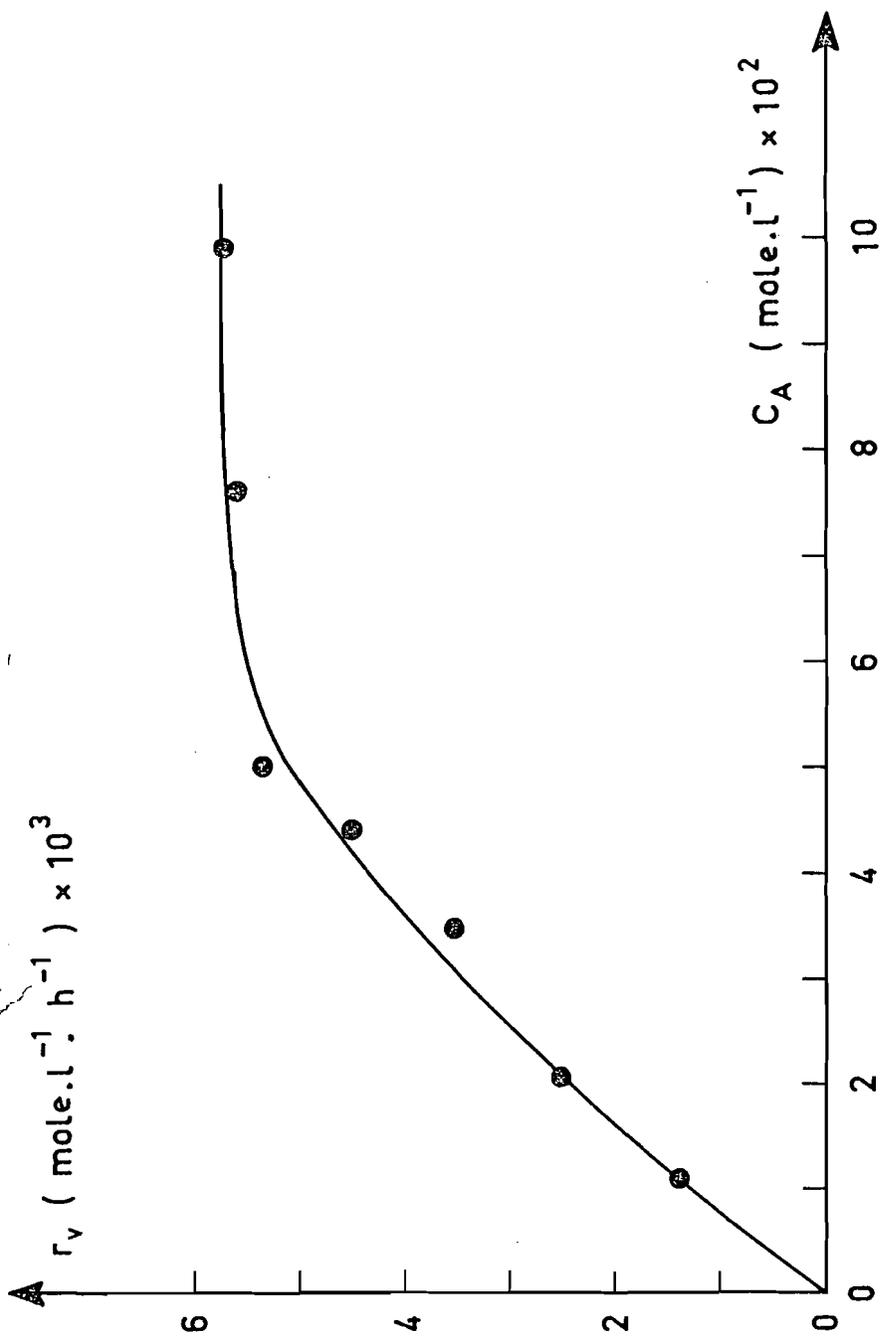


Fig. 13.- r_v en fonction de C_A .

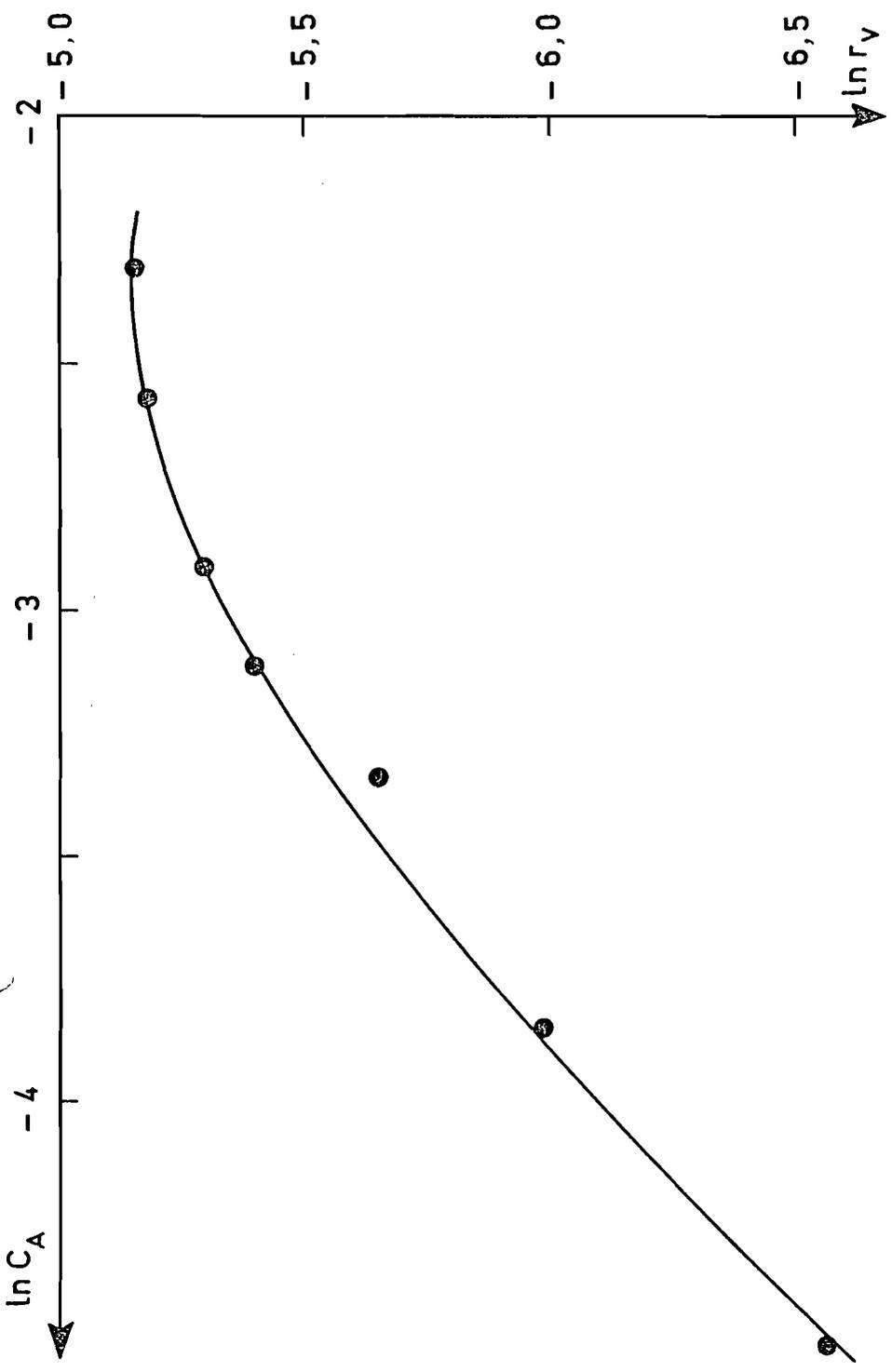


Fig. 14 .- $\ln r_V = f(\ln C_A)$.

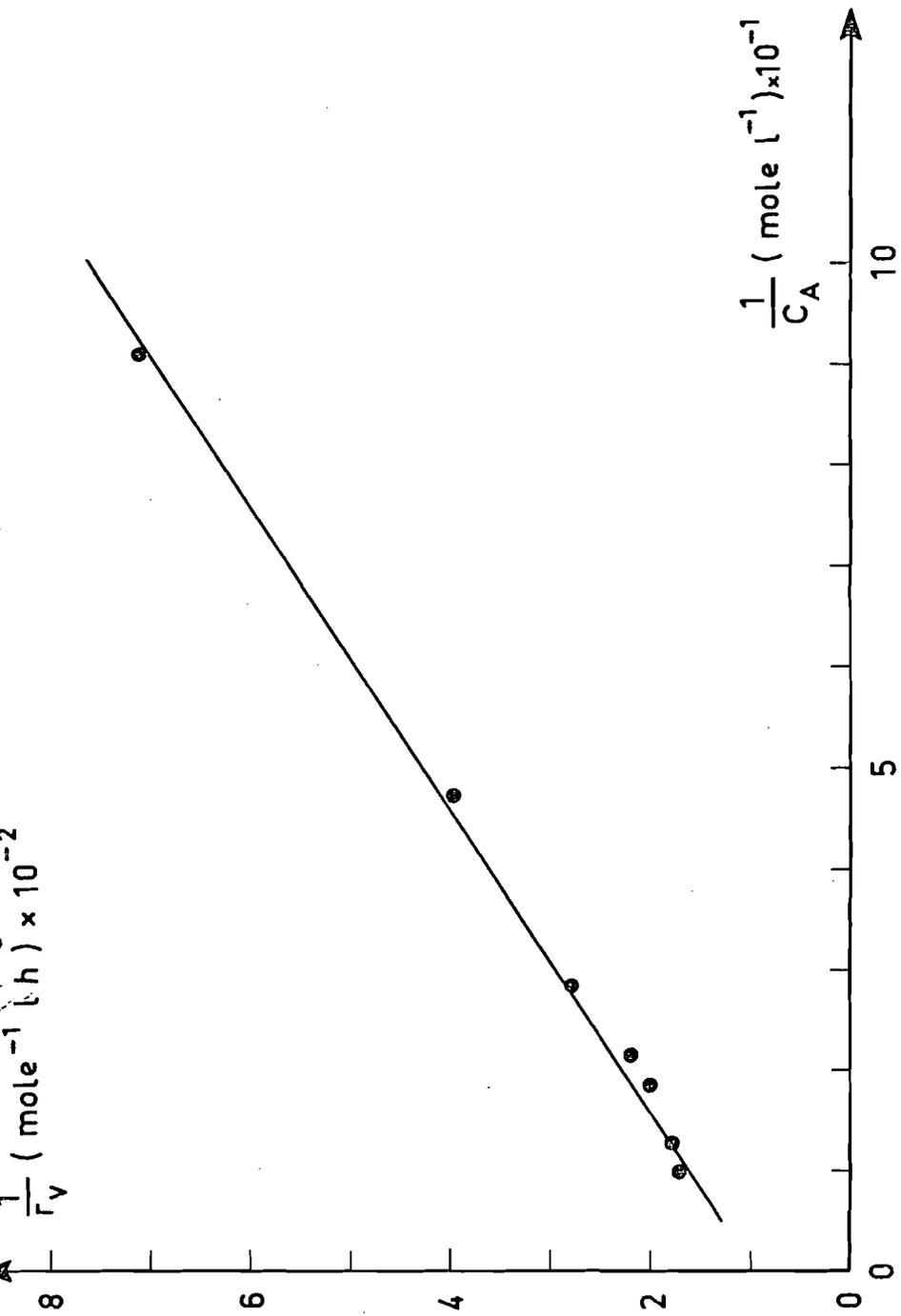


Fig. 15 . - $\frac{1}{r_V} = f\left(\frac{1}{C_A}\right)$.

Au cours de cet essai C_{B1} a été trouvé constant. Nous vérifions à nouveau la constance de la concentration totale en fer. L'état stationnaire des ions fer à concentration initiale nulle de Fe^{2+} n'est atteint qu'au bout de 16 heures environ.

Les variations de C_A permettent de déterminer $r_V = \frac{-dC_A}{dt}$ et de tracer $r_V = f(C_A)$ (figure 13). La représentation de cette courbe en échelles logarithmiques (figure 14) ne permet pas de définir un ordre, alors que le tracé $\frac{1}{r_V} = f\left(\frac{1}{C_A}\right)$

(figure 15) donne une droite. On peut donc écrire :

$$\frac{1}{r_V} = \frac{1}{k} \frac{1}{C_A} + b \quad (1)$$

avec

$$\frac{1}{k} = 7,95 \text{ heures}$$

d'où

$$k = 0,125 \text{ heure}^{-1}$$

$$b = 10^2 \text{ mole}^{-1} \cdot \text{l.heure}$$

dans les conditions de l'essai effectué.

II.2.1 VARIATION DE LA VITESSE DE REACTION EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN OXYGENE DISSOUS.

Cette étude a été réalisée à 24°C avec des concentrations initiales en HCOOH et Fe^{3+} respectivement égales à 10^{-1} mole/l et 10^{-3} mole/l.

Le débit d'oxygène ou du mélange oxygène/azote est fixé à 28 l/h.

La phase aqueuse contenant l'acide formique et Fe^{3+} a été toujours portée à saturation avant l'irradiation, soit en oxygène pur, soit en mélange O_2/N_2 .

Nous avons fait des cinétiques durant chacune quatre heures. Pendant cette durée la concentration C_{B1} reste constante, et la variation de la concentration C_A est pratiquement une fonction linéaire du temps (figure 16). Les pentes des droites obtenues permettent de tracer r_V en fonction de C_{B1} (figure 17).

La représentation de cette courbe en échelles logarithmiques ne permet pas de définir un ordre (figure 18). En revanche la représentation de $\frac{1}{r_V}$ en fonction de $\frac{1}{C_{B1}}$ donne une droite (figure 19). On peut alors écrire :

$$\frac{1}{r_V} = \frac{1}{k'} \frac{1}{C_{B1}} + b' \quad (2)$$

avec

$$\frac{1}{k'} = 2,20 \cdot 10^{-2} \text{ heure}$$

d'où

$$k' = 45,45 \text{ heure}^{-1}$$

$$b' = 1,52 \cdot 10^2 \text{ mole}^{-1} \cdot \text{l.heure}$$

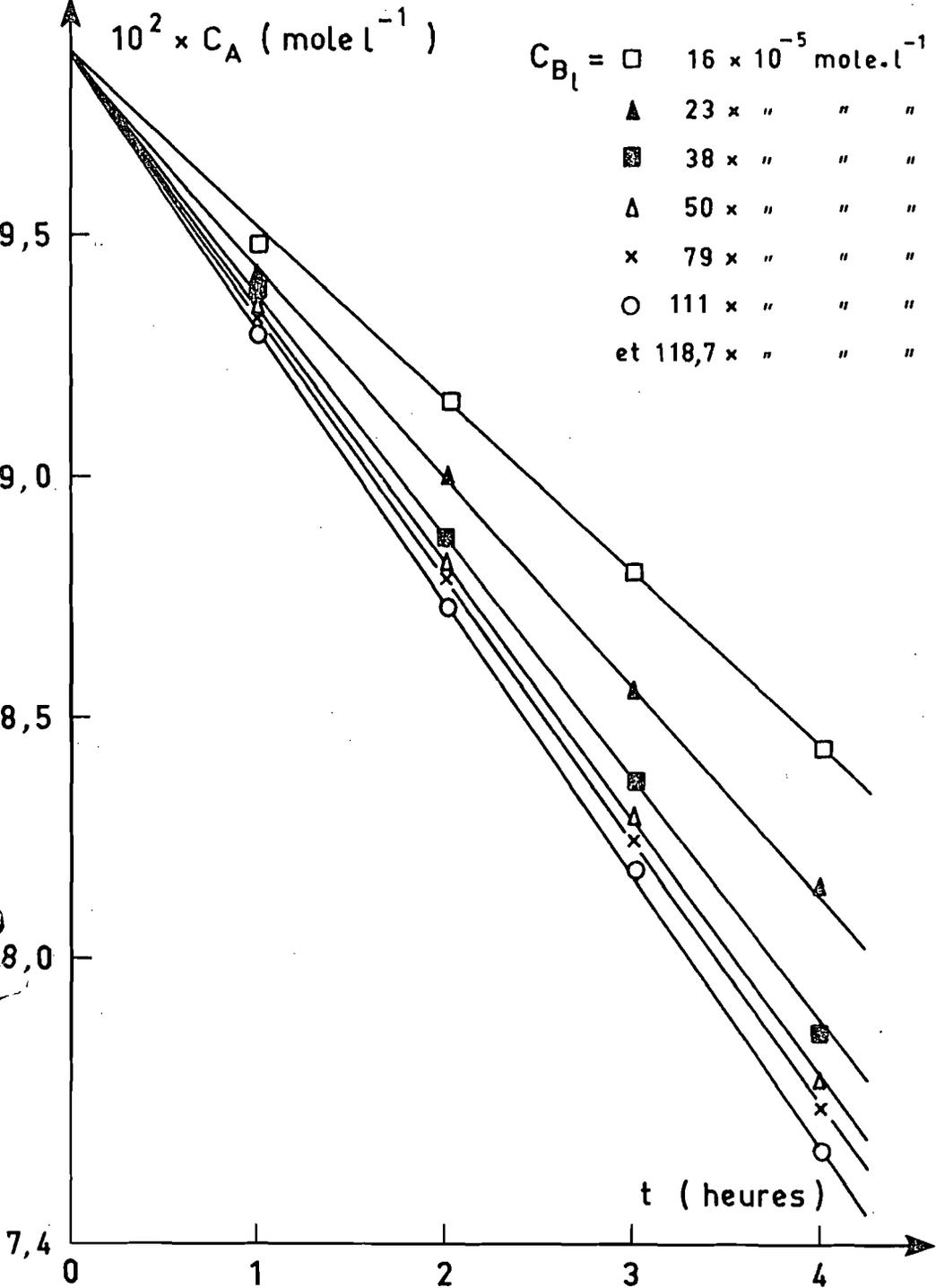


Fig. 16 .- Consommation de HCOOH en fonction de t.

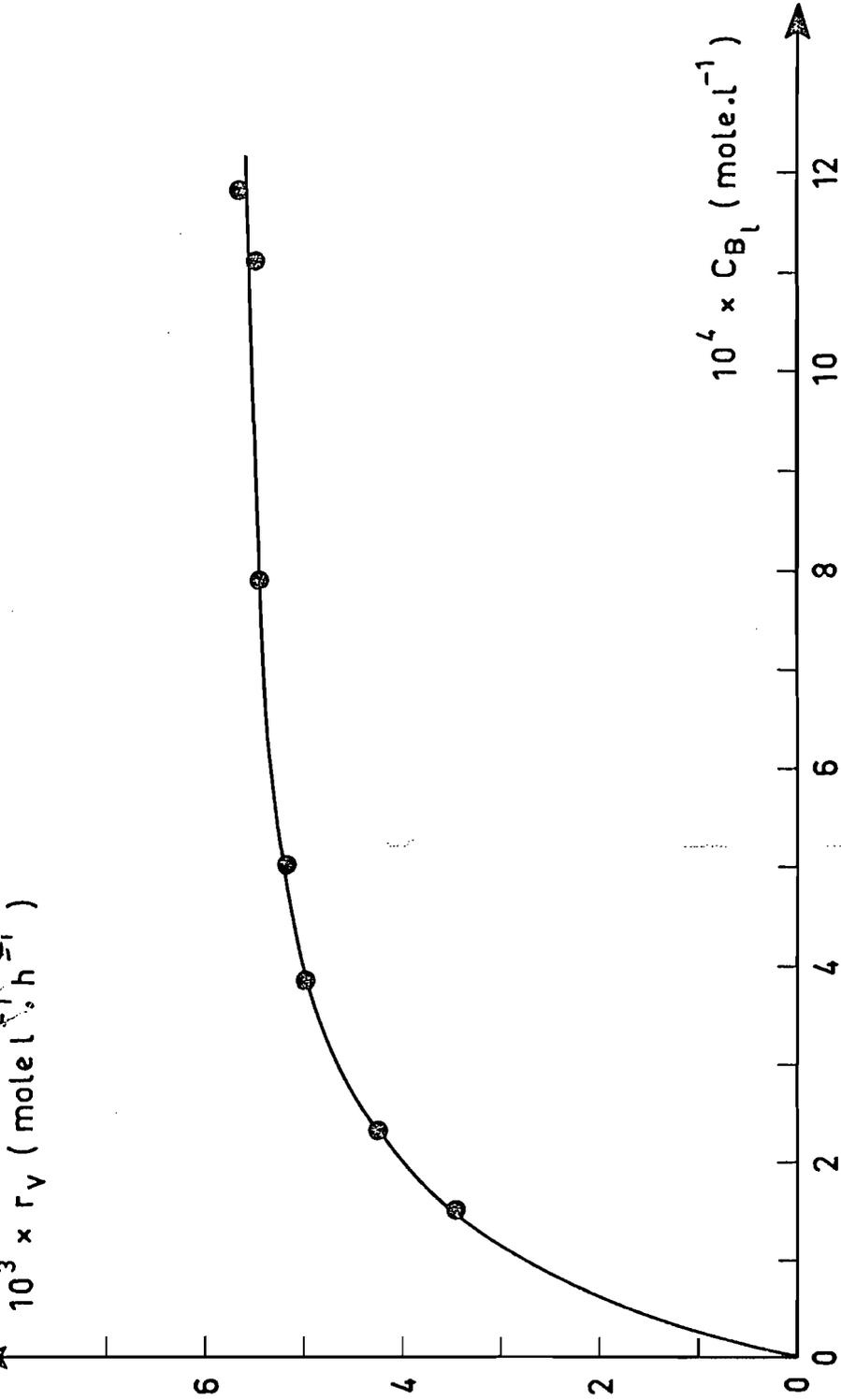


Fig. 17 .- Vitesse de réaction r_v en fonction de C_{B_I} .

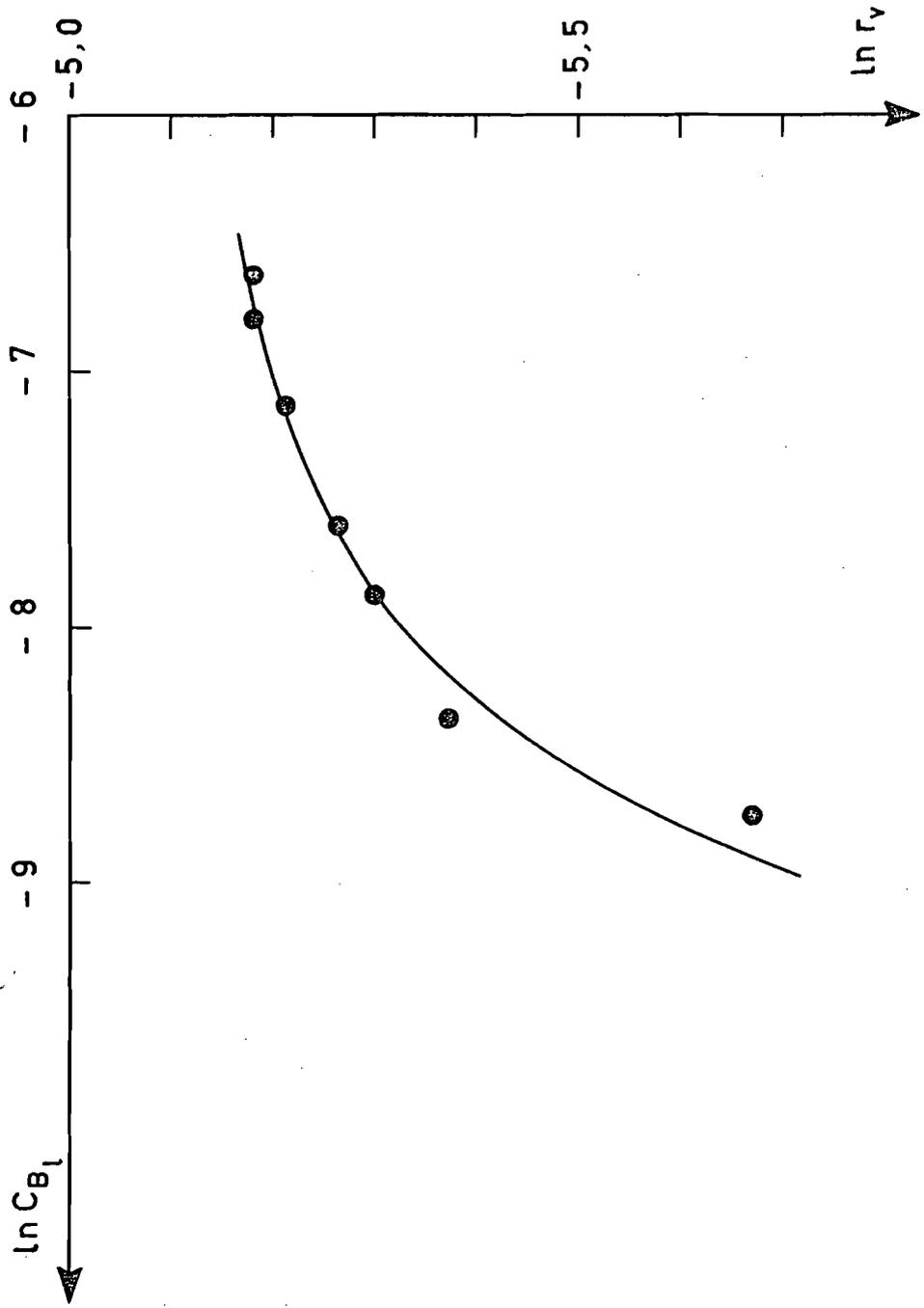


Fig. 18 .- $\ln r_v$ en fonction de $\ln C_{B_l}$

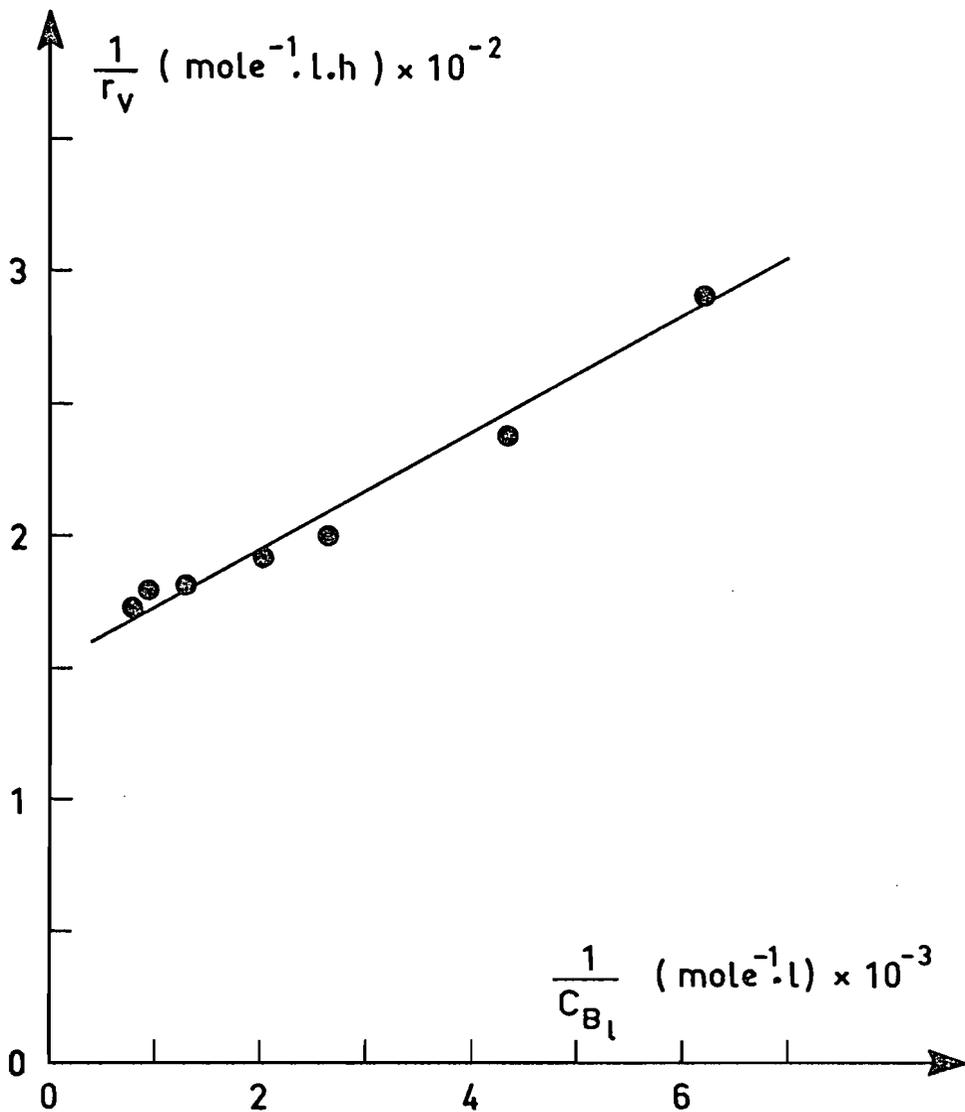


Fig. 19 . - $\frac{1}{r_v}$ en fonction de $\frac{1}{C_{B_l}}$.

II.2.2. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE ET ENERGIE D'ACTIVATION.

Cette étude a été réalisée dans un intervalle de températures comprises entre 5 et 32°C, la température étant fixée par un thermostat. Les paramètres suivants ont été maintenus constants pour toutes les expériences :

- concentration initiale en Fe^{3+} (10^{-3} mole/l)
- concentration initiale en HCOOH (10^{-1} mole/l)
- le débit volumique global d'oxygène pur (28 l/h).

Pendant la durée de ces expériences la concentration C_{B_1} reste constante.

Les résultats cinétiques déjà trouvés dans les mêmes conditions aux paragraphes II.2. et II.2.1. ont montré que la vitesse de réaction croît avec l'augmentation des concentrations C_A en HCOOH (figure 13) et C_{B_1} en oxygène (figure 17) pour atteindre un pseudo-palier qui correspond à un ordre nul de la réaction par rapport à ces deux réactifs.

Par conséquent sur ce palier, la vitesse ne dépend plus que de la température. C'est donc cette vitesse au palier que nous mesurons pour déterminer l'énergie apparente d'activation en portant $\ln r_v$ en fonction de $\frac{1}{T}$.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau VIII et représentés par la figure 20.

T (K)	$10^3 \times \frac{1}{T}$ (K ⁻¹)	$\ln r_v$
278	3,59	- 5,32
283	3,53	- 5,26
289	3,46	- 5,26
294	3,40	- 5,22
305	3,28	- 5,15

Tableau VIII

L'énergie apparente d'activation qui s'en déduit est voisine de 1 Kcal/mole. Il convient de remarquer que, dans les conditions où elle a été mesurée elle est relative aux constantes b (ou b') des expressions (1) ou (2).

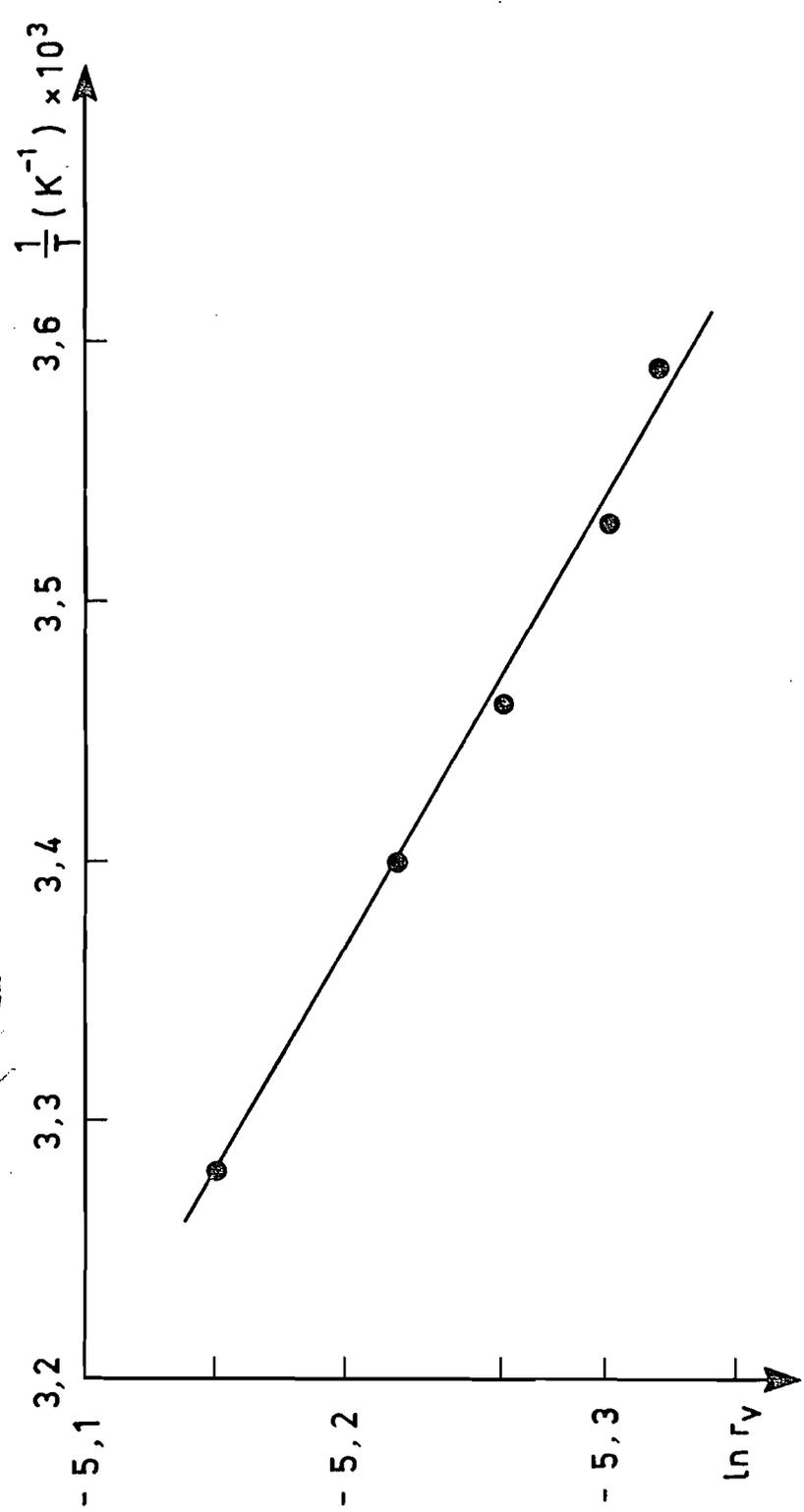


Fig. 20. - $\ln r_v$ en fonction de $\frac{1}{T}$.

λ ($\mu\text{.m}$)	w (W)	$w \times 10^6$ (einstein. S^{-1})	θ	$w_i = w \times \theta \times 10^6$ (einstein. S^{-1})	$x = \frac{w_i}{w_{i \text{ tot}}}$ (%)	ϕ	$\phi \cdot x$	$x \cdot I_{aa} \cdot 10^6$ (einstein. S^{-1})
302,5	1,9	4,80	0,30	1,44	3,06	0,57	1,74	0,67
313,0	3,6	9,42	0,70	6,59	14,02	0,53	7,85	3,09
334,1	1,5	4,19	0,82	3,44	7,32	0,53	3,88	1,61
365,5	6,2	18,95	0,88	16,68	35,50	0,46	16,33	7,82
403,7	2,1	7,09	0,90	6,38	13,58	0,56	7,60	
435,8	3,8	13,84	0,90	12,46	26,52	0,59	15,65	
total		58,29		46,99	100,00		53,05	13,2

Tableau IX

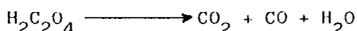
II.2.3. INFLUENCE DE L'INTENSITE LUMINEUSE SUR LA VITESSE DE REACTION.

Nous avons utilisé l'actinométrie à l'oxalate d'uranyle pour déterminer l'intensité lumineuse absorbée par la solution ($\text{HCOOH} + \text{Fe}^{3+}$) selon le mode opératoire suivant :

- Nous avons préparé 3 l d'une solution 0,1 N (0,05 M) d'acide oxalique et 0,01 M de nitrate d'uranyle.

- Nous avons irradié cette solution pendant 50 mn et dosé ensuite toutes les 15 mn les ions oxalate non décomposés avec du permanganate de potassium 0,1 N en milieu sulfurique (2N).

Le rendement quantique de la réaction



est bien connu en fonction de la longueur d'onde [16].

Comme nous opérons en lumière polychromatique, nous avons tenu compte de la puissance w émise par la lampe à différentes longueurs d'onde (donnée par le constructeur), de la transmission θ du verre pyrex et en avons déduit la valeur moyenne 0,53 du rendement quantique de la réaction actinométrique dans l'intervalle des longueurs d'onde actiniques (tableau IX).

Le nombre de moles d'acide oxalique photodécomposé par seconde trouvé était de $1,17 \cdot 10^{-5}$; ainsi l'intensité totale absorbée par la solution actinique donne pour valeur

$$I_{aa} = \frac{1,17}{0,53} \cdot 10^{-5} = 22 \cdot 10^{-6} \text{ einstein/s.}$$

Cependant, toute cette intensité n'est pas absorbée par la solution formique-ferrique. Cette dernière n'absorbe qu'entre 300 à 400 nm. Ainsi la somme des valeurs $x \cdot I_{aa}$ pour les quatre premières longueurs d'onde a été considérée, et est égale à

$$I_{as} = 13,2 \cdot 10^{-6} \text{ einstein/s.}$$

Nous pouvons passer maintenant à l'influence de l'intensité absorbée sur la vitesse de réaction.

Nous avons réalisé cette étude en intercalant entre la lampe et la paroi du puits des grilles métalliques de différents maillages. Nous avons étudié pour chaque grille, la cinétique de la photo-oxydation d'une solution contenant 10^{-1} mole/l de HCOOH et 10^{-3} mole/l de Fe^{3+} , puis nous avons déterminé par actinométrie l'intensité absorbée.

Soient r_{v_j} la vitesse de réaction et I_{a_j} l'intensité correspondante avec la grille j , r_{v_s} et I_{a_s} les mêmes paramètres sans grille.

grilles	r_{vj} / r_{vs}	I_{aj} / I_{as}
1	0,2	0,18
2	0,42	0,43
3	0,58	0,57

Tableau X

Le tableau X montre l'égalité des rapports $\frac{r_{vj}}{r_{vs}}$ et $\frac{I_{aj}}{I_{as}}$, et la figure 21 la proportionnalité de la vitesse de réaction à l'intensité lumineuse absorbée.

La constante de proportionnalité ϕ (rendement quantique) peut être déterminée à partir de la figure 21 ou bien par

$$r_s = \phi I_{as}$$

$$\phi = \frac{r_s}{I_{as}} = \frac{4,16 \cdot 10^{-6}}{13,2 \cdot 10^{-6}}$$

$$\phi = 31 \%$$

Cette valeur de ϕ est relativement élevée par rapport à celles du tableau XI

Tableau XI

Photo-oxydations	Rendement quantique	Référence
S ⁻²	0,16	[2]
HCOOH	0,05	[4]
CH ₃ COOH	0,10	[6]
CN ⁻	0,06	[17]

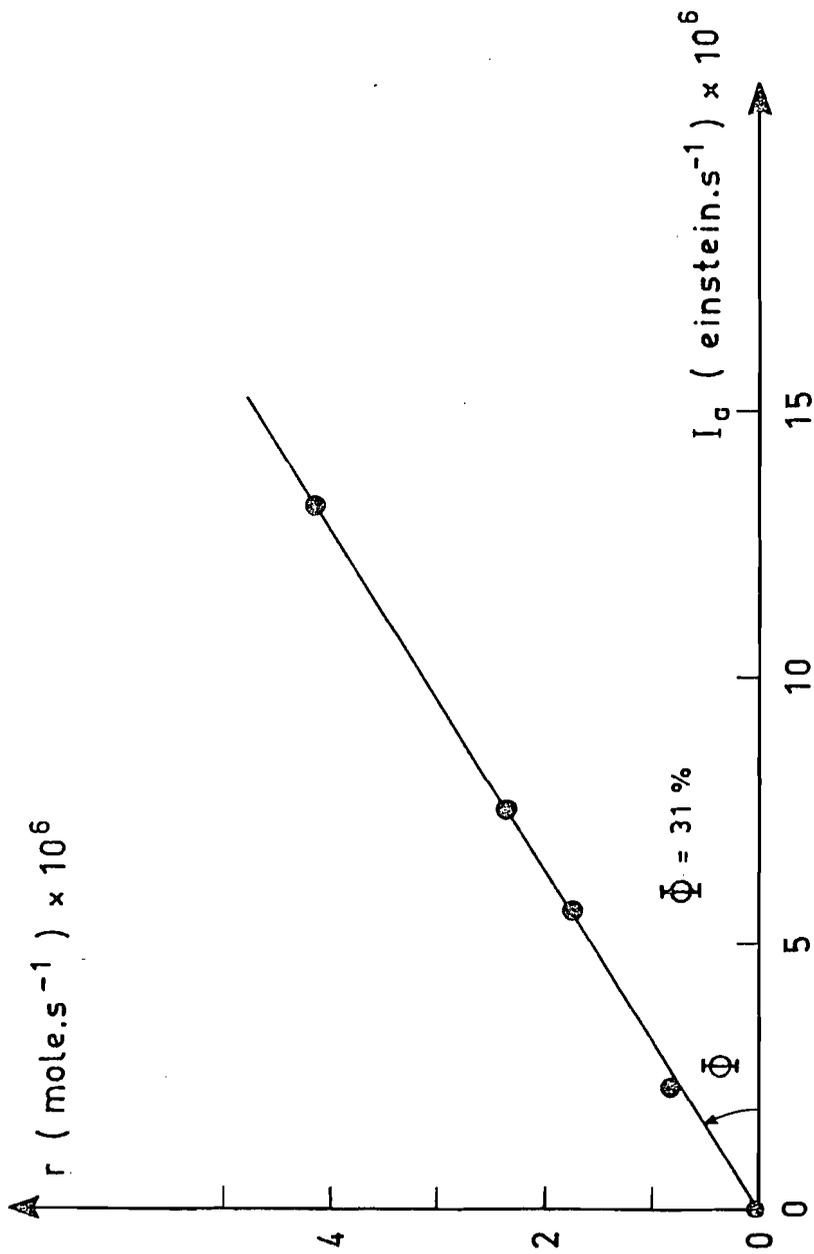


Fig. 21. - Vitesse de réaction en fonction de l'intensité absorbée.

II.3. CONCLUSIONS.

L'oxydation complète de HCOOH nécessite la présence simultanée d'oxygène, d'ions fer et de lumière.

Au cours de la photo-oxydation, il y a réduction de Fe^{3+} d'une part, et formation de Fe^{2+} d'autre part. Un état stationnaire de la photocatalyse s'établit au bout d'une durée suffisante d'irradiation (figure 12).

Pendant toute la durée d'une expérience, la concentration C_{B_1} en oxygène dissous demeure constante. Les résultats cinétiques montrent que la vitesse de la catalyse est proportionnelle à l'intensité absorbée I_a et que son inverse est proportionnelle à $\frac{1}{C_A}$ et $\frac{1}{C_{B_1}}$.

On peut donc écrire :

$$\frac{1}{r_v} = \frac{1}{kC_A} + b \quad (1)$$

$$\frac{1}{r_v} = \frac{1}{k'C_{B_1}} + b' \quad (2)$$

$$r_v = \phi I_a \quad (3)$$

avec

$$\phi = 0,31$$

La vérification de ces résultats fera l'objet des prochains chapitres. Nous supposons d'une part que les ions Fe^{3+} oxydent l'anion formiate et que les ions Fe^{2+} ainsi formés sont oxydés par l'oxygène. Nous serons ainsi amenés à étudier en cinétique initiale la réduction de Fe^{3+} par l'acide formique, puis, l'oxydation de Fe^{2+} par l'oxygène. Nous essaierons de vérifier si à l'état stationnaire, les vitesses de réduction de Fe^{3+} et d'oxydation de Fe^{2+} sont égales entre elles et égales à celle de la photocatalyse.

ETUDE EN CINÉTIQUE INITIALE DE LA RÉDUCTION DE Fe^{3+}
PAR $HCOOH$.

Dans ce chapitre nous étudions l'influence des paramètres cinétiques : concentration en $HCOOH$ et en Fe^{3+} sur la cinétique initiale de réduction de Fe^{3+} , afin d'obtenir la loi de vitesse correspondante.

III.1. RESULTATS CINÉTIQUES.

Les expériences suivantes ont été réalisées dans des conditions bien déterminées, à savoir :

- la température de la phase liquide dans le réacteur a été maintenue constante et égale à $24^{\circ}C$.
- la pression d'oxygène a été fixée à une atmosphère et le débit à 28 l/h.

La concentration en oxygène dissous est alors constante au cours du temps.

Pour différentes concentrations initiales en Fe^{3+} égales à 10^{-3} ; $7,5 \cdot 10^{-4}$; $5 \cdot 10^{-4}$; $2,5 \cdot 10^{-4}$ mole/l et des concentrations initiales en $HCOOH$ égales à $4 \cdot 10^{-2}$; $8 \cdot 10^{-2}$; $1,3 \cdot 10^{-1}$; $1,7 \cdot 10^{-1}$ et $3,3 \cdot 10^{-1}$ mole \cdot l $^{-1}$, nous avons fait des cinétiques durant chacune quatre heures.

Les courbes $C_A(t)$ sont, dans cet intervalle de temps, pratiquement des droites, dont la pente donne (figure 22) la valeur de la vitesse initiale $r_{v_o(\text{red})}$

Nous avons donc porté $r_{v_o(\text{red})}$ en fonction de la concentration initiale en $HCOOH$.

Nous avons obtenu des courbes que nous avons cherché à transformer linéairement par la représentation logarithmique, faisant appel à l'ordre. L'alignement des points n'étant pas satisfaisant (figure 23), nous sommes passés à la représentation

$$\frac{1}{r_{v_o(\text{red})}} = f\left(\frac{1}{C_{Ao}}\right)$$

Les points s'alignant alors d'une manière correcte (figure 24), on peut écrire :

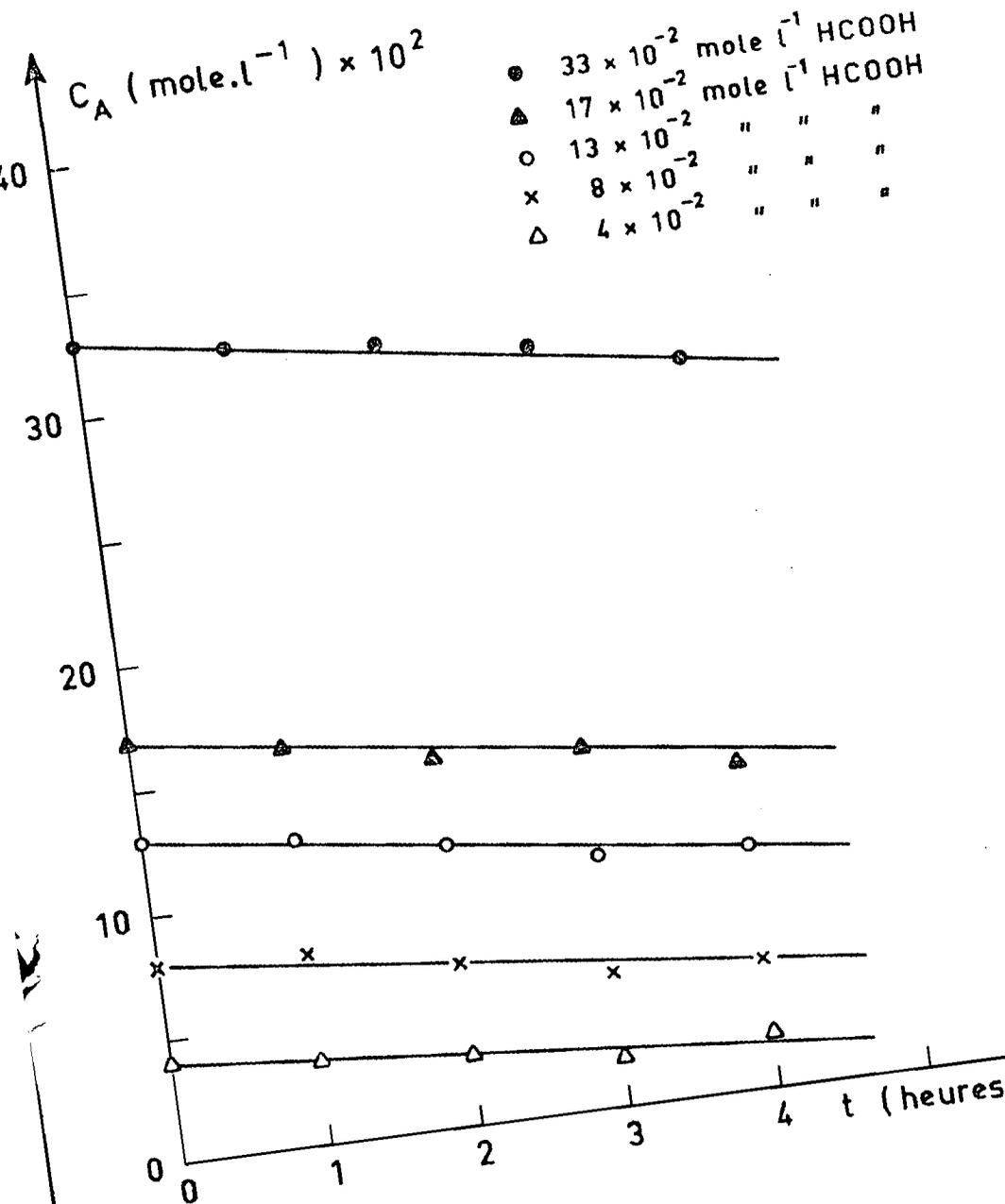


Fig. 22 .- $C_A = f(t)$.

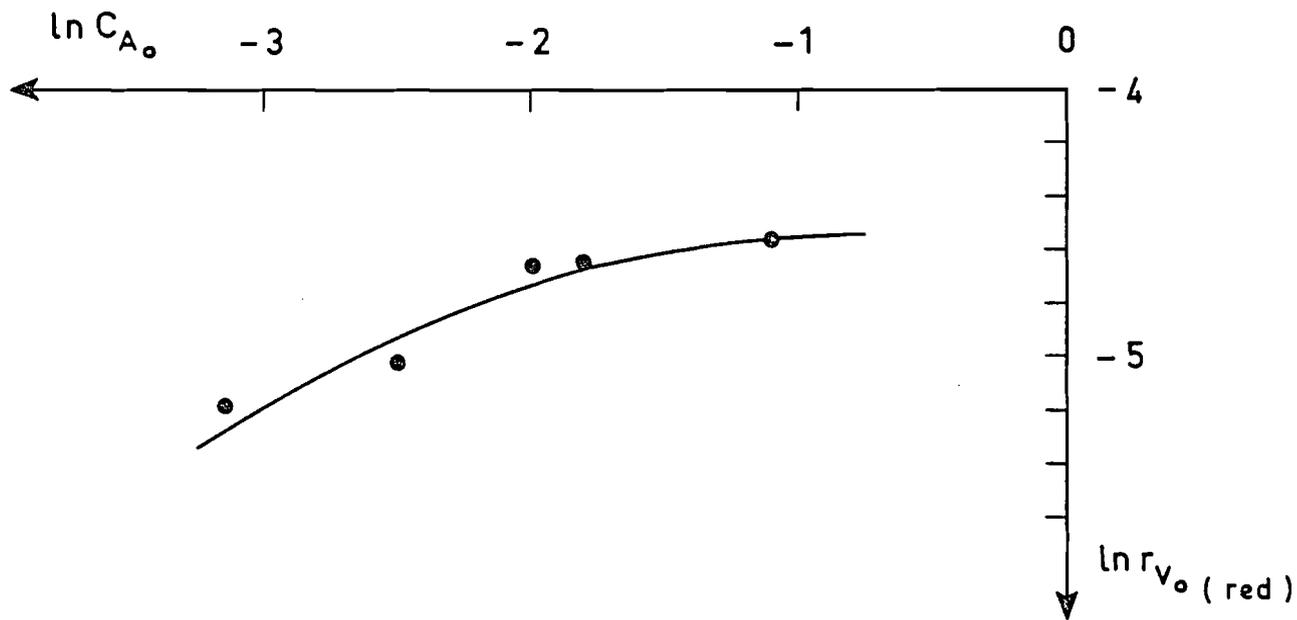


Fig. 23 .- Logarithme népérien de la vitesse initiale r_{v_0} en fonction du logarithme népérien de la concentration initiale en $\text{HCOOH}_{C_{A_0}}$.

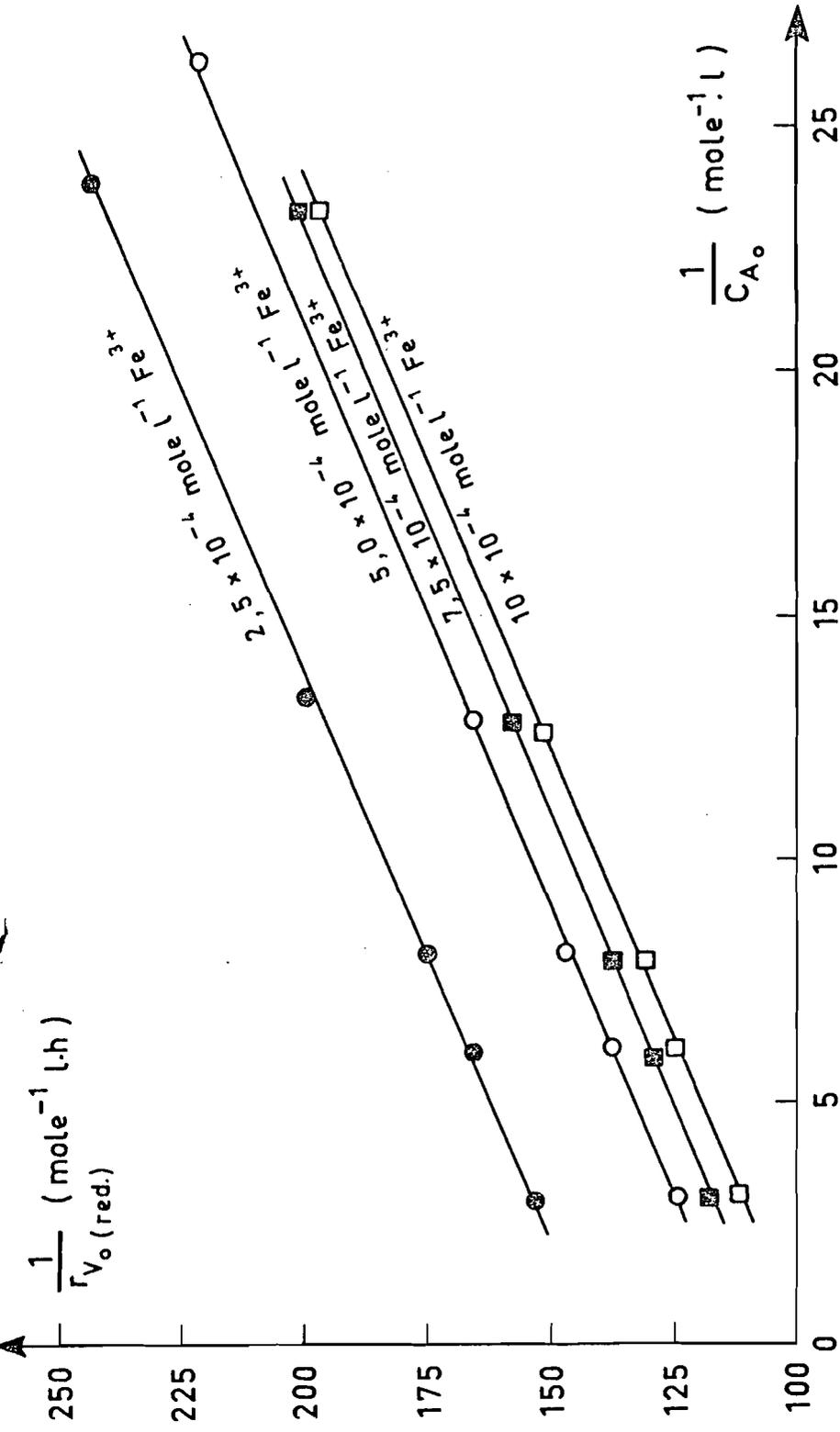


Fig. 24 .- $\frac{1}{r_{V_0}(\text{red.})}$ en fonction de $\frac{1}{C_{A_0}}$.

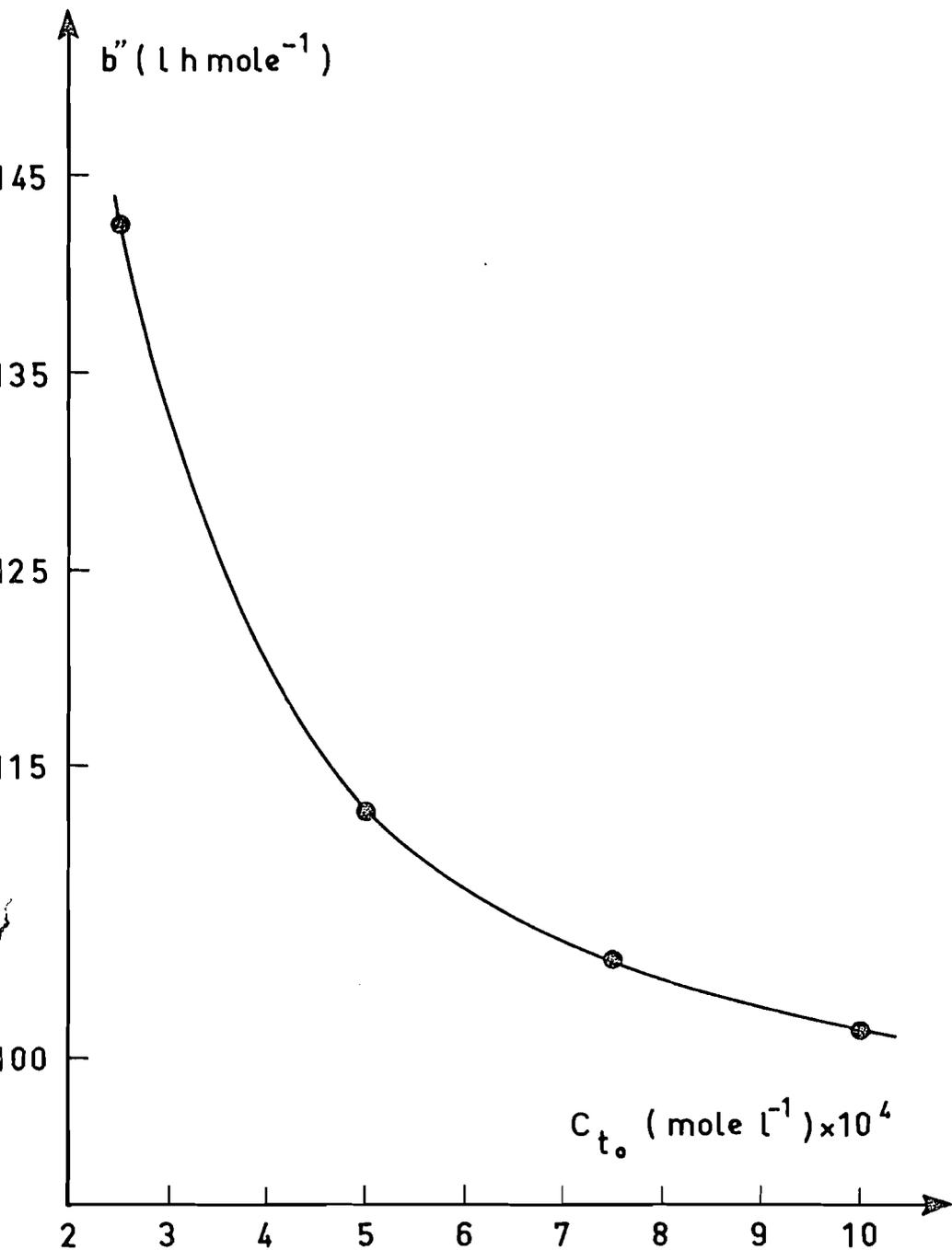


Fig. 25. - b'' en fonction de la concentration initiale en Fe^{3+} C_{t_0} .

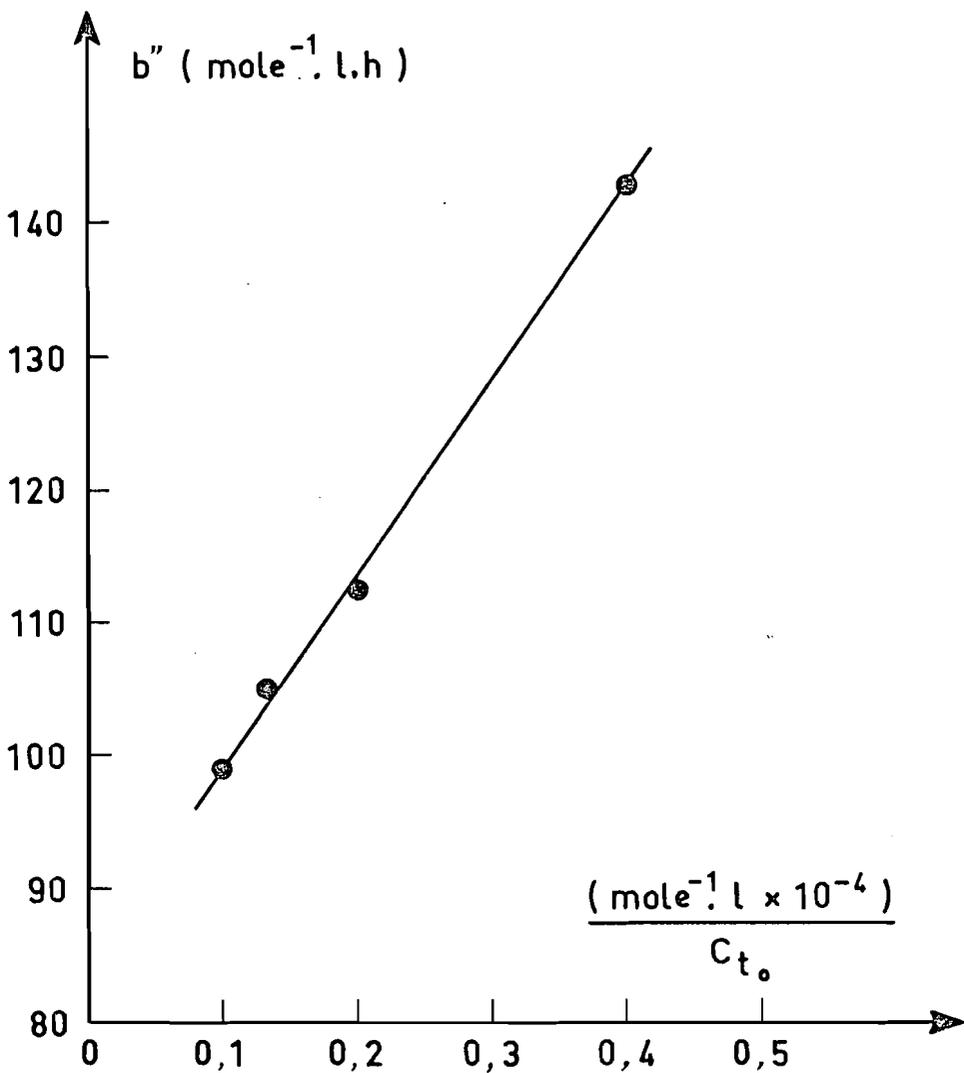


Fig. 26 .- b'' en fonction de $\frac{1}{C_{t_0}}$.

$$\frac{1}{r_{\text{vo}}(\text{red})} = \frac{1}{k''} \frac{1}{C_{A_0}} + b'' \quad (4)$$

où k'' et b'' peuvent être fonctions de la concentration en ions Fe^{3+} (à température constante).

Cependant, les droites de la figure 24 étant sensiblement parallèles, la valeur moyenne de leur pente $\frac{1}{k''} = 4,16$ heures permet de calculer la valeur $k'' = 0,24 \text{ heure}^{-1}$ indépendante de (Fe^{3+}).

Les variations de b'' en fonction de la concentration initiale en Fe^{3+} sont représentées figure 25. En portant b'' en fonction de $\frac{1}{C_{t_0}}$ les points s'alignent de manière satisfaisante (figure 26) ;

$$\text{d'où} \quad b'' = \frac{\alpha}{C_{t_0}} + \beta \quad (5)$$

avec $\alpha = 1,45 \cdot 10^{-2} \text{ heure}$; $\beta = 85 \text{ mole}^{-1} \cdot \text{l.h.}$ En définitive

$$\frac{1}{r_{\text{vo}}(\text{red})} = \frac{1}{k'' C_{A_0}} + b'' = \frac{1}{k'' C_{A_0}} + \frac{\alpha}{C_{t_0}} + \beta \quad (6)$$

La vitesse de réduction de Fe^{3+} par HCOOH peut donc se mettre sous la forme

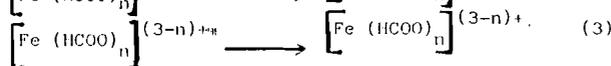
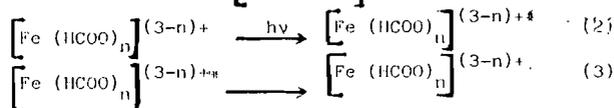
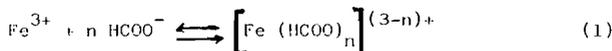
$$r_{\text{v}}(\text{red}) = \frac{k'' C_A C_t}{C_t + k'' \alpha C_A + \beta k'' C_A C_t} \quad (7)$$

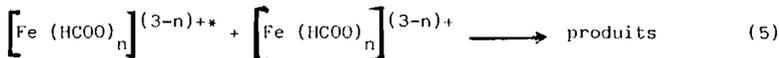
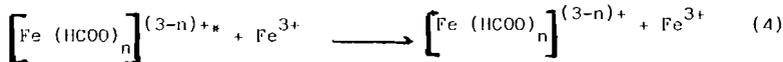
avec $k'' = 0,24 \text{ heure}^{-1}$
 $\alpha = 1,45 \cdot 10^{-2} \text{ heure}$
 $\beta = 85 \text{ mole}^{-1} \cdot \text{l.h.}$

III.2. MECANISME REACTIONNEL.

Les ions Fe^{3+} forment avec les ions formiates des complexes parmi lesquels on a cité $[\text{Fe}(\text{HCOO})_6]^{-3}$ [18] ; $[\text{Fe}_3(\text{HCOO})_6(\text{OH})_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{HCOO})_2]^+$ [19] et $[\text{Fe}(\text{HCOO})]^{2+}$ [19], [20].

Nous allons supposer que le complexe photo-actif a pour formule $[\text{Fe}(\text{HCOO})_n]^{(3-n)+}$, et faire l'hypothèse des étapes suivantes pour le début de la séquence de photo-réduction de Fe^{3+} par l'ion formiate :





Les étapes (3) et (4) sont des désactivations, respectivement unimoléculaire et bimoléculaire, du complexe photo-activé. La nature exacte des espèces figurant à leur second membre n'est pas déterminante (pourvu qu'il ne s'agisse pas d'intermédiaires menant aux produits finals de la réduction).

La vitesse de réduction $r_{v(\text{red})}$ est alors égale à r_{v5} , soit

$$r_{v(\text{red})} = r_{v5} = k_5 C_D C_D^*$$

avec C_D - concentration du complexe $\left[\text{Fe (HCOO)}_n \right]^{(3-n)+}$

C_D^* - concentration du complexe activé $\left[\text{Fe (HCOO)}_n \right]^{(3-n)+*}$

Nous supposons que la concentration des ions formiate est proche de celle de l'acide formique, par déplacement de l'équilibre d'ionisation de ce dernier, et que $C_D \gg C_D^*$ de sorte que $C_D = K_1 (\text{Fe}^{3+}) C_A^n$ d'après l'équilibre (1).

En désignant par $C_t = (\text{Fe}^{3+}) + C_D$ la concentration totale en Fe^{3+} effectivement dosé à l'instant t , on obtient

$$C_D = \frac{K_1 C_A^n C_t}{1 + K_1 C_A^n} \quad (8)$$

L'état stationnaire pour $\left[\text{Fe (HCOO)}_n \right]^{(3-n)+*}$ s'écrit :

$$\phi I_a = k_3 C_D^* + k_4 (\text{Fe}^{3+}) C_D^* + k_5 C_D C_D^*$$

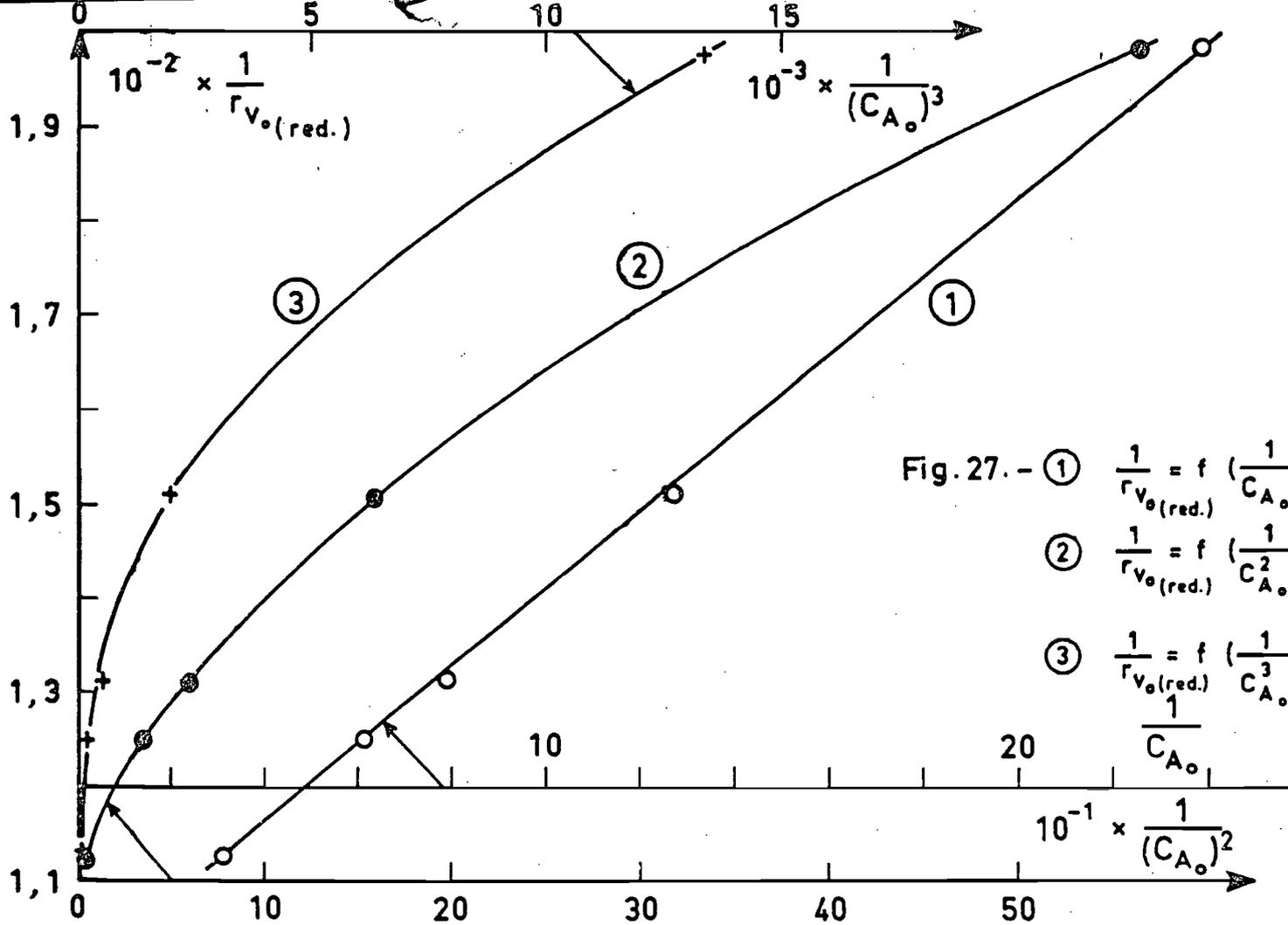
d'où
$$C_D^* = \frac{\phi I_a}{k_3 + k_4 (\text{Fe}^{3+}) + k_5 C_D}$$

donc
$$r_{v(\text{red})} = \frac{k_5 \phi I_a C_D}{k_3 + k_4 (\text{Fe}^{3+}) + k_5 C_D}$$

en remplaçant C_D par son expression (8), on aboutit à

$$r_{v(\text{red})} = \frac{\phi I_a K_1 k_5 C_A^n C_t}{[k_3 + k_4 (\text{Fe}^{3+})] (1 + K_1 C_A^n) + k_5 K_1 C_A^n C_t}$$

et comme



$$(\text{Fe}^{3+}) = \frac{C_t}{1 + K_1 C_A^n}$$

La vitesse de réduction de Fe^{3+} par HCOOH prend la forme

$$r_{v(\text{red})} = \frac{k_5 \phi I_a K_1 C_A^n C_t}{k_3 (1 + K_1 C_A^n) + k_4 C_t + k_5 K_1 C_A^n C_t} \quad (9)$$

$$\frac{1}{r_{v(\text{red})}} = \frac{k_3}{k_5 \phi I_a C_t} \left[\frac{1}{K_1 C_A^n} + 1 \right] + \frac{k_4}{k_5 \phi I_a K_1 C_A^n} + \frac{1}{\phi I_a}$$

Pour $n = 1$, la constante de stabilité K_1 du complexe est connue et égale à 1300 [2]. Avec $C_A = 10^{-1}$ mole/l,

$$K_1 C_A \neq 130 \text{ et } \frac{1}{K_1 C_A} \ll 1$$

D'où

$$\frac{1}{r_{v(\text{red})}} = \frac{k_3}{k_5 \phi I_a C_t} + \frac{k_4}{k_5 \phi I_a K_1 C_A^n} + \frac{1}{\phi I_a} \quad (10)$$

Cette expression (10) est bien en accord avec la loi expérimentale (6).

De fait, si nous représentons $\frac{1}{r_{v(\text{red})}}$ en fonction de $\frac{1}{C_A^2}$ et de $\frac{1}{C_A^3}$ les courbes obtenus (figure 27) s'écartent notablement de droites. Nous en concluons que dans nos expériences, l'intermédiaire photosensible est le complexe $[\text{Fe}(\text{HCOO})]^{2+}$ (même si ce n'est pas le complexe formiato du fer le plus abondant).

Bien entendu, comme il est connu en cinétique le fait pour ce mécanisme de permettre de trouver la loi expérimentale ne constitue pas à lui seul une démonstration de son unicité.

ETUDE EN CINÉTIQUE INITIALE DE
L'OXYDATION DE Fe^{2+} PAR L'OXYGÈNE

Nous examinerons les travaux antérieurs avant de parler des expériences que nous avons faites en présence de différents acides.

TRAVAUX ANTERIEURS

L'oxydation non photochimique de solutions ferreuses a fait l'objet d'un certain nombre de travaux, en raison de son importance dans le traitement d'eaux résiduaires (en provenance de gisements de fer ou d'installations de traitement de minéraux d'usines sidérurgiques etc...)

Le fer ferreux est alors oxydé en oxyde ferrique hydraté $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$, séparable par filtration.

Le tableau XII donne les caractéristiques cinétiques tirés de quelques références bibliographiques. Les données relatives à la photo-oxydation de Fe^{2+} par l'oxygène sont moins nombreuses. Le tableau XIII en rassemble quelques unes.

On remarque, dans le tableau XII, la diversité et la complexité des différentes lois cinétiques observées, la cinétique simple proportionnelle à (Fe^{2+}) et (O_2) n'étant trouvée qu'exceptionnellement.

La même remarque vaut dans le tableau XIII. Cependant il apparaît d'une part que la vitesse de réaction est proportionnelle à l'intensité lumineuse absorbée et d'autre part que la réaction n'admet aucun ordre par rapport à l'oxygène et à l'acide formique.

EXPERIENCES

Pour commencer, nous avons cherché le milieu le plus favorable pour l'étude de la photo-oxydation de Fe^{2+} par l'oxygène.

A pH de l'ordre 6, une solution à 10^{-3} mole/l de Fe^{2+} parcourue par un courant d'oxygène pur au débit de 28 l/h irradié à 24 °C, entraîne dans le réfrigérant (6) une précipitation considérable de Fe^{3+} qui rend difficile l'étude cinétique.

Pour éviter donc cette précipitation, nous avons abaissé le pH jusqu'à 2 par addition de H_2SO_4 en nous inspirant des références qui viennent d'être rappelées.

CONDITIONS EXPERIMENTALES					LOI DE VITESSE	Référence
réactifs	milieu	pH	T °C	Catalyseurs		
Fe (ClO ₄) ₂ ; Fe ₂ O ₃ ·H ₂ O	H ₂ CO ₃ ; HCO ₃ ⁻	6,3	25	—	k ₁ (Fe ²⁺).Po ₂	[22]
Fe (ClO ₄) ₂	H ₂ SO ₄	6,2	25	Cu (ClO ₄) ₂	k ₂ (Fe ²⁺) ² .Po ₂	
Fe (ClO ₄) ₂ , Fe ₂ O ₃ ·H ₂ O	H ₂ SO ₄	6,2	25	Cu (ClO ₄) ₂	$\left[k + k' \left\{ (Fe^{2+})_0 - (Fe^{2+}) \right\} \right] \cdot (Fe^{2+}) \cdot Po_2$ $+ \frac{k'' (Cu^{2+}) \cdot (Fe^{2+})^2 \cdot Po_2}{k''' + (Cu^{2+}) / (Fe^{2+})}$	
Fe CO ₃	H ₂ SO ₄ ; HClO ₄	1	20,5	—	k (Fe ²⁺).Po ₂	[23]
Fe CO ₃ mélange d'air- CO ₂	H ₂ SO ₄ HClO ₄	6,5-7,2	20,5	—	k((Fe ²⁺).Po ₂ .(OH ⁻) ²)	

Tableau XII

CONDITIONS EXPERIMENTALES					LOI DE VITESSE	Référence
réactifs	milieu	pH	T °C	Catalyseurs		
$\text{Fe}(\text{NH}_4)_2 (\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	H_2SO_4 Na_2SO_4 NaClO_4	0	140-180	—	$k \text{Po}_2 + k' (\text{Fe}^{2+}) \text{Po}_2$	[24]
$\text{Fe}(\text{NH}_4)_2 (\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	H_2SO_4 Na_2SO_4 NaClO_4	0-1,85	30,5	—	$\left[\frac{k + k'K (\text{SO}_4^{2-})}{1 + K (\text{SO}_4^{2-})^2} \right] \cdot (\text{Fe}^{2+})^2 \cdot \text{Po}_2$	
$\text{Fe}(\text{NH}_4)_2 (\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	H_2SO_4 Na_2SO_4 NaClO_4	0,96	30,5	—	$k (\text{Fe}^{2+})^2 \cdot \text{Po}_2 + k' (\text{Fe}^{2+}) (\text{Cu}^{2+})$	
$\text{Fe}(\text{NH}_4)_2 (\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_3\text{PO}_4 (0,43 \text{ M})$ $\text{H}_2\text{PO}_4^- (0,3 \text{ M})$ NaClO_4 NaH_2PO_4	—	30	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$k (\text{Fe}^{2+})(\text{O}_2) \left[1 + k' \frac{(\text{O}_2)}{(\text{Fe}^{3+})} \right] + k'' \frac{(\text{Fe}^{2+})(\text{O}_2)(\text{Cu}^{2+})}{(\text{Fe}^{3+})}$ <hr/> $1 + k_1 \frac{(\text{O}_2)}{(\text{Fe}^{3+})} + k_2 \frac{(\text{Cu}^{2+})}{(\text{Fe}^{3+})}$	[25]

-25-

Tableau XII (suite)

CONDITIONS EXPERIMENTALES					LOI DE VITESSE	Référence
réactifs	milieu	pH	T °C	Catalyseurs		
$\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$	HClO_4	0-1,8	25-40	$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$	$(\text{H}^+)^{-0,23} \cdot (\text{Fe}^{2+})^2 \cdot (\text{O}_2)$	[25]
FeSO_4 > 0,1 M	H_2SO_4 > 0,5 M	—	30	—	$k (\text{Fe}^{2+})^2 (\text{O}_2) (\text{H}^+)$	[27] [28]
FeSO_4	H_2SO_4	3,4	30	—	$k (\text{Fe}^{2+})^2 [(\text{O}_2) - (\text{Fe}^{3+})]$	[29]
FeSO_4	H_2SO_4 concentré	—	—	—	$k (\text{Fe}^{2+}) (\text{O}_2)$	[30]
$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	HCl (4-8)N	—	18	—	$k (\text{O}_2)(\text{Fe}^{2+}) \cdot f.(\text{HCl})$	[31]
$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	HCl (6-8)N	—	18	—	$k (\text{O}_2)(\text{Fe}^{2+})(\text{HCl}-5,5)$	
$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	HCl (2N)	—	16	Charbon actif	$\frac{k (\text{H}^+)(\text{Fe}^{2+})(\text{O}_2) m}{(\text{Fe}^{2+})+(\text{Fe}^{3+})}$	

Tableau XII (suite)

Rayonnement	milieu	loi de vitesse	référence
UV -Vis	H ₂ SO ₄	$\frac{k I_a \epsilon_2 (Fe^{2+})}{\epsilon_2 (Fe^{2+}) + \epsilon_3 (Fe^{3+})}$	[32]
UV	H ₂ SO ₄	$\frac{k I_a}{k' + k'' (O_2)} \left[1 + \frac{1}{1 + \left[k''' (Fe^{2+}) / k'''' (O_2) \right]} \right] + \frac{k_1 I_a (O_2)}{k' + k'''' (O_2)}$	[33]
UV	HCl (0,2 -5N) H ₂ SO ₄ (0,2-5N)	aucune donnée cinétique	[34]

Tableau XIII

Rayonnement	milieu	loi de vitesse	Référence
<p style="text-align: center;">γ</p>	<p style="text-align: center;">HCOOH + H₂SO₄</p>	$\frac{1}{r} = \frac{1}{k} \left[\left(\frac{k'}{(O_2)} + \frac{k''}{(HCOOH)} \right) (Fe^{2+})_o + \left(\frac{k'''}{(O_2)} - \frac{k''}{(HCOOH)} + \frac{k_1}{(Fe^{2+}) - (Fe^{3+})} \right) (Fe^{3+}) \right]$ <p style="text-align: center;">à l'instant initial $(Fe^{3+}) = 0$</p> $\frac{1}{r_o} = \frac{k_2}{(O_2)_o} + \frac{k_3}{(HCOOH)_o}$	[11]
<p style="text-align: center;">X, γ</p> <p style="text-align: center;">X</p>	H ₂ SO ₄	Aucune donnée cinétique	<p style="text-align: center;">[35]</p> <p style="text-align: center;">[36]</p>

Tableau XIII (suite)

La précipitation alors a été évitée, mais la vitesse initiale a été trouvée égale à 10^{-5} mole/l.h, c'est-à-dire nettement inférieure à celle de la catalyse dans les mêmes conditions. C'est pourquoi nous sommes passés à l'acide perchlorique car l'ion ClO_4^- ne donne de complexe ni avec Fe^{2+} ni avec Fe^{3+} [37]. L'étude cinétique faite à $\text{pH} = 2$, a donné une vitesse de $6 \cdot 10^{-5}$ mole $\text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

Là encore, l'ordre de grandeur est à peu près 100 fois inférieur à celui de la vitesse de la catalyse. Par contre la vitesse que nous avons obtenue en milieu acide formique (Tableau XIV) est d'un ordre de grandeur acceptable.

pH	REACTIONS		vitesse initiale en (mole.l ⁻¹ .h ⁻¹)
2	10^{-3} mole/l Fe^{2+} + $1,34 \cdot 10^{-3}$ mole/l O_2	+ H_2SO_4	$1 \cdot 10^{-5}$
2	10^{-3} mole/l Fe^{2+} + $1,34 \cdot 10^{-3}$ mole/l O_2	+ HClO_4	$6 \cdot 10^{-5}$
2,62	10^{-3} mole/l Fe^{2+} + $1,34 \cdot 10^{-3}$ mole/l O_2	+ 10^{-1} mole/l HCOOH	$5,7 \cdot 10^{-3}$
1,25	10^{-3} mole/l Fe^{2+} + $1,34 \cdot 10^{-3}$ mole/l O_2	+ 10^{-1} mole/l HCOOH + HCl	$5,6 \cdot 10^{-4}$
1,29	10^{-3} mole/l Fe^{2+} + $1,34 \cdot 10^{-3}$ mole/l O_2	+ 10^{-1} mole/l HCOOH + HClO_4	$2,4 \cdot 10^{-3}$

Tableau XIV

Nous avons donc poursuivi notre étude en milieu formique, mais en cinétique initiale afin d'éviter la photoréduction ultérieure de Fe^{3+} formé par l'acide formique.

IV.1. Influence de la concentration initiale en Fe^{2+}
sur la vitesse initiale $r_{\text{Vo}}(\text{ox})$

L'effet de la concentration initiale en Fe^{2+} sur la vitesse initiale de réaction a été étudié à 24°C en partant initialement de $0,1$ mole/l de HCOOH .

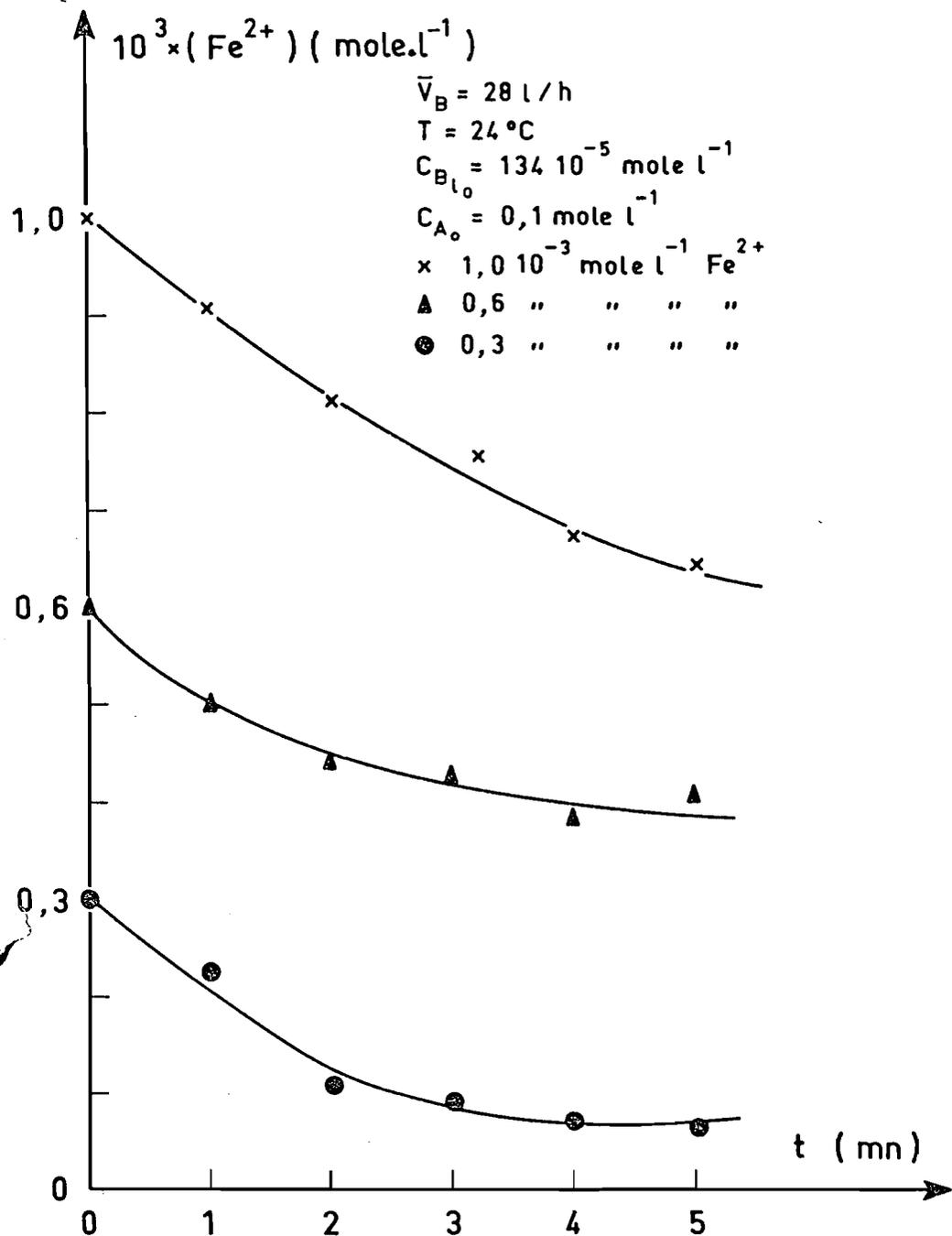


Fig. 28 .- Evolution des différentes concentrations de Fe^{2+} au cours du temps .

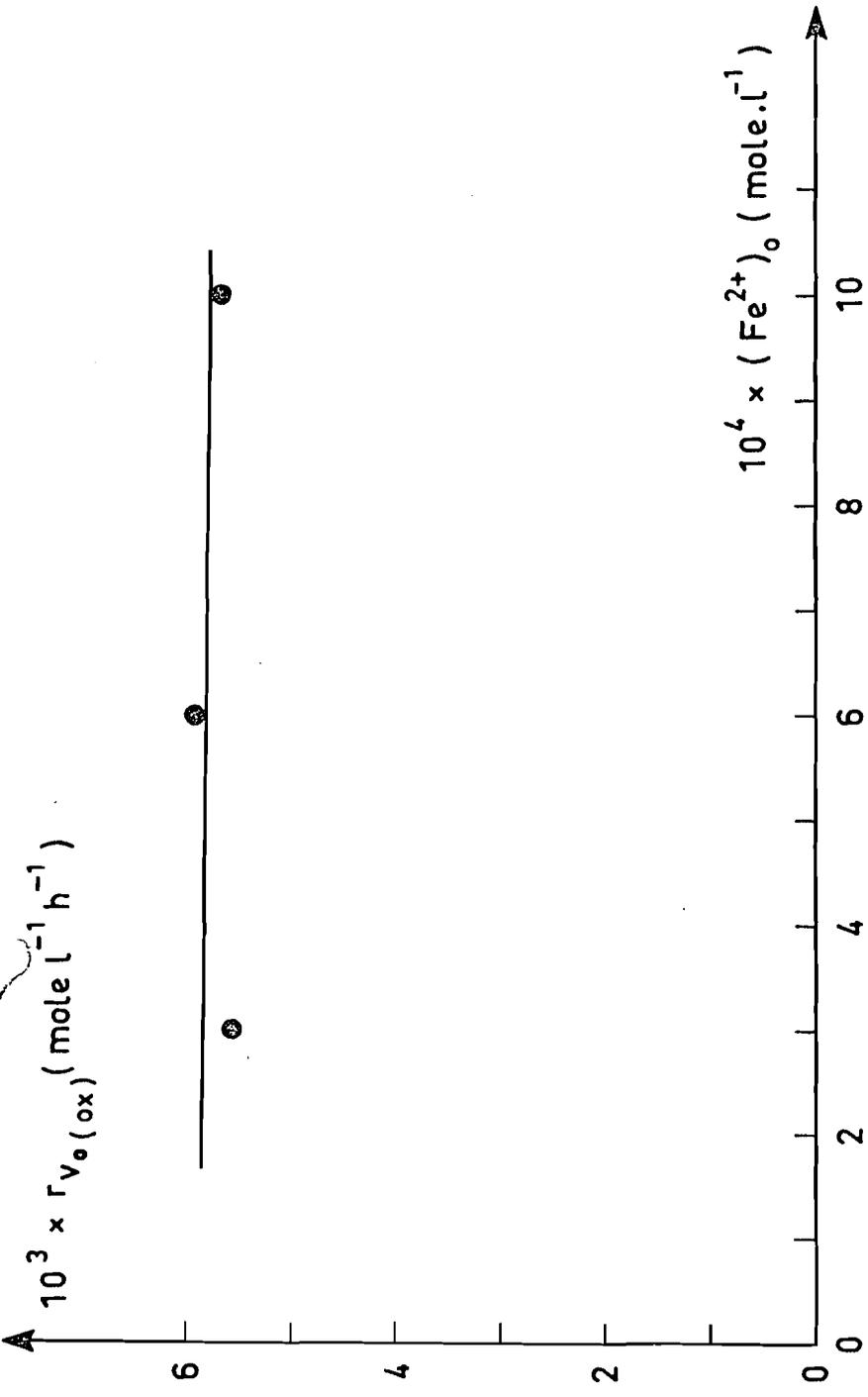


Fig. 29 . - Vitesse initiale $r_{V_{O(ox)}}$ en fonction de $(\text{Fe}^{2+})_0$.

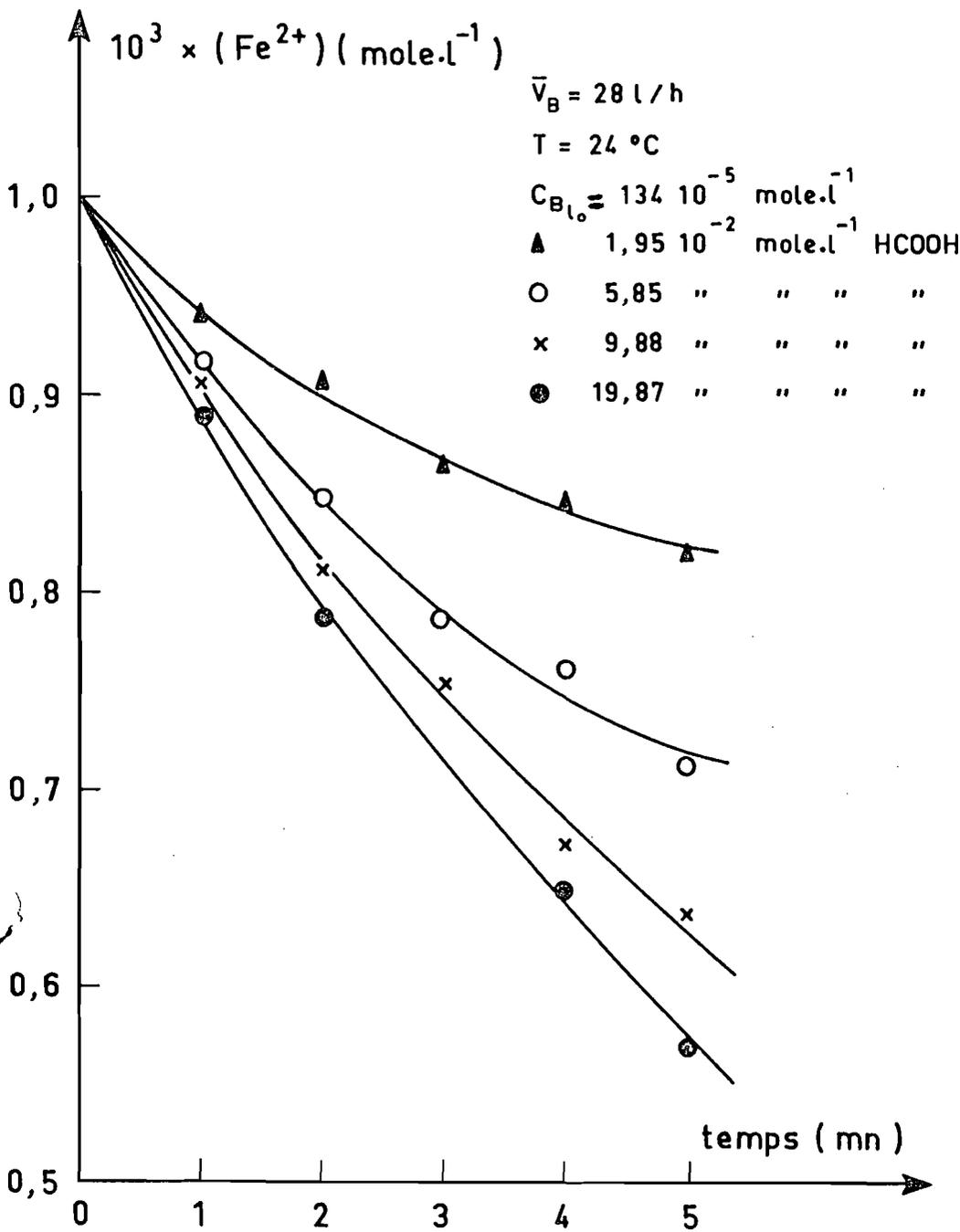


Fig. 30 .- Evolution de (Fe^{2+}) au cours du temps .

Avant l'addition du sel ferreux et avant l'irradiation, la phase aqueuse contenant l'acide formique a été toujours portée à saturation par l'oxygène pur au débit volumique constant égal à 28 l/h.

Dans ces conditions, la concentration en oxygène dissous a été trouvée égale à $1,35 \cdot 10^{-3}$ mole/l.

Les concentrations initiales en Fe^{2+} utilisées sont comprises entre $3 \cdot 10^{-4}$ et 10^{-3} mole/l.

Nous avons fait des cinétiques de cinq minutes chacune à raison d'un prélèvement par minute. Les tangentes à l'origine des courbes de la figure 28 donnent les valeurs de $r_{\text{Vo}}(\text{ox})$, qui sont indépendantes de $(\text{Fe}^{2+})_0$ dans le domaine étudié (figure 29).

La vitesse initiale de réaction ne dépend donc pas de la concentration initiale en ions Fe^{2+} .

IV.2. Influence de la concentration initiale en HCOOH sur la vitesse initiale de réaction.

Nous avons opéré dans les mêmes conditions que précédemment avec $(\text{Fe}^{2+})_0 = 10^{-3}$ mole/l.

Nous avons fait varier la concentration initiale de HCOOH de $1,95 \cdot 10^{-2}$ à $19,87 \cdot 10^{-2}$ mole/l.

A partir des tangentes à l'origine des courbes de la figure 30, nous avons déterminé $r_{\text{Vo}}(\text{ox})$ puis tracé $r_{\text{Vo}}(\text{ox}) = f(C_{\text{Ao}})$ (Figure 31, courbe 1)

La représentation de $\frac{1}{r_{\text{Vo}}(\text{ox})} = f\left(\frac{1}{C_{\text{Ao}}}\right)$ donne la droite 1 de la figure 32.

On peut donc écrire

$$\frac{1}{r_{\text{Vo}}(\text{ox})} = k''' \frac{1}{C_{\text{Ao}}} + b''' \quad (11)$$

où k''' et b''' peuvent être fonction de la concentration en oxygène dissous C_{B10} à température constante.

IV.3. Influence de la concentration initiale en oxygène dissous C_{B10} sur la vitesse initiale de réaction.

On répète l'expérience du paragraphe IV.2 avec plusieurs concentrations initiales en Oxygène dissous C_{B10} (34; 50; 69; 86 ; $116 \cdot 10^{-5}$ mole/l). Les figures 31 et 32 indiquent tous les résultats. Les valeurs du tableau XV permettent les représentations respectives de k''' et b''' en fonction de $\frac{1}{C_{\text{B10}}}$ (figure 33) et (figure 34).

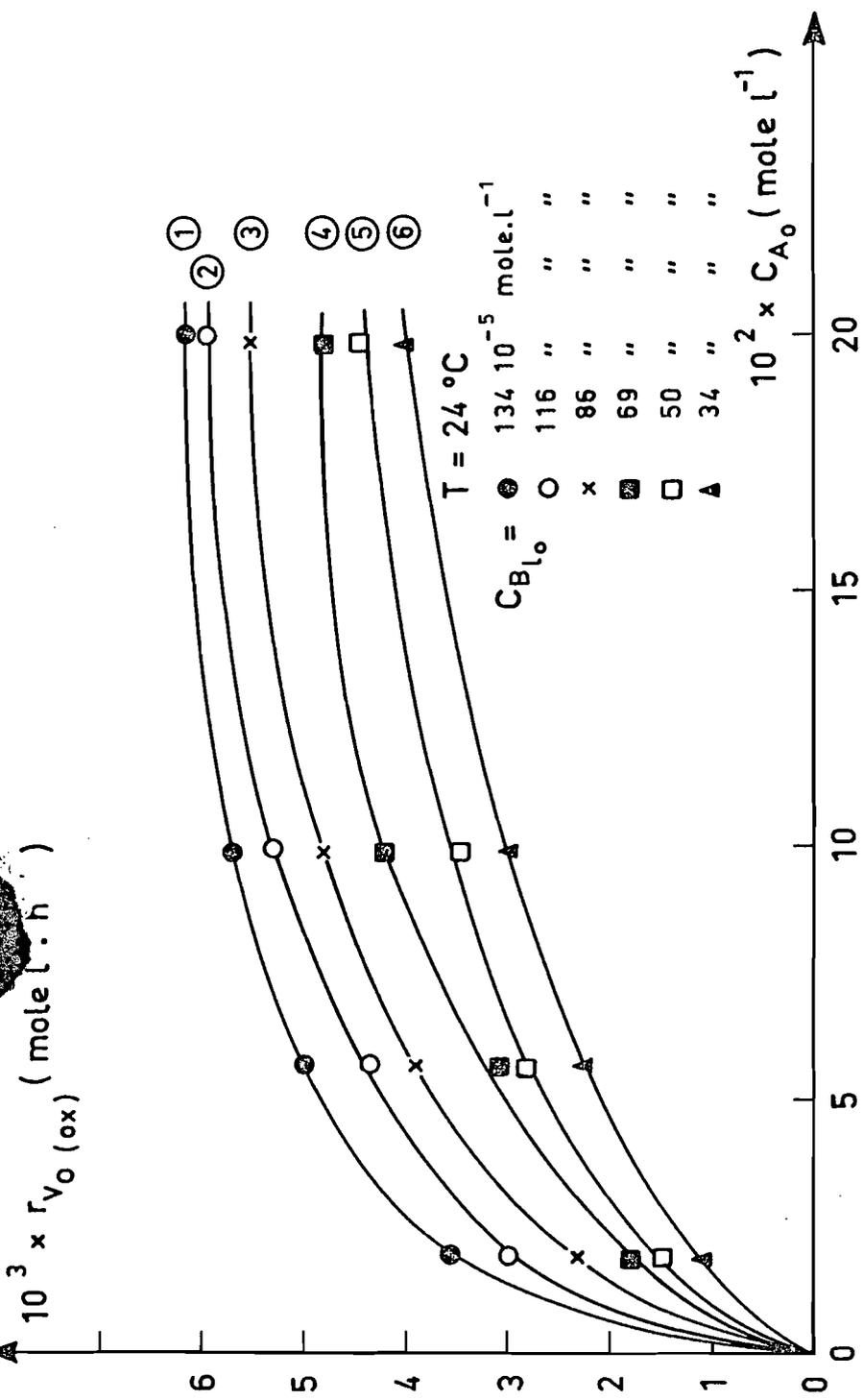


Fig. 31 .- $r_{V_{O(ox)}} = f(C_{A_0})$

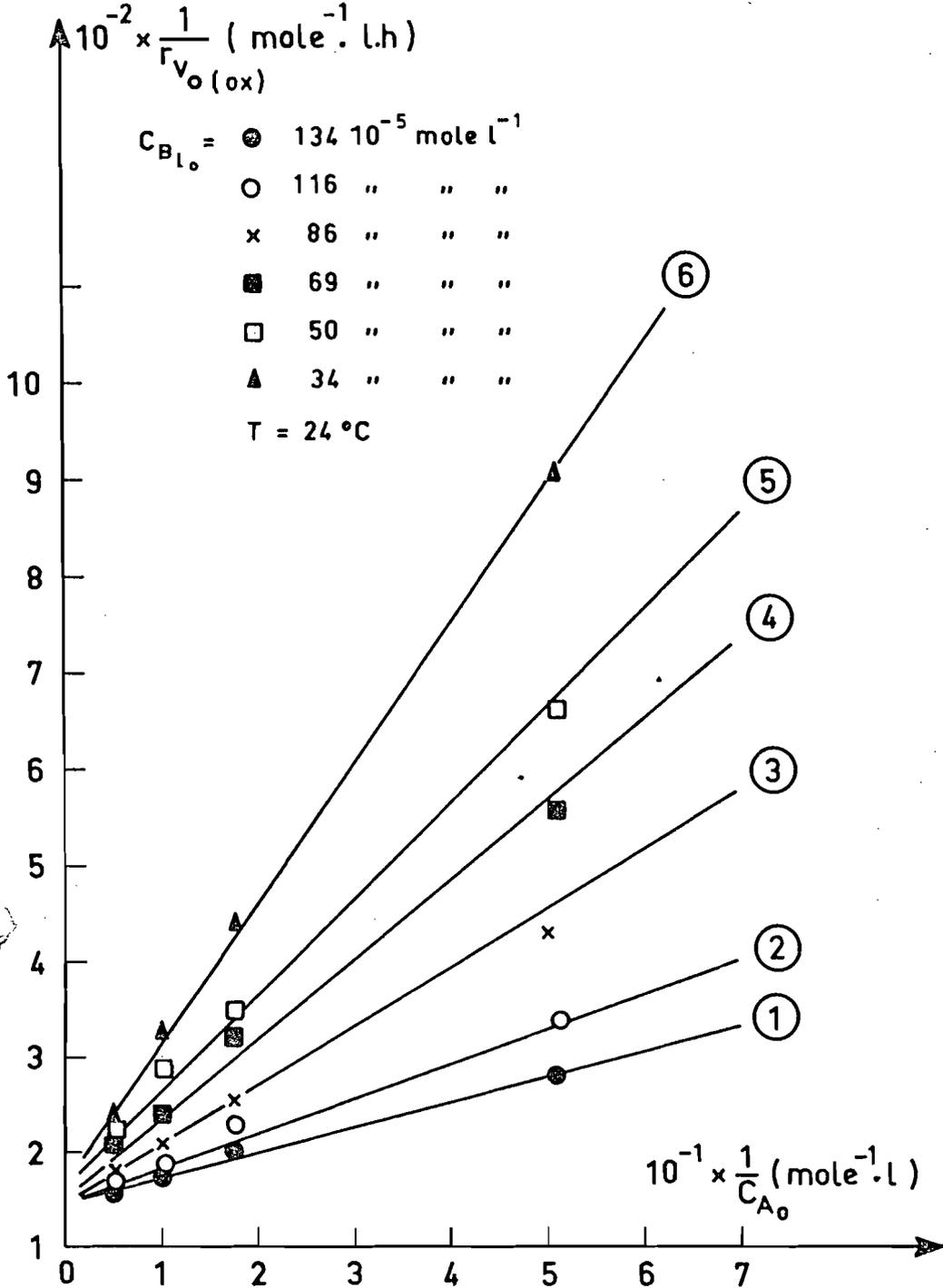


Fig. 32 .- $\frac{1}{r_{V_o(ox)}} = f\left(\frac{1}{C_{A_0}}\right)$

$10^5 \cdot C_{\text{B10}} \text{ (mole.l}^{-1}\text{)}$	$10^{-3} \cdot \frac{1}{C_{\text{B10}}} \text{ (mole}^{-1}\text{.l)}$	$k''' \text{ (heure)}$	$10^{-2} b''' \text{ (mole}^{-1}\text{.l.h)}$
134	0,74	2,62	1,46
116	0,86	3,71	1,47
86	1,16	5,37	1,48
69	1,44	7,71	1,54
55	2,00	9,77	1,64
34	2,94	14,31	1,7

Tableau XV

La droite de la figure 33 passe par l'origine

$$\text{d'où } k''' = \alpha' \frac{1}{C_{\text{B10}}}$$

$$\text{avec } \alpha' = 4,73 \cdot 10^{-3} \text{ mole.l}^{-1}\text{.heure}$$

La droite de la figure 34 permet d'écrire b''' sous la forme

$$b''' = \alpha'' \cdot \frac{1}{C_{\text{B10}}} + \beta'$$

$$\text{avec } \alpha'' = 1,057 \cdot 10^{-2} \text{ heure}$$

$$\beta' = 1,37 \cdot 10^2 \text{ mole}^{-1}\text{.l.heure.}$$

En remplaçant $k''' = \alpha' \cdot \frac{1}{C_{\text{B10}}}$ et $b''' = \alpha'' \cdot \frac{1}{C_{\text{B10}}} + \beta'$ dans (11)

On aboutit à

$$\frac{1}{r_{\text{Vo(ox)}}} = \alpha' \frac{1}{C_{\text{B10}}} \cdot \frac{1}{C_{\text{Ao}}} + \alpha'' \cdot \frac{1}{C_{\text{B10}}} + \beta' \quad (12)$$

soit

$$r_{\text{Vo(ox)}} = \frac{C_{\text{Ao}} \cdot C_{\text{B10}}}{\alpha' + \alpha'' C_{\text{Ao}} + \beta' C_{\text{Ao}} \cdot C_{\text{B10}}} \quad (13)$$

avec dans nos expériences $\alpha' = 4,73 \cdot 10^{-3} \text{ mole.l}^{-1}\text{.heure}$

$$\alpha'' = 1,057 \cdot 10^{-2} \text{ heure}$$

$$\beta' = 1,37 \cdot 10^2 \text{ mole}^{-1}\text{.l.heure}$$

IV.4 Détermination du rendement quantique

L'intensité lumineuse la absorbée par la solution Fe^{2+} (10^{-3} mole/l) + HCOOH (0,1 mole/l) entre 300 et 400 nm et le rendement quantique ont été déterminés expérimentalement par actinométrie selon la méthode décrite au paragraphe II.2.3.

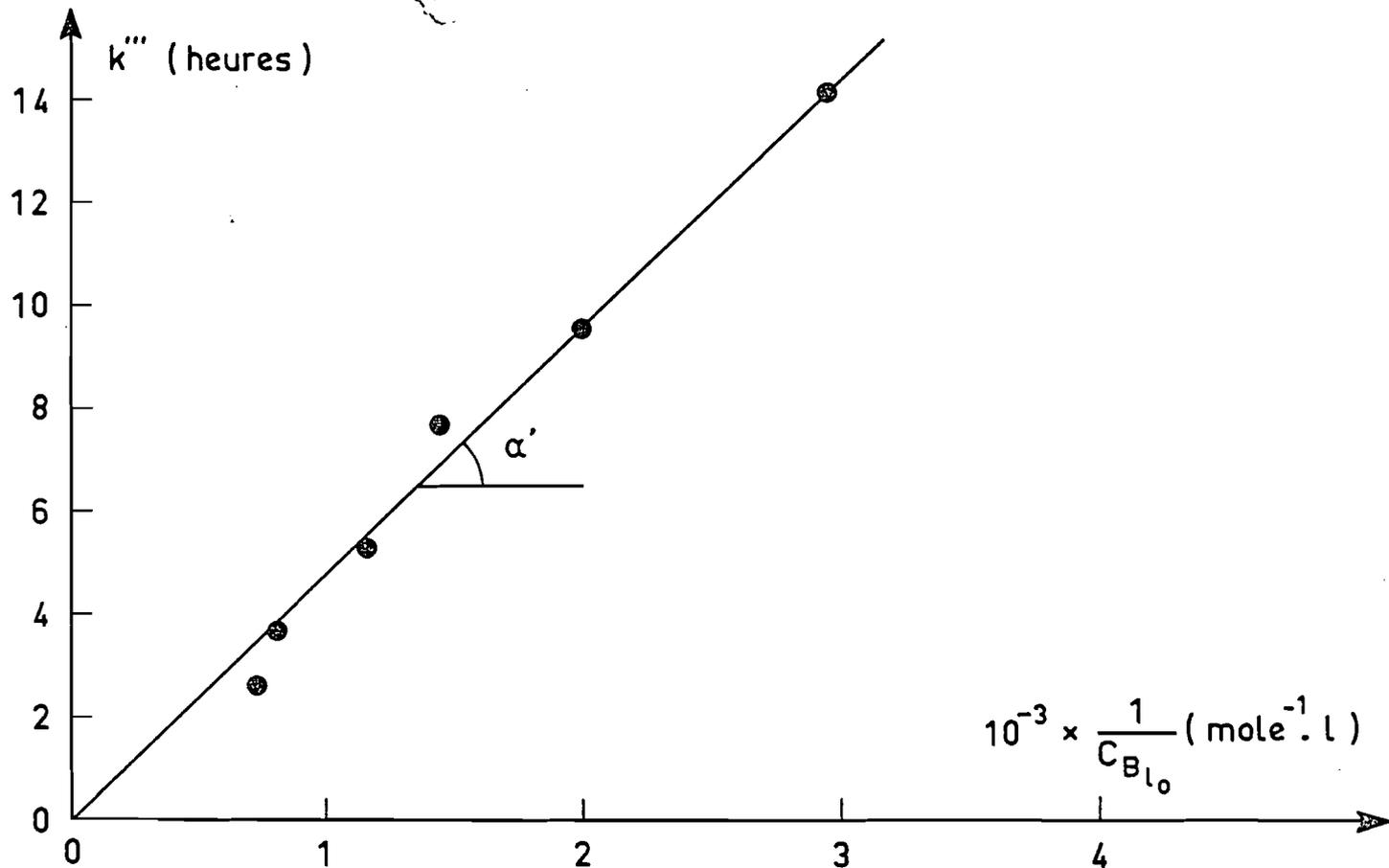


Fig. 33 .- k''' en fonction de $\frac{1}{C_{B l_0}}$.

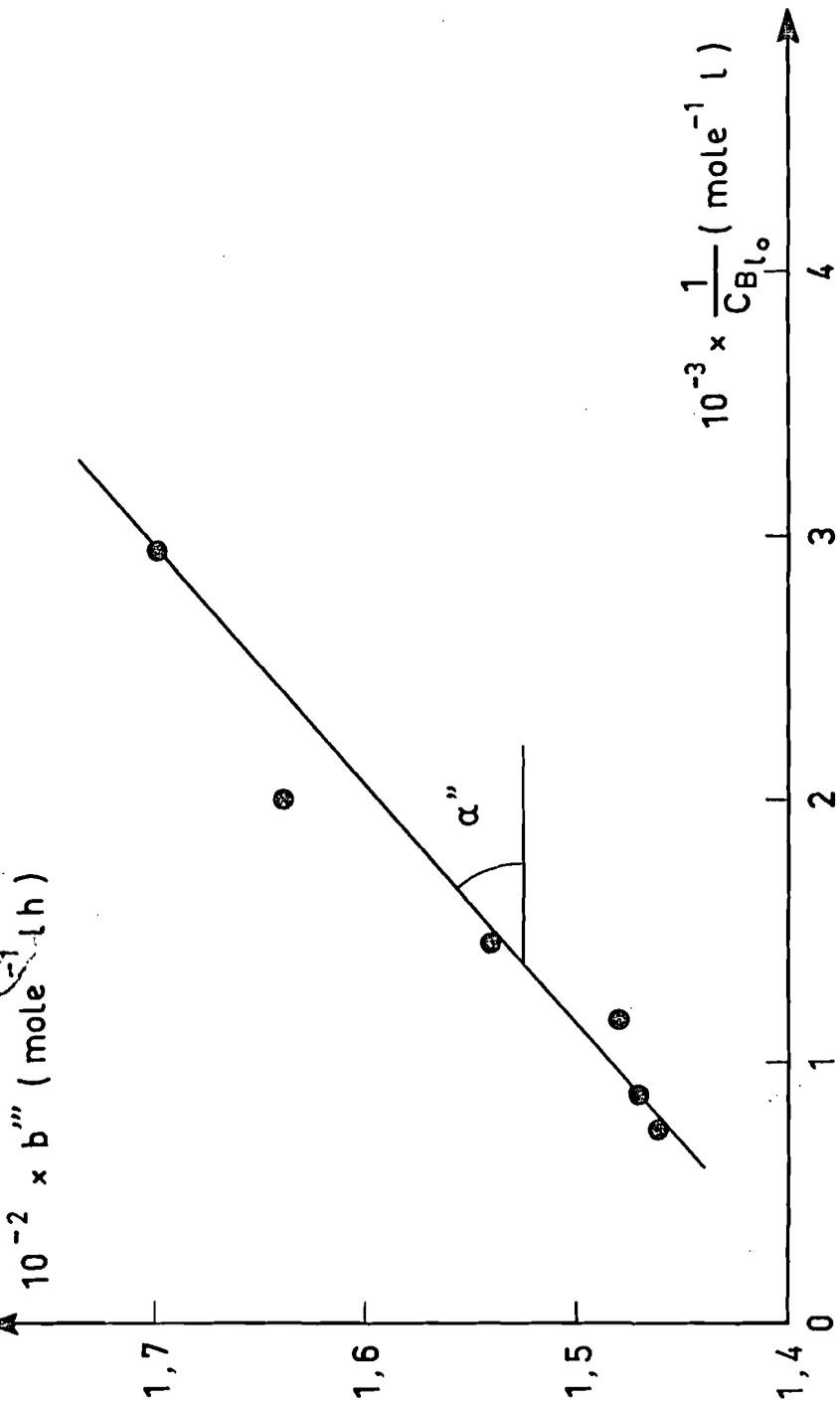
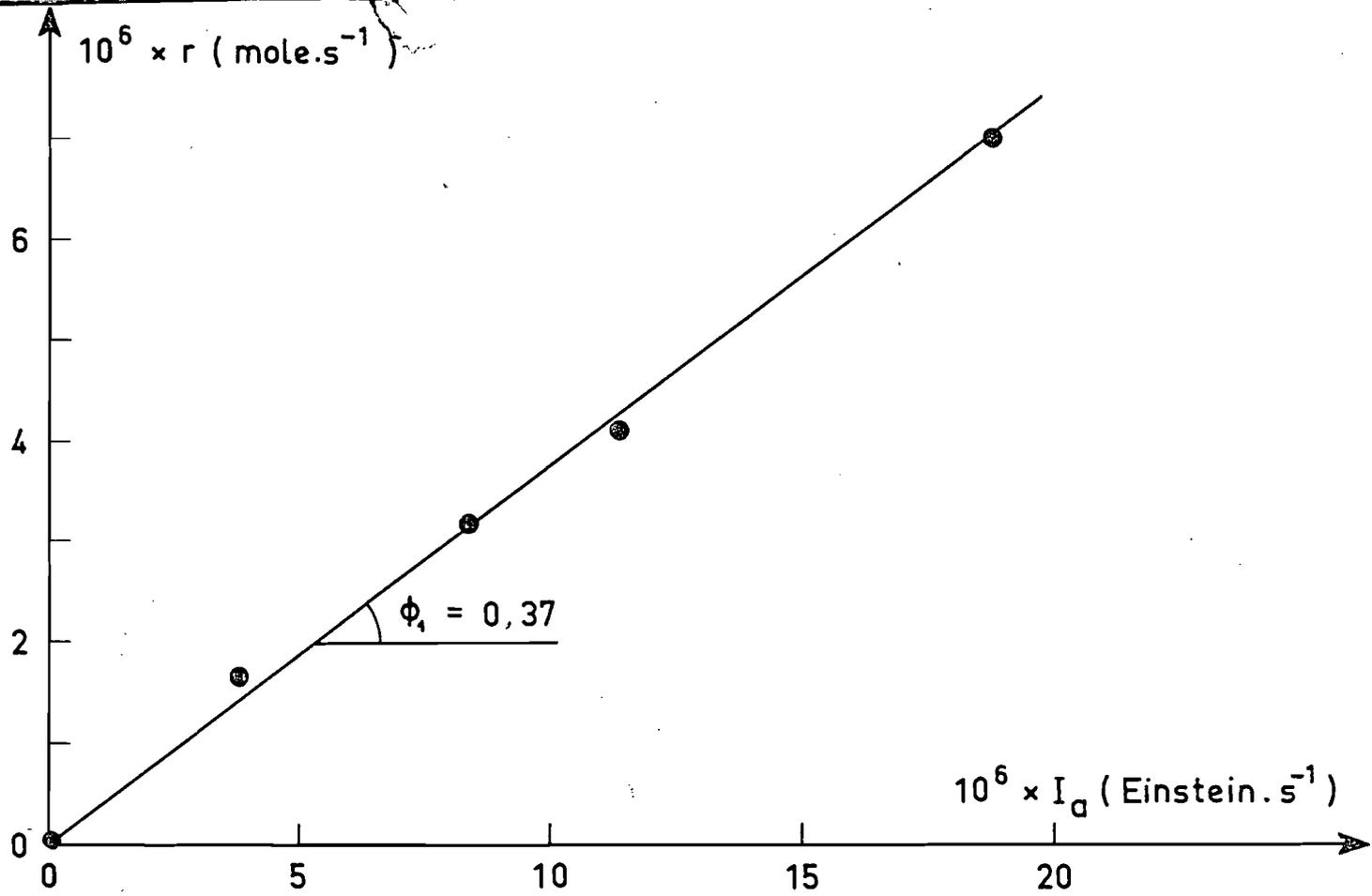


Fig. 34 . - b''' en fonction de $\frac{1}{C_{B l_0}}$.



absorbée

Fig. 35 .- Proportionalité de la vitesse de l'oxydation de Fe^{2+} à l'intensité lumineuse

La vitesse de la réaction d'oxydation de Fe^{2+} et l'intensité Ia absorbée par cette réaction sans grille interposée ont été trouvées respectivement égales à $7,08 \cdot 10^{-6}$ mole/s et $18,81 \cdot 10^{-6}$ Einstein/s :

$$\text{donc } \phi_1 = \frac{7,08 \cdot 10^{-6}}{18,81 \cdot 10^{-6}} = 0,37$$

Cette même valeur de ϕ_1 peut aussi être déterminée à partir de la figure 35 obtenue par interposition de grilles entre la source et le réacteur.

IV.5 Mécanisme de l'oxydation de Fe^{2+} par l'oxygène.

Nous proposons les étapes suivantes

- 1) $Fe^{2+} \xrightarrow{h\nu} Fe^{2+*}$
- 2) $Fe^{2+*} \longrightarrow Fe^{2+}$
- 3) $Fe^{2+*} + HCOOH \longrightarrow Fe^{2+} + H_2 + CO_2$
- 4) $Fe^{2+*} + O_2 + HCOOH \longrightarrow [Fe(HCOO)]^{2+} + H_2O_2$
- 5) $Fe^{2+} + H_2O_2 + H^+ \longrightarrow Fe^{3+} + H_2O$
- 6) $Fe^{2+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH$
- 7) $Fe^{2+} + OH \longrightarrow Fe^{3+} + OH^-$

REMARQUES

1) Ce mécanisme suppose l'activation photochimique directe de l'ion simple Fe^{2+} . En effet, nous n'avons trouvé dans la bibliographie aucune référence sur la complexation de cet ion par l'ion formiate, et nos propres essais de détection d'un complexe formiate du Fe^{2+} par spectrophotométrie ont échoué.

2) Les étapes (2), (3), (4) sont les désactivations respectivement uni, bi et trimoléculaire de l'espèce Fe^{2+} excitée. L'étape (3) est supposée fabriquer de l'hydrogène. Cette production même en présence d'oxygène a été invoquée par HART [11] et par JORTNER et STEIN [33].

Elle n'est pas indispensable à notre mécanisme, qui n'implique que la désactivation de Fe^{2+} par HCOOH sans qu'il y ait nécessairement réaction chimique proprement dite.

3) Le complexe de Fe^{3+} que nous faisons intervenir par l'étape (4) n'est pas non plus indispensable à l'exploitation cinétique : il suffit qu'une espèce Fe^{3+} se forme par (4) à partir d'une espèce Fe^{2+} .

4) La formation transitoire de peroxyde d'hydrogène instable dans nos conditions (et que nous n'avons pas réussi à détecter par la méthode au chromate) a été invoquée dans un mécanisme analogue par Haber et Weiss [38].

Si nous admettons la séquence proposée, la vitesse de formation des espèces Fe^{3+} s'exprime par

$$r_{V(ox)} = r_{V_4} + r_{V_5} + r_{V_6} + r_{V_7}$$

L'état stationnaire pour HO_2 , H_2O_2 et OH s'exprime respectivement par :

$$r_{V_4} = r_{V_5}$$

$$r_{V_5} = r_{V_6} \quad \text{D'où} \quad r_{V(ox)} = 4 r_{V_4}$$

$$r_{V_6} = r_{V_7}$$

$$\text{Donc } r_{V(ox)} = 4 k_4 (Fe^{2+*}) \cdot C_{Bl} \cdot C_A \quad (14)$$

À l'état stationnaire de Fe^{2+*} ,

On obtient

$$\phi_1 I_a = k_2 (Fe^{2+*}) + k_3 (Fe^{2+*}) \cdot C_A + k_3 (Fe^{2+*}) \cdot C_{Bl} \cdot C_A$$

D'où

$$(Fe^{2+*}) = \frac{\phi_1 I_a}{k_2 + k_3 C_A + k_4 C_{Bl} C_A} \quad (15)$$

En tenant compte de (15); dans (14), on aboutit à

$$r_{V(ox)} = 4 r_{V_4} = \frac{4 k_4 \phi_1 I_a C_{Bl} C_A}{k_2 + k_3 C_A + k_4 C_{Bl} C_A} \quad (16)$$

D'où

$$\frac{1}{r_{V(ox)}} = \frac{1}{4 k_4 \phi_1 I_a} \left[\frac{k_2}{C_{Bl} C_A} + \frac{k_3}{C_{Bl}} + k_4 \right] \quad (17)$$

Ce qui vérifie bien l'expression (12) et permet de déterminer

$$\alpha' = \frac{k_2}{4 k_4 \phi_1 I_a}$$

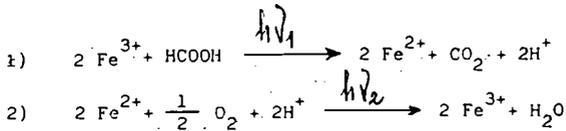
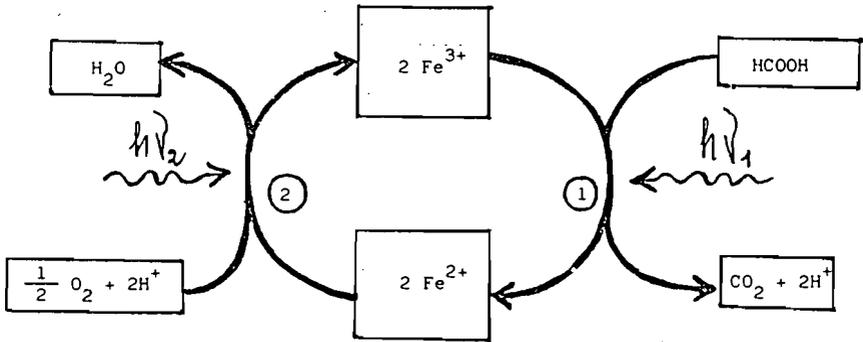
$$\alpha'' = \frac{k_3}{4 k_4 \phi_1 I_a}$$

$$\beta' = \frac{1}{4 \phi_1 I_a}$$

CHAPITRE V

MECANISME D'ENSEMBLE DE LA CATALYSE
ET CONCLUSION

Le processus de réduction et oxydation successives d'ions fer engendre un cycle catalytique d'oxydo-réduction qui peut se poursuivre aussi longtemps que les réactifs HCOOH et O₂ sont en présence, et qui peut être représenté symboliquement par le cycle et les équations chimiques ci-dessous :



Les réactions 1) et 2) ainsi écrites sont des bilans stoechiométriques de séquences complexes, explicitées dans les chapitres III et IV respectivement. Elles permettent d'écrire :

$$-\frac{1}{2} \left(\frac{d(\text{Fe}^{3+})}{dt} \right)_1 = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{d(\text{Fe}^{2+})}{dt} \right)_1 = r_{V(\text{red})}$$

$$\frac{1}{2} \left(\frac{d(\text{Fe}^{3+})}{dt} \right)_2 = -\frac{1}{2} \left(\frac{d(\text{Fe}^{2+})}{dt} \right)_2 = \frac{1}{2} r_{V(\text{ox})} = r'_{V(\text{ox})}$$

les vitesses nettes

$$\left(\frac{d(\text{Fe}^{3+})}{dt} \right)_{\text{net}} \quad \text{et} \quad \left(\frac{d(\text{Fe}^{2+})}{dt} \right)_{\text{net}}$$

s'expriment donc par

$$\left(\frac{d(\text{Fe}^{3+})}{dt}\right)_{\text{net}} = \left(\frac{d(\text{Fe}^{3+})}{dt}\right)_1 + \left(\frac{d(\text{Fe}^{3+})}{dt}\right)_2 = -2 (r_{V(\text{red})} - r'_{V(\text{ox})})$$

$$\left(\frac{d(\text{Fe}^{2+})}{dt}\right)_{\text{net}} = \left(\frac{d(\text{Fe}^{2+})}{dt}\right)_1 + \left(\frac{d(\text{Fe}^{2+})}{dt}\right)_2 = 2(r_{V(\text{red})} - r'_{V(\text{ox})}) = - \left(\frac{d(\text{Fe}^{3+})}{dt}\right)_{\text{net}}$$

Ces égalités résultent de la stoechiométrie et sont donc valables à tous instant. Elles impliquent sur les courbes (2) et (3) de la figure 12 qu'à tout instant, les pentes des tangentes soient égales en valeur absolue et opposées en signe. C'est ce que le tableau XVI permet de vérifier, à une précision meilleures que 6 %.

Quant à la vitesse de la photocatalyse, $r_{V\text{cat}}$, elle est mesurée par $-\frac{dC_A}{dt}$ donc égale à $r_{V(\text{red})}$.

$r_{V(\text{red})}$ doit être égale à $r'_{V(\text{ox})}$ lorsque l'état stationnaire est atteint.

Dans ces contions

$$\left(\frac{d(\text{Fe}^{3+})}{dt}\right)_{\text{net}} = \left(\frac{d(\text{Fe}^{2+})}{dt}\right)_{\text{net}} = 0$$

$$r_{V\text{cat}} = r_{V(\text{red})} = r'_{V(\text{ox})}$$

La figure 12 montre que cet état stationnaire n'est observé, dans les conditions de cette expérience., qu'au bout d'une vingtaine d'heures.

D'autre part, nous connaissons d'après les chapitres III et IV respectivement les expressions numériques de $r_{V(\text{red})}$ et $r'_{V(\text{ox})}$,

$$r_{V(\text{red})} = \frac{0,24 C_A \cdot C_t}{C_t + 3,4 \times 10^{-3} C_A + 20,4 C_A \cdot C_t} \quad (6')$$

$$r'_{V(\text{ox})} = \frac{1}{2} r_{V(\text{ox})} = \frac{1}{2} \frac{C_A \cdot C_{B1}}{4,73 \cdot 10^{-3} + 1,06 \times 10^{-2} C_A + 1,37 \times 10^2 C_A C_{B1}} \quad (13')$$

Le tableau XVI permet de comparer les vitesses $r_{V(\text{red})}$ et $r'_{V(\text{ox})}$ calculées d'après les formules (6') et (13') avec $r_{V\text{cat}}$ mesurée par $-\frac{dC_A}{dt}$. On voit que l'accord est très bon en ce qui concerne $r_{V\text{cat}}$ et $r_{V(\text{red})}$. Par contre l'accord est beaucoup moins bon entre $r_{V(\text{red})}$ et $r'_{V(\text{ox})}$. Ce désaccord peut s'expliquer par le fait que les coefficients numériques de (13') obtenus en cinétique initiale de l'oxydation de Fe^{2+} seul ne s'appliquent pas à la photocatalyse, en particulier du fait des différences d'intensité absorbée.

t (heures)	$\left(\frac{d(\text{Fe}^{2+})}{dt}\right)_{\text{net}}$ (mole.l ⁻¹ .h ⁻¹)	$\left(\frac{d(\text{Fe}^{3+})}{dt}\right)_{\text{net}}$ (mole.l ⁻¹ .h ⁻¹)	$-\frac{dC_A}{dt}$ (mole.l ⁻¹ .h ⁻¹)	r _V (red) calculée (mole.l ⁻¹ .h ⁻¹)	r' _V (ox) calculée (mole.l ⁻¹ .h ⁻¹)
0	0,11.10 ⁻³	0,11. 10 ⁻³	6,8.10 ⁻³	7.10 ⁻³	2,7.10 ⁻³
8	14,3. 10 ⁻⁶	13,7.10 ⁻⁶	5,5.10 ⁻³	5,4.10 ⁻³	2,3.10 ⁻³
16	9,4.10 ⁻⁶	10,0.10 ⁻⁶	4,5.10 ⁻³	4,4.10 ⁻³	1,9.10 ⁻³
12	4,4.10 ⁻⁶	4,4.10 ⁻⁶	3,5.10 ⁻³	3,0.10 ⁻³	1,5.10 ⁻³
24	1,2.10 ⁻⁶	1,2.10 ⁻⁶	1,9.10 ⁻³	1,1.10 ⁻³	0,6.10 ⁻³

TABLEAU XVI

En conclusion, nous avons mis en évidence les caractères cinétiques de l'oxydation totale de l'acide formique par l'oxygène dissous, en présence d'ions fer et de lumière.

Nous avons pu conclure à un mécanisme "rédox" dont les deux composantes sont photoactivées avec un rendement quantique relativement élevé. La vitesse de chacune d'elles a été étudiée en fonction des différents paramètres qui interviennent, ce qui a permis de proposer, pour chacune d'elles, un mécanisme rendant compte de la loi cinétique trouvée. Bien entendu, ces mécanismes ne pourront être considérés comme définitivement établis que lorsque la réalité de chaque étape intermédiaire aura pu être prouvée.

On peut cependant d'ores et déjà déduire de notre étude un certain nombre de considérations pratiques sur la faisabilité d'un photoréacteur destiné à la purification d'eaux résiduaires.

Dans ce cas, la source lumineuse sera évidemment le soleil, dont on peut évaluer à 100 w/m^2 l'irradiance dans la zone spectrale considérée.

La lampe HPK 125 dont nous nous sommes servis émettant, dans cette même zone, environ 10 watts. Les résultats cinétiques que nous avons obtenus correspondent à une aire éclairée par le soleil d'environ 1000 cm^2 .

L'expression cinétique (7)

$$r_v = \frac{C_A C_t}{\frac{1}{k''} C_t + C_A + \beta C_A C_t}$$

permet de calculer un temps de séjour dans un réacteur fermé par

$$t = \int_{C_{Ao}}^{C_{Af}} \frac{-dC_A}{r_v}$$

Si on prend $C_{Ao} = 10^{-1} \text{ mole/l}$, $C_{Af} = 10^{-2} \text{ mole/l}$, $C_t = 10^{-3} \text{ mole/l}$ avec les valeurs $\frac{1}{k''} = 4,17 \text{ heures}$, $\alpha = 1,5 \times 10^{-2} \text{ heure}$,

$\beta = 85 \text{ mole}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{h}$ précédemment déterminées on trouve $t = 19 \text{ heures}$ environ ce qui correspond à quelque deux jours et demi d'ensoleillement, et ne paraît pas très réaliste.

En revanche, on peut se poser la question de savoir si des photocatalyses telles que les nôtres ne pourraient pas être invoquées dans l'épuration naturelle des eaux usées. Supposons qu'une eau de mer contienne initialement 10^{-4} mole/l d'acide formique, 10^{-6} mole/l d'ions fer et qu'on cherche le temps requis pour ramener à 10^{-6} mole/l la concentration en acide formique on trouve environ 21 heures, ce qui est très compatible avec un temps de séjour dans un océan tropical.

Le type de réactions que nous étudions peut donc servir de base à un "génie écologique".

BIBLIOGRAPHIE

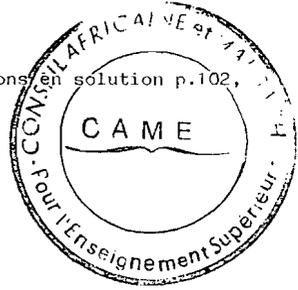
- [1] M.NUEILATI
Thèse de Doctorat d'Etat, Lyon, (1984).
- [2] S.N. FRANK et A.J. BARD
J. Phys. chem., 81, 1484, (1977).
- [3] S.R. MORRISON et T.FREUND
J.Chem. phys.,47,1543, (1967).
- [4] M.BIDEAU, B.CLAUDEI, M.OTTERBEIN
J.Photochem.,14,291, (1980).
- [5] J.M.HERMANN, M.N.MOZZANEGA, P.PICHAT
J.Photochem.,22,333, (1983).
- [6] B.KRAEUTLER, A.J.BARD
J. Am.Chem.Soc.,100,5985, (1978).
- [7] P.R. HARVEY, R.RUDHAM et S.WARD
J.Chem. Soc. Faraday Trans.1, 79,1381, (1983).
- [8] M.FUJIIHIRA, Y.SATOI, T.OSA
Nature, 293,206, (1981).
Chem.Lett, 1953, (1981).
Bull.Chem.Soc.Japan, 55,666, (1982).
- [9] F.MEINCK, H.STOOF, H.KOHLSCHUTTER
Les eaux résiduaires industrielles : Masson, (1970).
- [10] A.BENRATHI
J.Prakt.Chem.72,220, (1905).
- [11] E.J.HART
J.Am.Chem.Soc., 74,4174, (1952).

- [12] T.MATSUURA et J.M.SMITH
J. A.I.ChE, 16,1064,(1970).
- [13] J.C.BAILAR, H.J.EMELEUS, R.NYHOLM, A.F.TROTMAN-DICKENSON
Comprehensive Inorganic chemistry, vol.III,p.1006,1011,
Pargamon Press (1973).
- [14] D.H.HIMMELBLAU
J.Chem.Eng.Data,5,10,(1960).
- [15] G.CHARLOT
Chimie Analytique quantitative,2,410-414,(1974).
- [16] W.C.LEIGHTON et G.S.FORBES
J. Am.Chem.Soc.52,3193,(1930).
- [17] S.N.FRANK et A.J.BARD
J.Am.Chem.Soc.99,303,(1977).
- [18] A.G.MUKHERJEE, A.DEBI
J.Indian Chem. Soc.,59,907,(1982).
- [19] V.I.PARMONOVA, V.Ya.ZAMANSKI et V.B.KOLYCHEV
Russian Journ.Inorg. Chem.,17,221,542,(1972).
- [20] J.H.BAXENDALE, N.K.BRIDGE
J.Phys.Chem.59,783,(1955).
- [21] D.D. PERRIN
J. Chem. Soc., 1710, (1959).
- [22] H.TAMURA, K.SATO, M.NAGAYAMA
Nippon Kagaku Kaishi, 1405,(1983).
- [23] W.STUMM et G.F.LEE
Industrial and Enginnering Chemistry, 53, ,143,(1961).

- [24] R.E.HUFFMAN et DAVIDSON
J. Am. Chem. Soc. 78, 4836, (1956).
- [25] M.CHER et DAVIDSON
J. Am. Chem. Soc., 77, 793, (1955).
- [26] P.GEORGE
J. Chem. Soc. 4349, (1954).
- [27] J.WEISS
Experientia, IX, 61, (1953).
- [28] A.B.LAMB et L.W.ELDER, Jr,
J. Am. Chem. Soc. 53, 137, (1931).
- [29] J.W.McBAIN
J. Phys. Chem, 5, 623, (1905).
- [30] J.WEISS
J. Chem. Phys. 48, C₆, (1951).
- [31] A.M.POSNER
Trans. Faraday Soc. 49, 382, 389, (1953).
- [32] L.VINCZE, B.KRAUT, A.HORVATH et S.PAPP
Acta Chimica Hungarica, 112, 183, (1983).
- [33] J.JORTNER et G.STEIN
J. Phys. Chem. 66, 1258, 1264, (1962).
- [34] B.D.OREKOV, A.I.TCHERNOVA et M.A. PROSKOURNINE
Zhurnal Fizicheskoi Khimii, 31, 574, (1957).
- [35] N.MILLER
J. Chem. Phys. 18, 79, (1950).
- [36] H.FRICKE et E.J.HART
J. Chem. Phys. 3, 60, (1935).

[37] G.CHARLOT, R.GAUGUIN
Les méthodes d'analyses des réactions en solution p.102,
Masson,(1951).

[38] F.HABER et J.WEISS
Proc.roy.Soc.A-147,332,(1934).



NOM : YAPI (avec précision du sexe de jeune fille, le cas échéant) Prénoms : ASSEMIAN	DATE de SOUTENANCE 12 octobre 1984										
TITRE : PHOTO-OXYDATION et l'acide formique par l'oxygène en présence d'ions fer											
NATURE : Numéro d'ordre : 1582 <table style="width:100%; border: none;"> <tr> <td style="width:15%;">DOCT. d'UNIV.</td> <td style="width:15%;">DOCTEUR- INGENIEUR</td> <td style="width:15%;">DOCTORAT D'ETAT</td> <td style="width:15%;">DOCTORAT de 3^e CYCLE</td> <td style="width:40%;">Spécialité : Chimie Physique</td> </tr> <tr> <td align="center"><input type="checkbox"/></td> <td align="center"><input type="checkbox"/></td> <td align="center"><input type="checkbox"/></td> <td align="center"><input checked="" type="checkbox"/></td> <td></td> </tr> </table>		DOCT. d'UNIV.	DOCTEUR- INGENIEUR	DOCTORAT D'ETAT	DOCTORAT de 3 ^e CYCLE	Spécialité : Chimie Physique	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	
DOCT. d'UNIV.	DOCTEUR- INGENIEUR	DOCTORAT D'ETAT	DOCTORAT de 3 ^e CYCLE	Spécialité : Chimie Physique							
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>								
Cote B.I.U. - Lyon : T 90/210/19 / et bio	CLASSE :										
RÉSUMÉ : <p>On a étudié la photo-oxydation par l'oxygène gazeux de l'acide formique dissous dans l'eau en présence d'ions fer. Le réacteur est de type "semi-fermé" la source d'irradiation est une lampe à vapeur de mercure haute pression.</p> <p>L'influence des paramètres cinétiques de la photocatalyse : concentrations des réactifs et des ions Fe^{3+}, température, intensité lumineuse absorbée a été étudiée, et a conduit à une expression de vitesse.</p> <p>Sur la base de l'hypothèse d'un mécanisme faisant intervenir d'abord la photo-réduction des ions Fe^{3+} par l'acide formique puis la photo-oxydation par l'oxygène des ions Fe^{2+} ainsi produits, on a pu expliciter les vitesses initiales de ces deux réactions composantes, et établir la cohérence de leurs expressions avec celle de la cinétique globale.</p> <p>Le mécanisme de la photocatalyse paraît donc établi. On a montré enfin l'intérêt que peut présenter une telle étude dans l'épuration naturelle d'eaux usées.</p>											
MOTS-CLÉS : Photocatalyse, photo-oxydation, photoréduction, acide formique, ions fer, épuration d'eaux usées											
Laboratoire (s) de recherches : Cinétique et Génie Chimiques I.N.S.A. Bât. 404											
Directeur de recherches : B.CLAUDEL											
Président de jury : S.J. TEICHNER											
Composition du jury : M.BIDEAU , B.CLAUDEL , P.CLECHET, L.FAURE B.POUYET											