

➤ **But du TP** : Mettre en œuvre une démarche expérimentale pour mettre en évidence le rôle d'un catalyseur. Suivre l'évolution temporelle d'une réaction chimique.

I. Etude de la catalyse

- **Sécurité** : La solution de peroxyde d'hydrogène utilisée est corrosive : Le port de la blouse, de gants et de lunettes de protection est obligatoire.
- L'eau oxygénée est couramment utilisée comme antiseptique (nettoyage des plaies superficielles par exemple). Cette propriété est due à la présence du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 dissout en solution, qui est un excellent oxydant. Souvent, l'eau oxygénée est contenue dans un flacon en verre opaque car la molécule H_2O_2 se dismute spontanément en produisant du dioxygène.
- Dans trois tubes à essais notés ①, ② et ③, verser environ 10 mL d'eau oxygénée à 10 volumes.



- 1) La décomposition du peroxyde d'hydrogène est-elle une réaction lente ou rapide ?
- 2) Sachant que la dismutation de H_2O_2 fait intervenir les couples redox H_2O_2 / H_2O et O_2 / H_2O_2 , écrire les deux demi-équations électroniques en milieu acide. Préciser dans chaque cas s'il s'agit d'une oxydation ou d'une réduction. En déduire l'équation bilan de la réaction.

1. Catalyse homogène par les ions fer III

- Dans le tube ①, verser 1 mL d'une solution de chlorure de fer III contenant les ions Fe^{3+} .
- 1.1. Observer et comparer l'évolution de la couleur du milieu réactionnel dans le tube. Identifiez le gaz produit.
- 1.2. Comment expliquer la rapidité de la réaction en présence des ions fer III ? Quel rôle jouent les ions Fe^{3+} introduits ?
- 1.3. Ajouter à nouveau 2 mL d'eau oxygénée dans le même tube. Que se passe-t-il ? Interpréter.
- 1.4. Justifier le qualificatif de cette catalyse.

2. Catalyse hétérogène en présence de platine

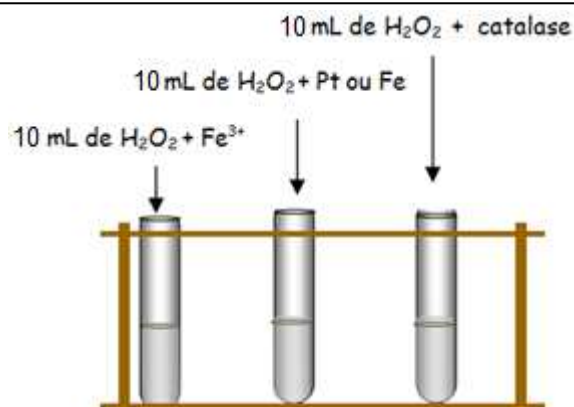
- Dans le tube ②, plonger un fil de platine.
- 2.1. Faire un schéma du tube en précisant où se déroule la transformation chimique.
- 2.2. Comment pourrait-on améliorer l'efficacité du catalyseur ?
- 2.3. Justifier le qualificatif de cette catalyse.

3. Catalyse enzymatique en présence de catalase

- Dans le tube ③, ajouter un morceau de navet contenant une enzyme, la *catalase*.
- 3.1. Noter les observations. Justifier le nom de cette enzyme.
- 3.2. Lors du soin d'une plaie avec de l'eau oxygénée, pourquoi apparaît-il un dégagement gazeux ?
- 3.3. À partir du *doc.1* ci-contre, expliquer pourquoi la dismutation est plus rapide en présence d'un catalyseur.

Une réaction chimique a besoin d'énergie pour se produire. La présence d'un catalyseur abaisse l'énergie d'activation et permet à la réaction d'être plus rapide. Le catalyseur étant régénéré, il n'apparaît donc pas dans l'équation bilan de la réaction.

Une enzyme, par ses *sites actifs* est un catalyseur très spécifique. Cela lui permet aussi d'abaisser l'énergie d'activation de la réaction.



II. Cinétique d'une réaction chimique

- On souhaite suivre l'évolution temporelle d'une transformation chimique mettant en jeu la réaction d'oxydoréduction entre le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 et les ions iodure I^- en milieu acide.
- Le suivi de l'évolution de la réaction se fait par mesure de l'absorbance A de la solution au cours du temps, grâce à la formation de diiode I_2 brun.

1. Protocole expérimental

- Dans un bécher, verser 10,0 mL de la solution aqueuse d'iodure de potassium de concentration $[\text{I}^-_{(\text{aq})}] = 0,10 \text{ mol/L}$.
- Dans le même bécher, ajouter environ 10 mL d'acide sulfurique à 1 mol.L^{-1} .
- Dans un second bécher, verser 10,0 mL de solution de peroxyde d'hydrogène de concentration $[\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}] = 8,0 \text{ mmol/L}$.

2. Acquisition automatique

- ① Allumer le spectrophotomètre « signale unique » et le logiciel regressi.
- ② Indiquer un titre ; choisir un temps final de 15 minutes ; régler la longueur d'onde de mesure (475 nm).
- ③ Remplir la cuve de la solution mère de iodure de potassium et la placer dans le spectrophotomètre ; puis valider pour réaliser le *blanc* (ou zéro).
- ④ Une fois le *blanc* réalisé, mélanger les deux solutions et démarrer l'acquisition : vider la cuve, la remplir du mélange réactionnel et la replacer dans le spectrophotomètre.
- ⑤ Adapter l'échelle du graphique . Une fois l'acquisition achevée, imprimer la courbe.

3. Exploitation

- 3.1. Ajuster l'équation bilan dans le tableau d'avancement ci-dessous.
- 3.2. Expliquer pourquoi la valeur de l'absorbance augmente au cours du temps.
- 3.3. Mesurer la durée t_R de fin de la transformation chimique.
- 3.4. Evaluer le temps de demi-réaction noté $t_{1/2}$.
- 3.5. Compléter le tableau d'avancement. En déduire la valeur de l'avancement maximal x_{max} .
- 3.6. À partir de la loi de Beer-Lambert, déterminer la relation entre A_{max} et x_{max} . Puis, entre $A_{(t)}$ et $x_{(t)}$.
- 3.7. En déduire que la relation $x(t) = \frac{A(t)}{A_{\text{max}}} \times x_{\text{max}}$ est vérifiée. Le temps de demi-réaction sera-t-il différent si on le déterminait à partir de la courbe $x = f(t)$?

Equation bilan		$\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$	+	$\text{I}^-_{(\text{aq})}$	+	$\text{H}^+_{(\text{aq})}$	\longrightarrow	$\text{I}_{2(\text{aq})}$	+	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$
Etat du système	Avancement	Quantité de matière (en mol)								
<i>Initial</i>	$x = 0$									
<i>En cours</i>	$0 \leq x \leq x_{\text{max}}$									
<i>Final</i>	$x_{\text{max}} =$									

III. Objectif Bac : Rédiger une synthèse de documents

- Ce dossier contient :
 - - un texte présentant le principe de la catalyse trois voies des « voitures propres » ;
 - - un schéma d'un pot catalytique ;
 - - un texte présentant les réactions subies par les polluants dans les pots catalytiques.

DOCUMENT 1. La catalyse trois voies

La « catalyse 3-voies » est en place sur les voitures neuves depuis le début des années 1990.

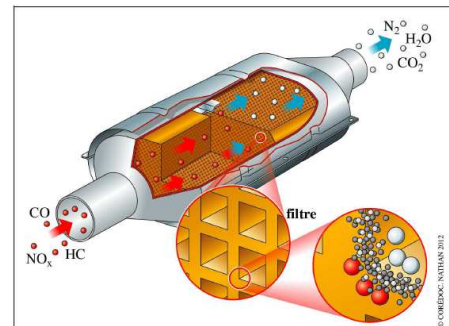
Elle consiste à faire passer les gaz d'échappement par un filtre dans lequel une réaction de catalyse se produit au contact de métaux précieux et transforme ainsi les polluants, une partie des NO_x , le CO et les hydrocarbures imbrûlés (HC) en N_2 , H_2O et CO_2 .

Le taux de conversion maximum est atteint si la richesse du mélange air-carburant est égale à 1. Elle demande donc un réglage optimum du moteur pour y parvenir et explique que dans certaines conditions de charge, la catalyse soit moins efficace.

Extrait d'un rapport du Sénat sur *Définition et implications du concept de voiture propre* (2012), paragraphe 2.

Disponible sur : <http://www.senat.fr/rap/r05-125/r05-12520.html>

DOCUMENT 2. Schéma d'un pot catalytique



DOCUMENT 3. Réactions subies par les polluants dans les pots catalytiques

« Dans un moteur à combustion interne, la combustion du carburant dans l'air provoque la formation d'eau et de dioxyde de carbone. Cependant, les hautes températures dans le front de combustion sont responsables de la formation de monoxyde de carbone et de monoxyde d'azote. En outre, la combustion du mélange n'étant pas totale, une fraction des hydrocarbures reste imbrûlée. [...].

Les polluants, dont les émissions sont réglementées, sont le monoxyde de carbone, les hydrocarbures C_xH_y , les oxydes d'azote et les particules [...]. L'élimination des polluants dans la ligne d'échappement repose sur des transformations chimiques relativement simples telles que :

- $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$; $4\text{C}_x\text{H}_y + (4x + y) \text{O}_2 \rightarrow 4x \text{CO}_2 + 2y \text{H}_2\text{O}$;
 - $2 \text{CO} + 2\text{NO} \rightarrow 2 \text{CO}_2 + \text{N}_2$; $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ [...]
- D'autres réactions sont possibles telles que :
- $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{CO} + 2 \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{CO}_2$; $5 \text{H}_2 + 2\text{NO} \rightarrow 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Ces réactions sont gênantes car elles consomment des réactifs capables d'éliminer les polluants ou elles engendrent des produits secondaires non recherchés ; N_2O est un gaz à effet de serre et NH_3 est un composé toxique.

Les réactions recherchées sont toutes possibles d'un point de vue thermodynamique mais leur cinétique est lente dans les conditions de température et de concentration des gaz d'échappement. L'implantation d'un catalyseur dans la ligne d'échappement permet d'accélérer les réactions pour les rendre possibles à basse température, c'est-à-dire rapidement après la mise en marche du moteur. Ce catalyseur doit aussi être sélectif pour favoriser les réactions recherchées et non celles qui conduisent à des produits secondaires. [...]

Les catalyseurs pour moteurs à allumage commandé sont appelés catalyseurs 3-voies car ils réalisent simultanément l'oxydation de CO, l'oxydation des hydrocarbures et la réduction des NO_x . Leur phase active est à base de Pt, Pd, Rh. [...]

La catalyse étant un phénomène de surface, il est nécessaire d'obtenir un très grand état de division des métaux nobles pour que leur activité spécifique soit élevée, ce qui est d'autant plus important que leur coût élevé exige une utilisation optimale. Pour cela, les métaux nobles sont déposés sur des supports oxydes de grande surface spécifique. »

Extrait de Mabilon G., *Dépollution catalytique des gaz d'échappement automobiles*, N° Spécial « Chimie et vie quotidienne » Lettre des sciences chimiques du CNRS, L'actualité Chimique, novembre 1999, p. 117.

- 1) Quel est le rôle du filtre évoqué dans les documents 2 et 3 ?
- 2) Quel est le type de catalyseur utilisé ?
- 3) Quelle est la qualité d'un catalyseur mise en évidence dans le document 3 ?
- 4) Sur l'exemple de la dépollution des gaz d'échappement des véhicules, rédiger une synthèse de 20 lignes pour montrer comment ces documents mettent en évidence le rôle d'un catalyseur et les caractéristiques spécifiques de la catalyse hétérogène.

I. Étude de la catalyse

- **Sécurité** : La solution de peroxyde d'hydrogène utilisée est corrosive : Le port de la blouse, de gants et de lunettes de protection est obligatoire.
 - L'eau oxygénée est couramment utilisée comme antiseptique (nettoyage des plaies superficielles par exemple). Cette propriété est due à la présence du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 dissout en solution, qui est un excellent oxydant. Souvent, l'eau oxygénée est contenue dans un flacon en verre opaque car la molécule H_2O_2 se dismute spontanément en produisant du dioxygène.
 - Dans trois tubes à essais notés ①, ② et ③, verser environ 10 mL d'eau oxygénée à 10 volumes.
- 5) La décomposition du peroxyde d'hydrogène est-elle une réaction lente ou rapide ?
- 6) Sachant que la dismutation de H_2O_2 fait intervenir les couples redox H_2O_2 / H_2O et O_2 / H_2O_2 , écrire les deux demi-équations électroniques en milieu acide. Préciser dans chaque cas s'il s'agit d'une oxydation ou d'une réduction. En déduire l'équation bilan de la réaction.



1. Catalyse homogène par les ions fer III

- Dans le tube ①, verser 1 mL d'une solution de chlorure de fer III contenant les ions Fe^{3+} .
- 1.1. Observer et comparer l'évolution de la couleur du milieu réactionnel dans le tube. Identifiez le gaz produit.
- 1.2. Comment expliquer la rapidité de la réaction en présence des ions fer III ? Quel rôle jouent les ions Fe^{3+} introduits ?
- 1.3. Ajouter à nouveau 2 mL d'eau oxygénée dans le même tube. Que se passe-t-il ? Interpréter.
- 1.4. Justifier le qualificatif de cette catalyse.

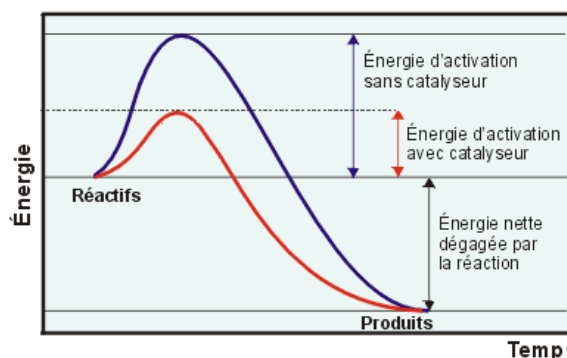
2. Catalyse hétérogène en présence de platine

- Dans le tube ②, plonger un fil de platine.
- 2.1. Faire un schéma du tube en précisant où se déroule la transformation chimique.
- 2.2. Comment pourrait-on améliorer l'efficacité du catalyseur ?
- 2.3. Justifier le qualificatif de cette catalyse.

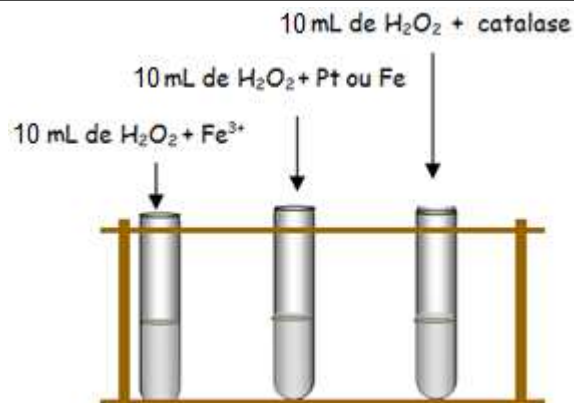
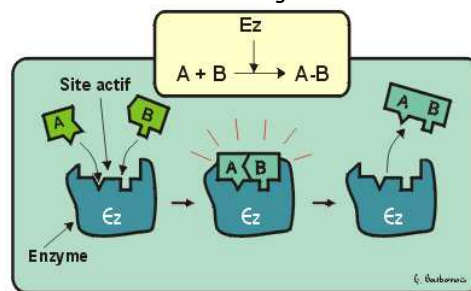
3. Catalyse enzymatique en présence de catalase

- Dans le tube ③, ajouter un morceau de navet contenant une enzyme, la *catalase*.
- 3.1. Noter les observations. Justifier le nom de cette enzyme.
- 3.2. Lors du soin d'une plaie avec de l'eau oxygénée, pourquoi apparaît-il un dégagement gazeux ?
- 3.3. À partir du *doc.1* ci-contre, expliquer pourquoi la dismutation est plus rapide en présence d'un catalyseur.

Une réaction chimique a besoin d'énergie pour se produire. La présence d'un catalyseur abaisse l'énergie d'activation et permet à la réaction d'être plus rapide. Le catalyseur étant régénéré, il n'apparaît donc pas dans l'équation bilan de la réaction.



Une enzyme, par ses *sites actifs* est un catalyseur très spécifique. Cela lui permet aussi d'abaisser l'énergie d'activation de la réaction.



II. Cinétique d'une réaction chimique

- On souhaite suivre l'évolution temporelle d'une transformation chimique mettant en jeu la réaction d'oxydoréduction entre le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 et les ions iodure I^- en milieu acide.
- Le suivi de l'évolution de la réaction se fait par mesure de l'absorbance A de la solution au cours du temps, grâce à la formation de diiode I_2 brun.

1. Protocole expérimental

- Dans un bécher, verser 10,0 mL de la solution aqueuse d'iodure de potassium de concentration $[\text{I}^-]_{\text{(aq)}} = 0,10 \text{ mol/L}$.
- Dans le même bécher, ajouter environ 10 mL d'acide sulfurique à 1 mol.L^{-1} .
- Dans un second bécher, verser 10,0 mL de solution de peroxyde d'hydrogène de concentration $[\text{H}_2\text{O}_{2\text{(aq)}}] = 8,0 \text{ mmol/L}$.

2. Acquisition automatique

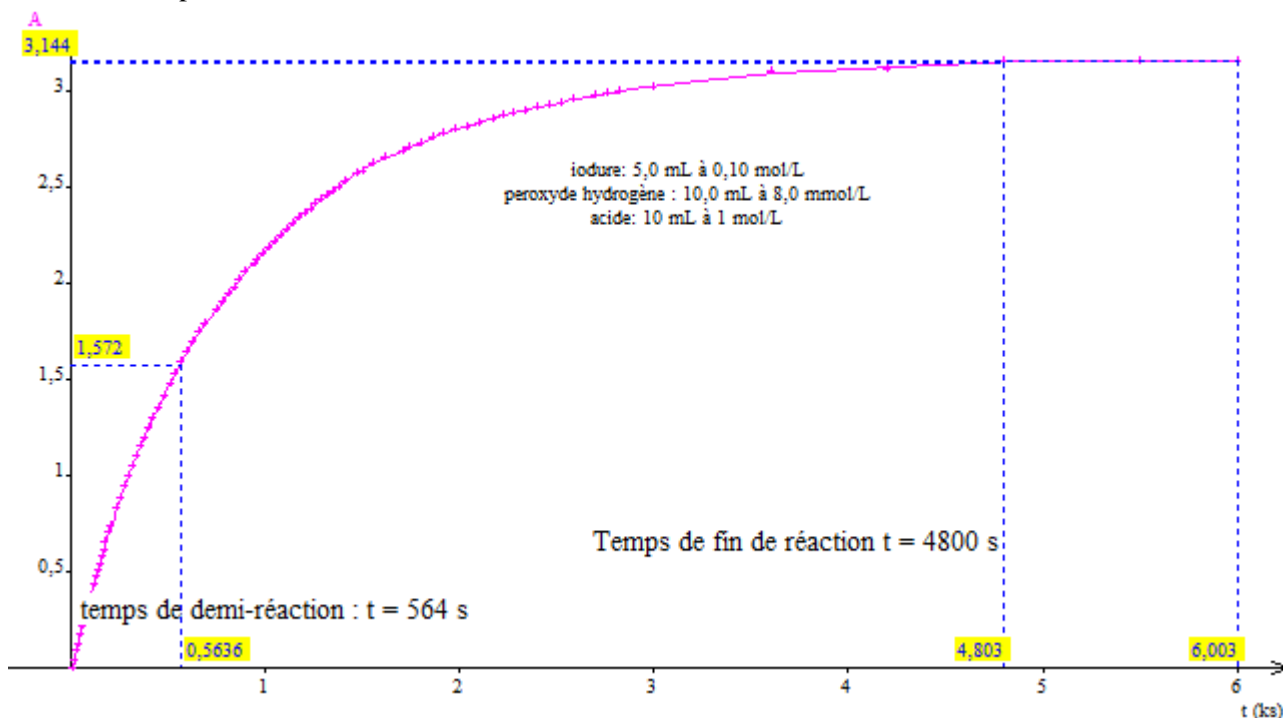
- ① Allumer le spectrophotomètre « signale unique » et le logiciel regressi.
- ② Indiquer un titre ; choisir un temps final de 15 minutes ; régler la longueur d'onde de mesure (475 nm).
- ③ Remplir la cuve de la solution mère de iodure de potassium et la placer dans le spectrophotomètre ; puis valider pour réaliser le *blanc* (ou zéro).
- ④ Une fois le *blanc* réalisé, mélanger les deux solutions et démarrer l'acquisition : vider la cuve, la remplir du mélange réactionnel et la replacer dans le spectrophotomètre.
- ⑤ Adapter l'échelle du graphique . Une fois l'acquisition achevée, imprimer la courbe.

3. Exploitation

- 3.1. Ajuster l'équation bilan dans le tableau d'avancement ci-dessous.
- 3.2. Expliquer pourquoi la valeur de l'absorbance augmente au cours du temps.

La valeur de l'absorbance est liée à la concentration de l'espèce colorée, ici le diiode I_2 qui est un produit. Sa concentration augmente donc au cours de la transformation, et l'absorbance également.

- 3.3. Mesurer la durée t_R de fin de la transformation chimique.
- 3.4. Evaluer le temps de demi-réaction noté $t_{1/2}$.



3.5. Compléter le tableau d'avancement. En déduire la valeur de l'avancement maximal $x_{\max} = 0,080$ mmol

3.6. À partir de la loi de Beer-Lambert, déterminer la relation entre $A_{\max} = 3,15$ $x_{\max} = 0,080$ mmol .

Soit $A(t) = 393,75 \cdot x(t)$

3.7. En déduire que la relation $x(t) = \frac{A(t)}{A_{\max}} \times x_{\max}$ est vérifiée. Le temps de demi-réaction sera-t-il différent si on le déterminait à partir de la courbe $x = f(t)$? Non car les grandeurs sont proportionnelles .

Equation bilan EN MMOL		$\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})} + 2 \text{I}^-_{(\text{aq})} + 2 \text{H}^+_{(\text{aq})} \longrightarrow \text{I}_{2(\text{aq})} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$				
Etat du système	Avancement	Quantité de matière (en mol)				
<i>Initial</i>	$x = 0$	0,080 mmol	0,50 mmol	excès	0	Excès
<i>En cours</i>	$0 \leq x \leq x_{\max}$	0,080-x	0,50-x	excès	x	excès
<i>Final</i>	$x_{\max} = 0,080$	0,080-x=0	0,50-x=0,42	excès	0,080	excès

III. Objectif Bac : Rédiger une synthèse de documents

- Ce dossier contient :
 - - un texte présentant le principe de la catalyse trois voies des « voitures propres » ;
 - - un schéma d'un pot catalytique ;
 - - un texte présentant les réactions subies par les polluants dans les pots catalytiques.

DOCUMENT 1. La catalyse trois voies

La « catalyse 3-voies » est en place sur les voitures neuves depuis le début des années 1990.

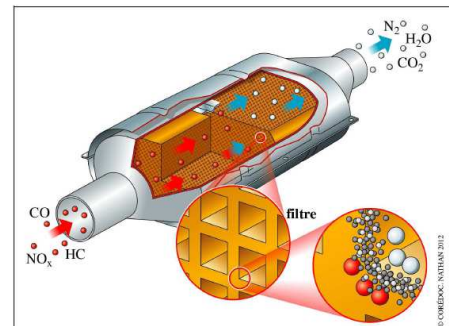
Elle consiste à faire passer les gaz d'échappement par un filtre dans lequel une réaction de catalyse se produit au contact de métaux précieux et transforme ainsi les polluants, une partie des NO_x , le CO et les hydrocarbures imbrûlés (HC) en N_2 , H_2O et CO_2 .

Le taux de conversion maximum est atteint si la richesse du mélange air-carburant est égale à 1. Elle demande donc un réglage optimum du moteur pour y parvenir et explique que dans certaines conditions de charge, la catalyse soit moins efficace.

Extrait d'un rapport du Sénat sur *Définition et implications du concept de voiture propre* (2012), paragraphe 2.

Disponible sur : <http://www.senat.fr/rap/r05-125/r05-12520.html>

DOCUMENT 2. Schéma d'un pot catalytique



DOCUMENT 3. Réactions subies par les polluants dans les pots catalytiques

« Dans un moteur à combustion interne, la combustion du carburant dans l'air provoque la formation d'eau et de dioxyde de carbone. Cependant, les hautes températures dans le front de combustion sont responsables de la formation de monoxyde de carbone et de monoxyde d'azote. En outre, la combustion du mélange n'étant pas totale, une fraction des hydrocarbures reste imbrûlée. [...].

Les polluants, dont les émissions sont réglementées, sont le monoxyde de carbone, les hydrocarbures C_xH_y , les oxydes d'azote et les particules [...]. L'élimination des polluants dans la ligne d'échappement repose sur des transformations chimiques relativement simples telles que :

- $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$; $4\text{C}_x\text{H}_y + (4x + y) \text{O}_2 \rightarrow 4x \text{CO}_2 + 2y \text{H}_2\text{O}$;
 - $2 \text{CO} + 2\text{NO} \rightarrow 2 \text{CO}_2 + \text{N}_2$; $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ [...]
- D'autres réactions sont possibles telles que :
- $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{CO} + 2 \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{CO}_2$; $5 \text{H}_2 + 2\text{NO} \rightarrow 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Ces réactions sont gênantes car elles consomment des réactifs capables d'éliminer les polluants ou elles engendrent des produits secondaires non recherchés ; N_2O est un gaz à effet de serre et NH_3 est un composé toxique.

Les réactions recherchées sont toutes possibles d'un point de vue thermodynamique mais leur cinétique est lente dans les conditions de température et de concentration des gaz d'échappement. L'implantation d'un catalyseur dans la ligne d'échappement permet d'accélérer les réactions pour les rendre possibles à basse température, c'est-à-dire rapidement après la mise en marche du moteur. Ce catalyseur doit aussi être sélectif pour favoriser les réactions recherchées et non celles qui conduisent à des produits secondaires. [...]

Les catalyseurs pour moteurs à allumage commandé sont appelés catalyseurs 3-voies car ils réalisent simultanément l'oxydation de CO, l'oxydation des hydrocarbures et la réduction des NO_x . Leur phase active est à base de Pt, Pd, Rh. [...]

La catalyse étant un phénomène de surface, il est nécessaire d'obtenir un très grand état de division des métaux nobles pour que leur activité spécifique soit élevée, ce qui est d'autant plus important que leur coût élevé exige une utilisation optimale. Pour cela, les métaux nobles sont déposés sur des supports oxydes de grande surface spécifique. »

Extrait de Mabilon G., *Dépollution catalytique des gaz d'échappement automobiles*, N° Spécial « Chimie et vie quotidienne » Lettre des sciences chimiques du CNRS, L'actualité Chimique, novembre 1999, p. 117.

1) Quel est le rôle du filtre évoqué dans les documents 2 et 3 ? **Transformer ainsi les polluants, une partie des NO_x , le CO et les hydrocarbures imbrûlés (HC) en N_2 , H_2O et CO_2 .**

2) Quel est le type de catalyseur utilisé ? **Métaux précieux, leur phase active est à base de Pt, Pd, Rh.**

3) Quelle est la qualité d'un catalyseur mise en évidence dans le document 3 ?

Activité spécifique soit élevée

4) Sur l'exemple de la dépollution des gaz d'échappement des véhicules, rédiger une synthèse de 20 lignes pour montrer comment ces documents mettent en évidence le rôle d'un catalyseur et les caractéristiques spécifiques de la catalyse hétérogène.

Une réaction de catalyse se produit au contact de métaux précieux et transforme ainsi les polluants,

L'élimination des polluants dans la ligne d'échappement repose sur des transformations chimiques relativement simples telles que :

- $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$; $4\text{C}_x\text{H}_y + (4x + y) \text{O}_2 \rightarrow 4x \text{CO}_2 + 2y \text{H}_2\text{O}$;
- $2 \text{CO} + 2\text{NO} \rightarrow 2 \text{CO}_2 + \text{N}_2$; $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ [...]

D'autres réactions sont possibles telles que :

- $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{CO} + 2 \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{CO}_2$; $5 \text{H}_2 + 2\text{NO} \rightarrow 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Un catalyseur dans la ligne d'échappement permet d'accélérer les réactions

Ce catalyseur doit aussi être sélectif pour favoriser les réactions recherchées

Les catalyseurs pour moteurs à allumage commandé sont appelés catalyseurs 3-voies car ils réalisent simultanément l'oxydation de CO, l'oxydation des hydrocarbures et la réduction des NO_x