

Cristina da Cruz

Objectifs Identifier un catalyseur
Faire la différence entre les divers types de catalyse (homogène, hétérogène, enzymatique)

Terminale spécialité - Sciences physiques et chimiques **Constitution et transformation de la matière**

Thème 1 • Modéliser l'évolution temporelle d'un système, siège d'une transformation.

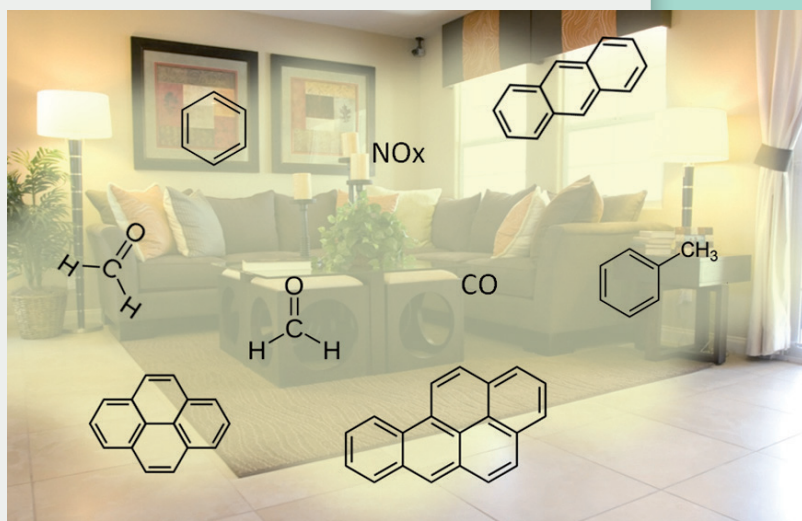
Partie • Suivre et modéliser l'évolution temporelle d'un système siège d'une transformation chimique.

Notions et contenus Modélisation macroscopique.
Catalyse, catalyseur.

Compétences mobilisées Restitution de connaissances **RCO**
S'approprier **APP**
Analyser / Raisonner **ANA/RAI**
Réaliser **REA**
Valider **VAL**
Communiquer **COM**

NOTRE AIR INTÉRIEUR COLONISÉ PAS DE NOMBREUX POLLUANTS!

Il existe deux grandes familles de polluants, les polluants chimiques (organiques et inorganiques) et les polluants biologiques. Depuis que la composition de l'air intérieur fait l'objet d'études approfondies, on réalise l'importance de la pollution par les composés organiques volatils (COV), classe importante et nouvelle puisque, jusqu'à présent, on n'a jamais mesuré dans l'atmosphère extérieure une aussi grande variété de composés, et à des concentrations aussi élevées.



Les composés organiques volatils (COV) dans notre environnement intérieur.

© www.mediachimie.org/sites/default/files/FC4-17-pollution.pdf

Ceci fait ressortir que l'air intérieur des bâtiments est plus pollué que l'air extérieur, tout au moins par ces polluants chimiques. Un chiffre très représentatif est celui du formaldéhyde, polluant détecté dans la totalité des logements français : sa concentration est multipliée par dix dès que l'on pénètre dans un bâtiment. Les autres polluants chimiques sont des molécules inorganiques telles que le monoxyde de carbone et les oxydes d'azote comme le monoxyde d'azote NO.

Il existe par ailleurs des polluants biologiques – virus, bactéries, moisissures ou encore des acariens et allergènes – que l'on détecte régulièrement dans les aérosols des maisons et des hôpitaux.

De quelles armes disposons-nous aujourd'hui pour éliminer ces multiples polluants, qu'ils soient biologiques ou chimiques ?

POUR BIEN DÉMARRER !

- Établir un tableau d'avancement pour suivre l'évolution d'un système et déterminer la quantité de matière des réactifs et des produits.
- L'avancement final correspond à l'avancement maximal dans le cas d'une transformation totale.
- Notions de semi-conducteur et de gap entre bande de valence et bande de conduction.
- Relation entre énergie et longueur d'onde.

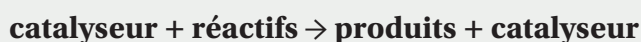
Rappel

Nous vous conseillons de consulter le Dossier 1 - Les catalyseurs : pour quoi faire ? - 1^{re} STL disponible sur le site Mediachimie :

www.mediachimie.org/ressource/les-catalyseurs-pour-quoi-faire

Document 1 : Qu'est-ce qu'un catalyseur ?

Un catalyseur permet, à une température donnée, d'accélérer la vitesse d'une réaction chimique et est régénéré à la fin de la réaction sans être consommé :



Deux images peuvent servir à illustrer simplement le principe de fonctionnement du catalyseur :

- L'image du tunnel dans la montagne : si l'on est dans la montagne au village A, dans une vallée haute et que l'on veut aller au village B d'une vallée plus basse, c'est facile, sauf s'il y a un col à une altitude très élevée entre les deux qui peut prendre beaucoup de temps pour être gravi. En revanche, s'il y a un tunnel entre les deux vallées, cela ne change rien pour le départ et l'arrivée, mais cela permet d'aller très vite du village A au village B : le catalyseur joue le rôle du tunnel.
- L'image du banc dans le jardin public

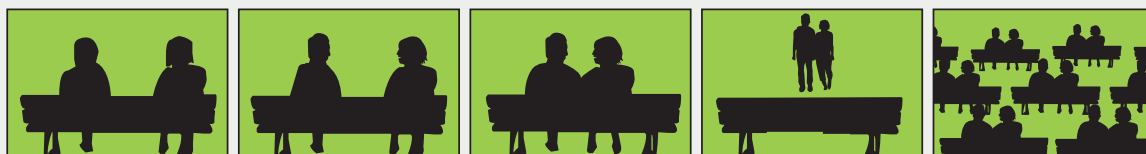
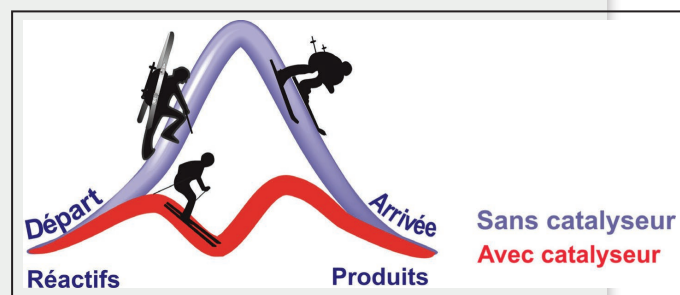


Image permettant d'illustrer les différentes étapes de fonctionnement d'un catalyseur hétérogène.

www.mediachimie.org/sites/default/files/sk-fiche10.pdf

**Document 2 : La barrière énergétique**

La difficulté principale est placée dans les fondements même de la chimie, science qui casse et forme les liaisons « chimiques » entre les atomes pour créer de nouvelles molécules ou de nouveaux matériaux. En effet, pour casser les liaisons chimiques, il faut fournir de l'énergie, franchir une barrière. L'image intuitive est celle du marcheur en montagne qui doit passer un col entre deux vallées. Cette énergie peut être communiquée à la molécule en élevant la température, en travaillant à haute pression, ou en utilisant des réactifs eux-mêmes peu stables, de haute énergie. Dans ces conditions, la réaction chimique demande beaucoup d'énergie, et passant par des barrières hautes, le contrôle fin des produits formés est difficile, entraînant la présence de sous-produits qui doivent être traités. Une autre approche très élégante consiste à mettre en place une catalyse. Une molécule ou un matériau additionnel est impliqué(e) ; son rôle est d'abaisser la barrière d'énergie pour aboutir à un chemin de réaction plus facile, pour passer par un col plus bas.



La catalyse facilite les réactions chimiques en abaissant la barrière énergétique.

www.mediachimie.org/ressource/la-chimie-th%C3%A9orique-une-m%C3%A9thode-cl%C3%A9-pour-une-chimie-durable



1 RCO/APP Donner une définition complète d'un catalyseur.

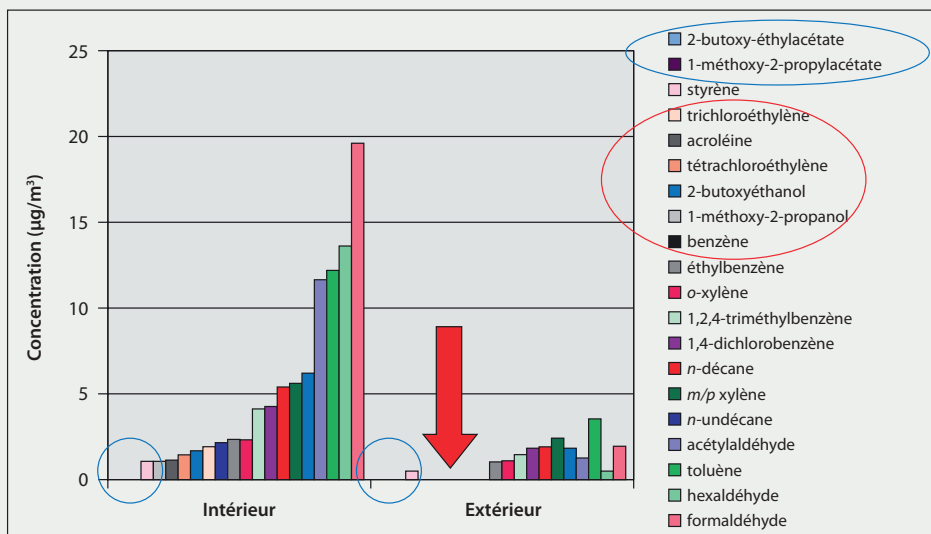
2 APP Expliquer l'image du banc dans le jardin public illustrant le rôle d'un catalyseur en catalyse hétérogène.

3 APP Expliquer si un catalyseur modifie l'état initial et l'état final d'un système chimique. Sinon, quelles sont les modifications apportées par le catalyseur?

Document 3 : Quelques polluants chimiques

Concentration de composés chimiques de la famille des polluants présents à l'intérieur et/ou à l'extérieur des bâtiments.

Sont entourés en rouge des composés trouvés dans l'air intérieur et absents à l'extérieur.



D'après Médiachimie, « La photocatalyse pour dépolluer l'air intérieur »

www.mediachimie.org/sites/default/files/chimie_habitat_55.pdf

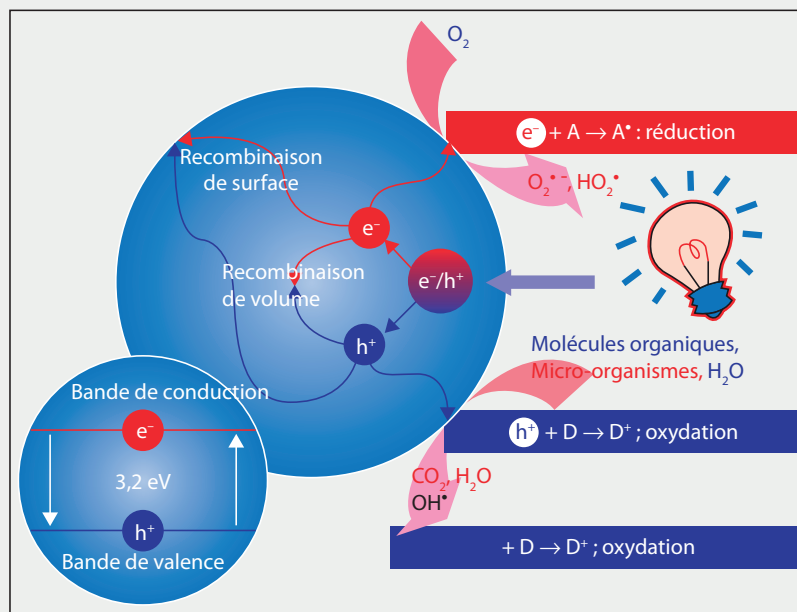


4 APP Retrouver le rapport des concentrations intérieur / extérieur annoncé dans l'introduction pour le formaldéhyde.

5 APP/COM Calculer le rapport des concentrations intérieur / extérieur pour le toluène. Chercher la toxicité relative de cette espèce chimique.

Document 4 : Le principe de la photocatalyse

On qualifie aujourd'hui la photocatalyse de « remède miracle » pour dépolluer l'air, bien que cette technique soit connue de longue date. Elle est basée sur le principe suivant : de la lumière émise par une source active la surface d'un matériau semi-conducteur, générant alors une paire électron « trou ». Ces deux entités vont migrer de différentes manières : soit elles se recombinent et cela ne produit aucun effet, soit elles se dirigent vers la surface du matériau, qui devient alors le lieu de réactions très vives d'oxydation et de réduction. Ces réactions génèrent, à partir du dioxygène de l'air, des entités superoxydantes qui vont pouvoir attaquer violemment les COV, lesquels vont finir par se décomposer ou attaquer les micro-organismes (virus, bactéries...) qui vont mourir par suite de la destruction de leurs membranes. Dans la mise en œuvre du procédé, l'air intérieur, qu'il soit celui d'une voiture, d'un autobus, d'un avion ou d'un hôpital, passe à travers un appareil qui le purifie sans générer de produit dangereux. Le côté « miraculeux » de ce procédé de dépollution de l'air est sa grande simplicité : il peut fonctionner en continu même en présence d'êtres vivants (hommes ou animaux), à température ambiante et avec très peu d'énergie, un simple appareil dimensionné pour désinfecter une pièce entière consommant moins de 100 watts.



Le principe de la photocatalyse.

D'après Médiachimie, « La photocatalyse pour dépolluer l'air intérieur »

6 COM Chercher la définition d'un semi-conducteur.

.....

.....

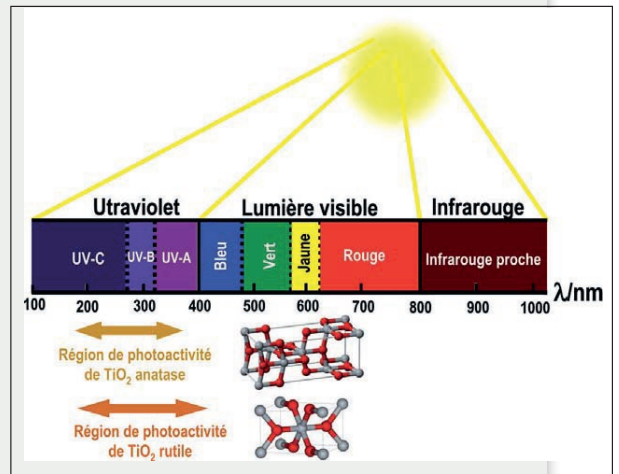
7 APP En quelles espèces sont décomposés les COV lors de la photocatalyse ?

.....

.....

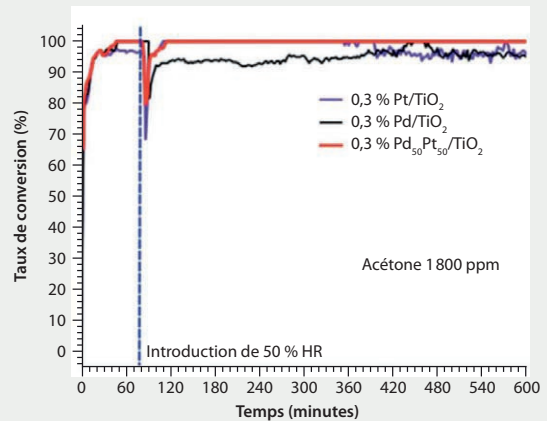
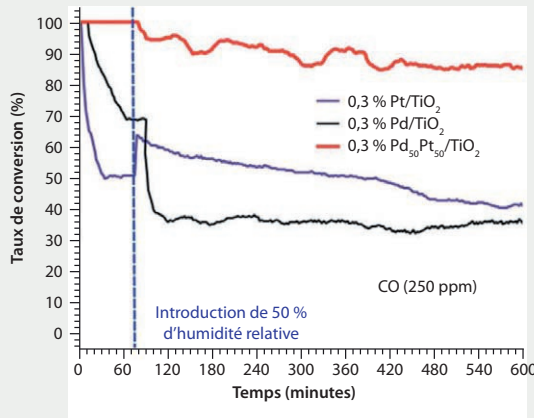
Document 5 : Matériau de photocatalyse : l'oxyde de titane

Le matériau utilisé en photocatalyse est généralement de l'oxyde de titane TiO_2 . La figure ci-contre représente le spectre de la lumière solaire et les régions du spectre dans lesquelles ce matériau absorbe les rayonnements et devient photoactif. Il absorbe la lumière ultraviolette du spectre des UV-C, et pour la forme rutile jusqu'aux UV-A et même jusqu'au bleu.



D'après Médiachimie, « La photocatalyse pour dépolluer l'air intérieur »

Document 6 : Photo-oxydation du monoxyde de carbone et de l'acétone



D'après Médiachimie, « La photocatalyse pour dépolluer l'air intérieur »

8 REA Calculer la valeur d'énergie, en J, pour qu'un électron franchisse le gap du semi-conducteur entre bande de valence et bande de conduction.

Donnée : $1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

9 REA À partir de cette valeur d'énergie de gap, calculer la longueur d'onde d'utilisation de ce semi-conducteur. Est-ce en accord avec l'utilisation de l'oxyde de titane ?

Donnée : constante de Planck $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s.}$

10 REA Analyser les informations apportées par le Document 6.

Document 7 : Optimisation de la photocatalyse

Un transfert de la photocatalyse comme technologie viable à l'échelle des applications commerciales nécessite l'optimisation de différents paramètres, tels que la géométrie du photoréacteur, le type de photocatalyseur et l'utilisation de l'énergie ou du flux lumineux. Ainsi, le design des matériaux photocatalytiques immobilisés, que l'on peut nommer médias photocatalytiques, apparaît comme un aspect crucial dans le développement de procédés et dispositifs photocatalytiques pour le traitement de l'eau ou de l'air. De nombreux travaux se focalisent sur la mise au point de photocatalyseurs supportés, parmi lesquels des fibres et billes de verre, des fibres optiques, des papiers cellulosiques, des monolithes de type nid d'abeille ou mousse alvéolaire...



Média photocatalytique constitué d'une mousse alvéolaire structurée recouverte d'un dépôt de nanoparticules de TiO_2 .

D'après L'actualité chimique.org

www.lactualitechimique.org/IMG/pdf/2012-366-sept.-p49-Ledoux-HD.pdf?3097/bdc-27c0285b833fb5851016dfe8026cec5413fa6



11 APP Citer les inconvénients qui pourraient se présenter à l'utilisation de média photocatalytique.

.....

.....

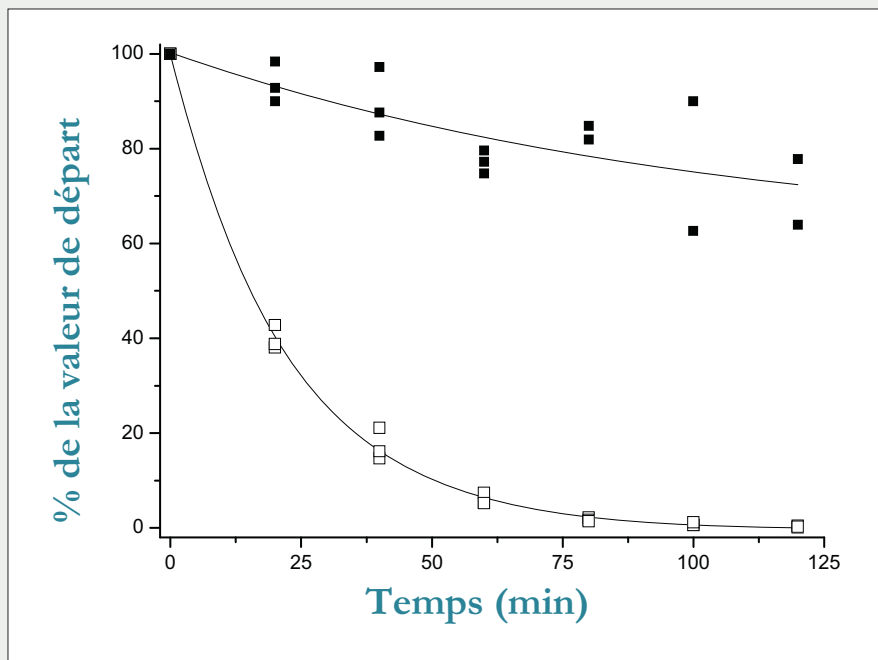
.....

.....

Document 8 : Un exemple de photocatalyse avec une géométrie optimisée du réacteur photocatalytique

Résultats des tests de décontamination de bioaérosols contaminés à raison de $1,6 \times 10^6$ micro-organismes par litre d'air des virus nus T2, réalisés sur les dispositifs DPA® (désinfection permanente de l'air) fonctionnant à un débit de $140 \text{ m}^3/\text{h}$ en mode recirculation.

Les carrés noirs correspondent aux tests références réalisés sans dispositif photocatalytique.



D'après L'actualité chimique.org

12 REA Au bout de quelle durée les virus T2 ont-ils été détruits à 40 % ?

.....

.....

13 REA/ANA En déduire le volume d'air purifié.

.....

.....

ACTIVITÉ EXPÉRIMENTALE : INFLUENCE DES CATALYSEURS

L'eau oxygénée (péroxyde d'hydrogène) est utilisée comme antiseptique et est souvent présente dans nos armoires à pharmacie. Elle se décompose lentement en réagissant sur elle-même suivant une réaction de dismutation.

Dans cette expérience, différents paramètres expérimentaux vont être modifiés pour accélérer cette réaction.

Dans quatre béchers différents numérotés, verser 15 mL d'eau oxygénée à 20 volumes.

Dans le bécher n° 1, introduire un fil de platine, dans le bécher n° 2 quelques gouttes de sulfate de fer(II), dans le bécher n° 3 un morceau de navet.



Flacon d'eau oxygénée
© Gifrer

14 **REA** Écrire l'équation de la réaction de dismutation de l'eau oxygénée. Donnée : couples oxydant / réducteur $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$ et $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}_2$.

.....

.....

15 **ANA** Expliquer le rôle du bécher n° 4.

.....

.....

16 **REA/COM** Après avoir réalisé l'expérience, noter les observations.

.....

.....

17 **REA** Le navet contient de la catalase. Rechercher le rôle de la catalase.

.....

.....

.....

18 **ANA** Qualifier les différentes catalyses opérées dans chacun des béchers.

.....

.....

.....

Pour aller plus loin



La catalyse

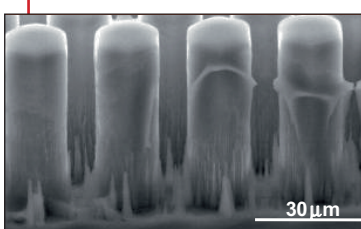
Regarder la vidéo qui présente la catalyse à partir de la présentation d'un appareil de chauffage courant.

<https://enseignants.lumni.fr/fiche-media/00000000620/la-catalyse.html>



Chercher comment fonctionnent les pots catalytiques dans l'industrie automobile.

Chercher d'autres applications à la photocatalyse.



Faire le point sur la catalyse hétérogène

Un article sur « Les matériaux catalytiques et la catalyse hétérogène » qui familiarise avec la richesse des structures des matériaux en chimie ainsi qu'avec la science des surfaces.

www.mediachimie.org/ressource/matériaux-catalytiques-et-catalyse-hétérogène

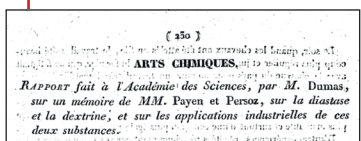


Faire le point sur la catalyse enzymatique

Vidéo d'une conférence présentant les réactions « bioinspirées » par les enzymes. Ainsi la transformation $\text{CO}_2 - \text{HCO}_2^-$ enzymatique peut aussi être réalisée par des catalyseurs du molybdène ou du tungstène. La réduction du CO_2 en CO peut être réalisée avec des catalyseurs du fer et du nickel.

De même la transformation du CO_2 en CH_4 est réalisée avec des catalyseurs du molybdène et du fer. Les mécanismes de ces réactions sont indiqués.

www.mediachimie.org/ressource/activation-biologique-du-dioxyde-de-carbone-comment-font-les-enzymes



Un rapport sur « L'hydrolyse enzymatique de l'amidon et ses applications industrielles en 1833. »

Ce rapport trace l'historique des connaissances sur l'amidon en 1833, de sa transformation en produits intermédiaires (ou dextrine) et sucre et des essais d'utilisation industrielle.

www.mediachimie.org/ressource/l'hydrolyse-enzymatique-de-l'amidon-et-ses-applications-industrielles-en-1833



1. Un catalyseur est une substance qui accélère une réaction chimique thermodynamiquement possible et cinétiquement très lente, voire impossible.

Un catalyseur solide est soumis à la règle du génie chimique en cinq étapes :

- 1) transfert des réactifs dans la phase fluide (liquide ou gazeuse),
- 2) adsorption des réactifs à la surface du catalyseur,
- 3) réaction en phase adsorbée (à la surface du catalyseur),
- 4) désorption des produits, et
- 5) évacuation de ces produits.

2. L'image du banc dans le jardin public permet d'illustrer et de retenir les différentes étapes de fonctionnement d'un catalyseur hétérogène : A et B ne se connaissent pas (les réactifs), mais s'ils viennent tous les deux s'asseoir côte à côte sur le même banc (le site actif catalyseur), qu'ils franchissent la barrière de potentiel de leur timidité et entament une conversation qui devient amicale (la réaction chimique), ils peuvent repartir bons amis, la main dans la main (les produits de la réaction). Si ce banc public est bien adapté, il peut servir très longtemps à catalyser la réalisation de couples d'amis : c'est la même chose pour un site actif de catalyseur. Si on veut qu'il se forme beaucoup de couples d'amis (de réactifs), il faut un grand nombre de bancs publics dans le jardin (beaucoup de sites actifs).

3. Un catalyseur ne modifie ni l'état initial ni l'état final, il permet de passer de l'un à l'autre en passant des barrières énergétiques de plus faible énergie pour aboutir à un chemin de réaction plus facile donc plus rapide.

4. Pour le formaldéhyde, on lit graphiquement

$$c_{\text{int}} = 19 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3} \text{ et } c_{\text{ext}} = 2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$$

$$\text{soit } \frac{c_{\text{int}}}{c_{\text{ext}}} = \frac{19}{2} = 9,5$$

On obtient bien environ un rapport 10 entre la concentration à l'intérieur et celle à l'extérieur des bâtiments comme annoncé dans l'introduction.

5. Pour le toluène, on lit graphiquement

$$c_{\text{int}} = 12 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3} \text{ et } c_{\text{ext}} = 3,5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$$

$$\text{soit } \frac{c_{\text{int}}}{c_{\text{ext}}} = \frac{12}{3,5} = 3,4$$

On obtient environ un rapport 3 entre la concentration à l'intérieur et celle à l'extérieur des bâtiments. Le toluène est nocif par inhalation et par ingestion, ses vapeurs pouvant causer des maux de tête, des nausées, des vertiges, de la somnolence, de la confusion et de l'incoordination. Il met bien longtemps à être éliminé par l'organisme. Selon la concentration et la durée d'exposition, une diminution de la fréquence cardiaque et des arrêts respiratoires peuvent même être observés.

6. Un semi-conducteur est un matériau possédant les caractéristiques électriques d'un isolant, mais pour lequel la probabilité qu'un électron puisse contribuer à un courant électrique est suffisamment importante. Sa conductivité est donc intermédiaire entre celle des métaux et celle des isolants.

7. Les COV sont principalement décomposés en CO_2 et en H_2O .

$$\mathbf{8.} \Delta E = 3,2 \times 1,602 \times 10^{-19} = 5,1 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$\mathbf{9.} \Delta E = h \times \nu = \frac{h \times c}{\lambda} \text{ d'où}$$

$$\lambda = \frac{h \times c}{\Delta E} = \frac{6,62 \times 10^{-34} \times 3,00 \times 10^8}{5,1 \times 10^{-19}}$$

$$= 3,9 \times 10^{-7} \text{ m} = 3,9 \times 10^2 \text{ nm}$$

Cette valeur est en total accord avec la plage de 200 à 400 nm indiquée pour l'oxyde de titane.

10. Le meilleur catalyseur trouvé a été un alliage palladium/platine sur dioxyde de titane (PdPt/TiO_2) ; une très faible quantité (0,3 % de PdPt : 50/50) a suffi pour photooxyder la totalité de ce gaz en atmosphère sèche.

Afin de reproduire l'atmosphère humide que l'on trouve dans la plupart des maisons, on a introduit entre 50 et 70 % d'humidité, et les résultats restent encore satisfaisants, avec 90 % de destruction du monoxyde de carbone. Il est intéressant de noter qu'au cours des mêmes expériences, les mesures de concentrations d'acétone dans l'air ont montré que cette molécule organique est totalement dégradée, ce qui prouve qu'avec un appareil unique et des conditions uniques, on peut s'attaquer à plusieurs types de polluants à la fois !

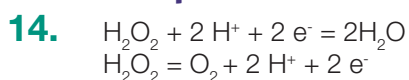
11. Le design de photoréacteurs est conditionné par la nécessité de surmonter certaines limitations :

- la non-transparence aux UV du support et la faible illumination au cœur du réacteur ;
- l'exposition d'une surface spécifique élevée, mais avec un rapport surface de TiO_2 illuminée/volume faible ;
- des problèmes d'attrition (qui consiste en l'usure de la surface du matériau suite à un choc et se traduit par la libération de très fines particules) et de relargage du photocatalyseur, dus à des problèmes d'adhérence avec le support ;
- le support doit aussi posséder une inertie chimique suffisante pour ne pas être affecté par le procédé photocatalytique.

12. On lit l'abscisse du point d'ordonnée 40 et on obtient 20 min environ.

13. En 1 h, 140 m^3 sont traités donc en 20 min : $140/3 = 46,7 \text{ m}^3$.

Activité expérimentale



15. Le bécher n° 4 sert de bécher témoin. On n'y observe rien car la réaction de dismutation de l'eau oxygénée est très lente.

16. La dismutation de l'eau oxygénée produit du dioxygène. Le dégagement gazeux observé pour les béchers 1, 2, 3 est du dioxygène.

17. La catalase est une enzyme c'est-à-dire une protéine présentant une forme particulière adaptée aux réactifs de la réaction qu'elle catalyse. Les réactifs s'approchent de l'enzyme et forment un complexe enzyme-substrat, siège de la réaction. Une fois la réaction terminée, les produits se séparent de l'enzyme, qui peut alors recevoir de nouveaux réactifs. Le bécher n° 3 est le siège d'une catalyse enzymatique car le catalyseur est de la catalase se trouvant dans le navet.

18. Le bécher n° 1 est le siège d'une catalyse hétérogène car le catalyseur est solide alors que les réactifs sont en phase liquide. Le bécher n° 2 est le siège d'une catalyse homogène car le catalyseur et les réactifs sont dans une même phase liquide. Le bécher n° 3 est le siège d'une catalyse enzymatique car le catalyseur est de la catalase.