

LES CATALYSEURS : POUR QUOI FAIRE ?

David Soissons

Objectif Découvrir les paramètres modifiant la vitesse d'une réaction et quelques applications de la catalyse dans l'industrie.

1^{re} STL **Thème :** Transformation chimique de la matière.
Partie : Cinétique d'une réaction chimique.

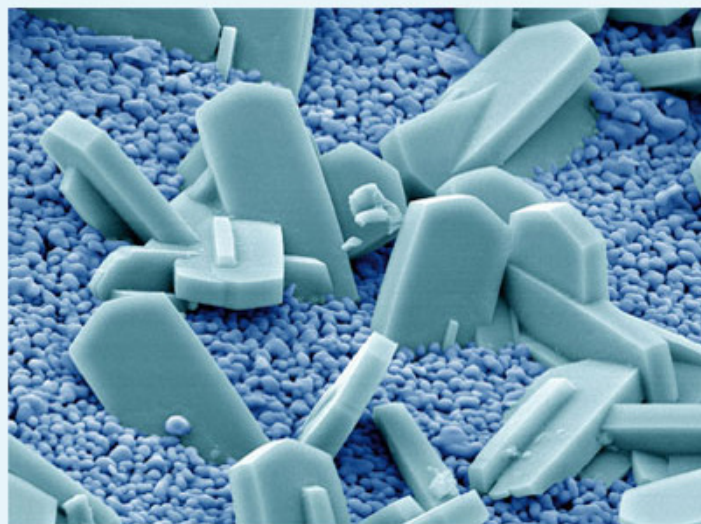
Notions et contenus Facteurs cinétiques.
 Catalyses homogène, hétérogène et enzymatique.

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

POURQUOI MODIFIER LA CINÉTIQUE D'UNE RÉACTION CHIMIQUE ?

Dans l'industrie chimique de nombreuses réactions sont très lentes à température ambiante et les procédés de synthèse employés sont souvent contraignants. C'est pour cette raison que de nombreuses recherches se sont développées en vue de perfectionner les procédés de synthèse et d'augmenter la rentabilité.

Quels sont les paramètres qui influencent la cinétique d'une réaction ? Quels sont les domaines de leur application ?



Cristaux de zéolithes sur une surface en alumine vus au microscope électronique, utilisés dans l'industrie, notamment pour la transformation des hydrocarbures (pétrochimie).

<https://www.cnrs.fr/cnrs-images/chimieaulyce/THEMES/catalyse/defini.htm>

Partie A : Comment modifier la vitesse d'une réaction ?

C'est à partir de la deuxième moitié du XIX^e siècle que les chimistes s'intéressent aux facteurs cinétiques. Toutefois, cette notion n'est pas encore bien définie à cette époque car il s'agit des débuts de l'étude expérimentale de la cinétique chimique.

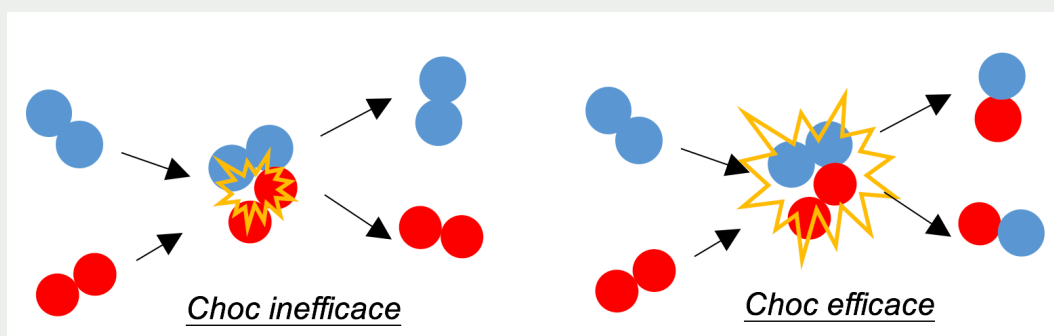
Ces démarches expérimentales aboutiront aux premières théories formalisées par le chimiste néerlandais Jacobus Henricus Van't Hoff et le chimiste suédois Svante August Arrhenius concernant les facteurs cinétiques : température et concentration des réactifs.

Des études plus particulières mettront en évidence l'existence d'autres facteurs affectant la vitesse d'une réaction au cours du XX^e siècle.

D'après Wikipédia : https://fr.wikipedia.org/wiki/Facteur_cinétique

Document 1 : Influence d'un facteur cinétique

Lors d'une transformation chimique, les réactifs (présents à l'état initial) se transforment en produits (présents à l'état final). Les réactifs possédant une énergie cinétique vont entrer en collision et former les produits seulement si le choc permet de rompre les liaisons intramoléculaires. On parle de chocs efficaces.



Le passage de l'état initial à l'état final (contenant les produits) nécessite une durée plus ou moins longue. Selon son influence, un facteur cinétique permet d'atteindre plus rapidement ou plus lentement l'état final du système chimique.

1 APP/RAI Proposer une définition d'un facteur cinétique.

.....

.....

2 APP/RAI/COM Citer les deux facteurs cinétiques évoqués dans l'introduction puis justifier à l'aide du Document 1 en quoi ils peuvent influencer la vitesse d'une réaction.

.....

.....

Document 2 : Mise en évidence expérimentale d'un facteur cinétique : la concentration

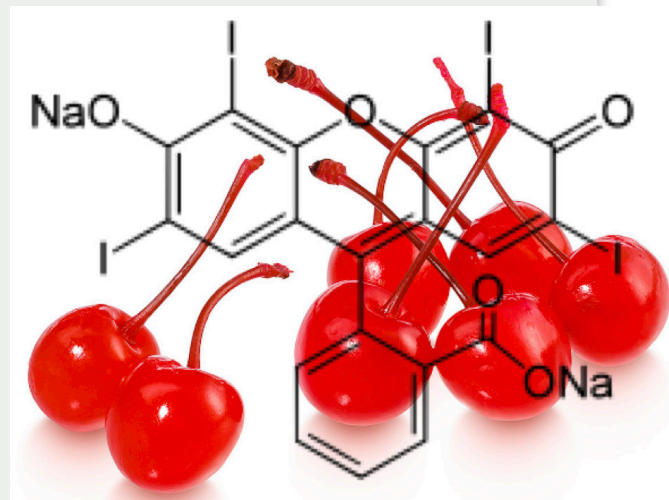
De nombreux colorants sont utilisés dans la cuisine pour colorer les gâteaux ou pour des ateliers artistiques avec les enfants... et les habits peuvent rapidement être tachés !

Pour les nettoyer, il est très efficace d'utiliser de l'eau de Javel® (mais attention à la concentration de celle-ci qui peut abîmer les tissus et surtout à l'utiliser sur des tissus blancs).

En effet l'eau de Javel® contient un composant actif, l'ion hypochlorite ClO^- , qui réagit avec les colorants alimentaires et les décompose en produits incolores.

On se propose d'étudier la décoloration d'une solution d'Érythrosine par de l'eau de Javel® d'un berlingot à 5,0 % en masse d'ions hypochlorite.

La réaction peut être modélisée par l'équation suivante :



L'Érythrosine est un colorant synthétique rouge (E127) utilisé aussi pour colorer les aliments comme les cerises confites.

<https://www.lazayafruits.com/fr/fruits-en-conserve/fruits-confits/cerises-au-marasquin/>

Le but de cette activité est de mettre en évidence l'influence de la concentration sur la vitesse de la réaction en suivant sa décoloration.

Produits et matériels à disposition : solution aqueuse d'Érythrosine de concentration en mole $C_{\text{E127}} = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$; berlingot d'eau de Javel®; 2 béchers de 100 mL; éprouvettes graduées de 50 et 10 mL; chronomètre.

Mode opératoire :

- (1) **Introduire** un volume $V_{\text{E127}} = 25 \text{ mL}$ d'Érythrosine dans deux béchers numérotés 1 et 2.
- (2) **Introduire** simultanément :
 - un volume $V_{\text{jael},1} = 10,0 \text{ mL}$ d'eau de javel dans le bécher 1 ;
 - un volume $V_{\text{jael},2} = 5,0 \text{ mL}$ d'eau de javel + $V_{\text{eau}} = 5,0 \text{ mL}$ d'eau distillée dans le bécher 2.
- (3) **Déclencher immédiatement** le chronomètre.
- (4) **Relever** les durées Δt_1 et Δt_2 au bout desquelles on observe la décoloration de la solution.

Pour aller plus loin : on peut suivre l'évolution $A_{\text{E127}}(t)$ et déterminer $t_{1/2}$.

- 3** **REA** Déterminer la concentration en mole en ions hypochlorite C_{ClO^-} dans le berlingot d'eau de Javel®.

On donne $M(\text{ClO}^-) = 51,5 \text{ g.mol}^{-1}$ et $\rho_{\text{eau javel}} = 1,08 \text{ g.mL}^{-1}$.

- 4 **REA** Déterminer les concentrations en mole en ions hypochlorite $C_{\text{ClO}^-},1$ et $C_{\text{ClO}^-},2$ puis celle en Érythrosine C'_{E127} dans les deux béchers.

- 5 **RAI/VAL** Comparer les différentes concentrations puis conclure.

- 6 **REA** Mettre en œuvre le protocole décrit dans le Document 2 puis noter les valeurs des durées Δt_1 et Δt_2 .

- 7 **RAI/COM** Justifier, après analyse des résultats, que la concentration est bien un facteur cinétique.

- 8 **RAI/COM** Proposer un protocole expérimental permettant de mettre en évidence l'effet de la température sur la cinétique de la réaction.

- 9 **REA/VAL** Mettre en œuvre le protocole expérimental puis justifier que la température est un facteur cinétique.

Document 3 : Paul Sabatier (1854-1941) et la catalyse

Les recherches de Paul Sabatier, chimiste français, ont porté essentiellement sur les phénomènes de catalyse et c'est pour ces travaux qu'il recevra, en 1912, le prix Nobel de chimie. Avec une excellente équipe de collaborateurs formés par lui, Paul Sabatier découvrit et étudia la propriété remarquable du nickel de fixer l'hydrogène sur un grand nombre de molécules organiques. En présence du nickel, la réaction a lieu de manière quantitative et si aisément qu'il n'est pas nécessaire de chauffer. On en trouvera un excellent exposé dans son ouvrage *La catalyse en Chimie organique*, dont la seconde édition a paru en 1920.

Le nickel n'est pas seul capable d'intervenir dans les transformations catalytiques. P. Sabatier a mis en lumière la même faculté chez d'autres métaux tels que le cobalt, le fer, le cuivre etc.

Pour expliquer les curieux phénomènes chimiques accomplis grâce à la présence des catalyseurs, P. Sabatier a formulé l'opinion que ces corps donnent, avec l'un des éléments du système primitif, une combinaison temporaire instable dans la destruction ou la réaction rapide sur les autres éléments qui déterminent la transformation du système, le catalyseur étant régénéré semblable à lui-même et, dès lors, capable de produire indéfiniment le même effet. Il est alors introduit en bien moindre quantité.

D'après Médiachimie

<http://www.mediachimie.org/ressource/références-de-documents-écrits-par-paul-sabatier-1854-1941>



- 10** APP Préciser l'élément chimique responsable de la modification de la réaction étudiée par Paul Sabatier lors de ses expériences sur la catalyse en chimie organique.

- 11** RAI/COM Détailler l'action d'un catalyseur sur une réaction chimique comme formulé par P. Sabatier en s'appuyant sur un support visuel.

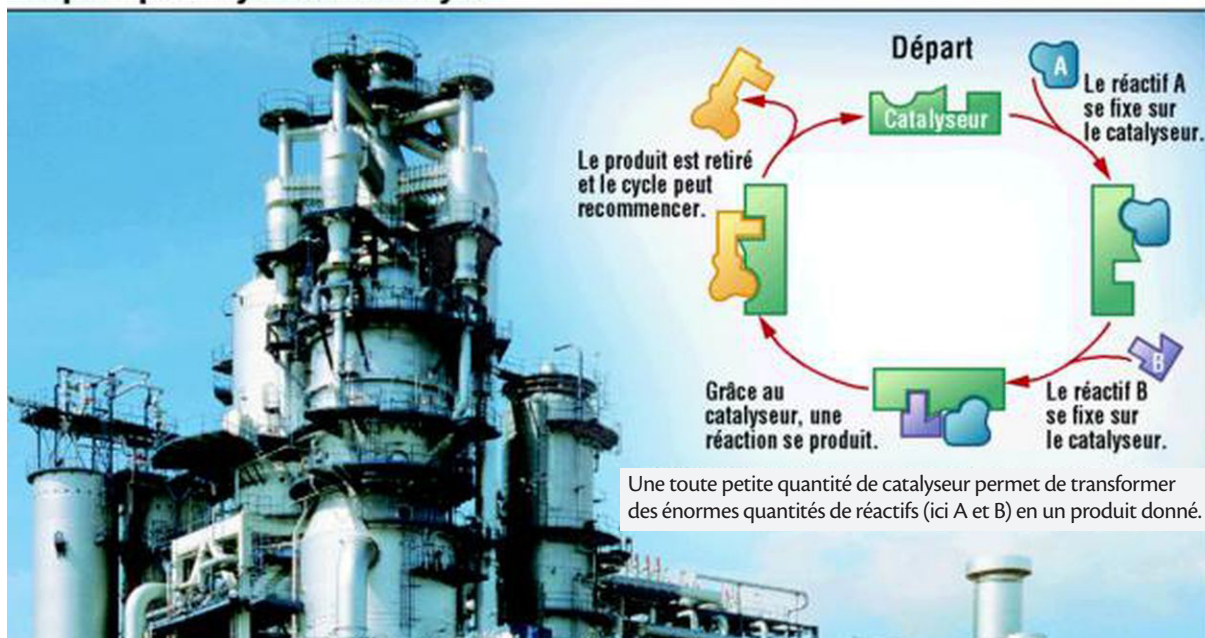
- 12** APP/VAL Préciser les propriétés d'un catalyseur en justifiant en quoi ce n'est pas un réactif de la réaction.

Partie B : Applications de la catalyse dans l'industrie

La catalyse est un outil stratégique de la chimie dans de nombreux domaines comme celui de l'automobile, de l'industrie chimique...

Quelles sont les grandes diversités de catalyse et leurs applications ?

Le principe du cycle de la catalyse



© Les Échos

Document 4 : La catalyse au service de l'automobile



Voir vidéo Médiachimie :

<https://www.mediachimie.org/ressource/la-catalyse-au-service-de-l'automobile>



- 13** APP Visionner la vidéo du Document 4 puis relever les deux types de catalyses citées dans la conclusion de la conférence en donnant quelques exemples.

.....

.....

- 14** RAI/COM Proposer une définition pour chacun des deux types de catalyse.

.....

.....

Document 5 : Le pot catalytique

En théorie, la combustion totale de l'essence conduit à la production de vapeur d'eau H_2O et de gaz carbonique CO_2 , tous deux non toxiques (bien que le dernier contribue fortement à l'effet de serre). En réalité, et ce malgré les progrès réalisés sur les moteurs, la combustion est incomplète et conduit à des émissions de monoxyde de carbone CO qui est un gaz inodore, incolore et très toxique ; d'hydrocarbures imbrûlés, notés HC , dont certains (benzène en particulier) peuvent être très toxiques ; des gaz de la famille des oxydes d'azote, notés NO_x (N_2O , NO , NO_2), toxiques et qui concourent à la formation des pluies acides et de l'ozone O_3 .

L'objectif est de transformer simultanément, très vite et à la température la plus basse possible (entre 250 et 1 000 °C) les gaz polluants en gaz inoffensifs pour la santé : H_2O , CO_2 , N_2 .

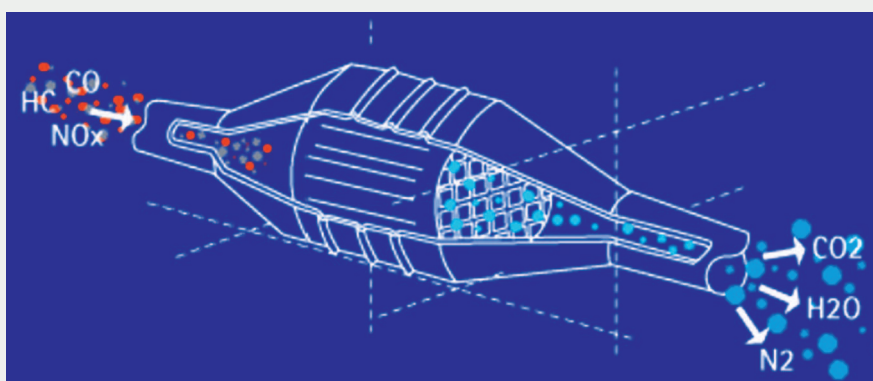


Figure 1 : Schéma d'un pot catalytique

Ces transformations sont possibles mais elles se produisent à une vitesse extrêmement faible, quasi nulle, dans le pot d'échappement. C'est pour cela qu'il a fallu les accélérer en faisant passer le mélange gazeux sur un catalyseur.

Les gaz d'échappement passent à travers le monolithe composé d'une centaine de petits canaux selon une structure en nid d'abeilles. Les parois des petits canaux sont enduites de la formulation catalytique composée de métaux précieux : Pt, Pd, Rh ; de billes d'alumine et de washcoat (dans lequel il y a des composés à base d'oxyde de cérium CeO_2 (la cérine) qui servent « d'éponge à oxygène »).

Les gaz d'échappement se déposent sur le monolithe : la réaction est alors favorisée.

D'après *Un exemple de matériau spécifique : pots catalytiques et dépollution automobile médiachimie*

<https://www.mediachimie.org/ressource/un-exemple-de-matériau-spécifique-pots-catalytiques-et-dépollution-automobile>

**Document 6 : Exemple d'un monolithe en mousse céramique d'un pot d'échappement**

Figure 2 : Mousse en nid d'abeille utilisée au niveau du pot d'échappement d'une automobile.

D'après <https://www.cnrs.fr/cnrs-images/chimieaulycee/THEMES/catalyse/cathete.htm>



15 APP/RAI Préciser en justifiant le type de catalyse mis en jeu dans le pot catalytique.

16 APP Préciser l'intérêt d'utiliser un catalyseur dans les pots d'échappement.

17 RAI Justifier l'intérêt de la structure en nid d'abeilles de monolithe en mousse céramique.

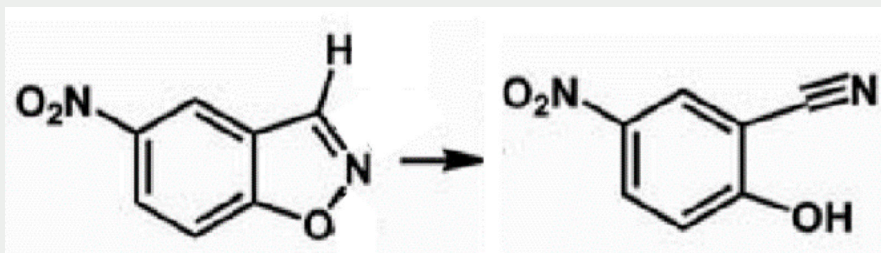
Parmi les réactions ayant lieu sur la surface, se produit la réaction entre le monoxyde d'azote et le monoxyde de carbone.

18 APP/RAI Écrire l'équation de la réaction chimique ayant lieu lors de cette réaction.

Document 7 : La biotechnologie blanche

Une pénurie de ressources est annoncée pour toute une série d'éléments, en particulier pour le carbone fossile. Celui-ci est utilisé par les activités de la chimie, et en constitue actuellement, à plus de 90 %, la principale ressource pour construire les molécules. Il est donc temps de trouver d'autres sources de carbone.

Les enjeux du carbone renouvelable issu de la biomasse ont conduit à l'émergence de ce qu'on appelle aujourd'hui les biotechnologies industrielles ou biotechnologies blanches. À ces fins, les chercheurs ont recours à des procédés utilisant des enzymes, telle que la réaction d'élimination de Kemp pour la formation 2-cyano-4-nitrophenol précurseur de synthèse de protéine :



D'après le site Médiachimie

http://www.mediachimie.org/sites/default/files/Chimie et nature_253.pdf



Document 8 : Biocatalyse, bioconversion et biotechnologies blanches : des outils du vivant pour la chimie

Lire l'article de *L'actualité Chimique* n° 353-354 (juin-juillet-août 2011) p. 43-50 :

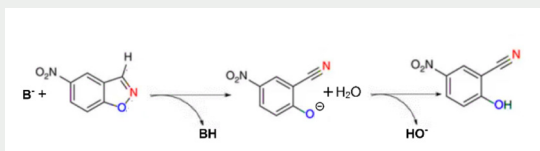
<http://www.mediachimie.org/ressource/biocatalyse-bioconversion-et-biotechnologies-blanches-des-outils-du-vivant-pour-la-chimie>



Document 9 : Deux types de mécanisme de l'élimination de Kemp

Dans un article consacré à l'utilisation d'enzyme en synthèse sont décrits deux types de mécanisme de la réaction d'élimination de Kemp :

Mécanisme 1 : Utilisation d'une base notée BH lors de l'élimination :

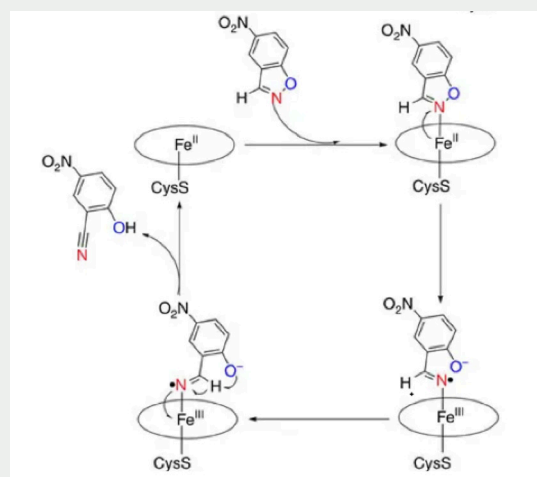
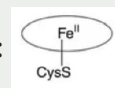


- Réaction exothermique
- Mesure de la constante de vitesse :
 $k_1 = 1,2 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$

Mécanisme 2 : Utilisation de l'enzyme

Bacillus megaterium

Symbole de l'enzyme :



- Réaction athermique
- Mesure de la constante de vitesse :
 $k_2 = 700 \text{ s}^{-1}$

D'après www.nature.com/articles/ncomms14876



19 APP Définir les termes énergie fossile et biomasse cités dans le Document 8.

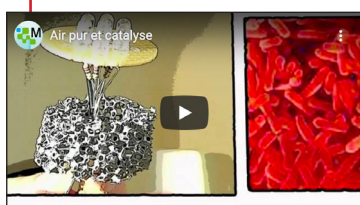
20 APP Préciser l'intérêt de développer les biotechnologies blanches.

On précise que la vitesse d'une réaction chimique est proportionnelle à sa constante de vitesse.

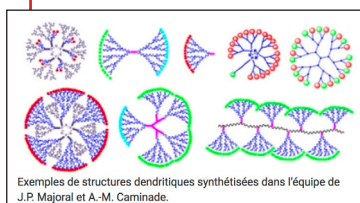
21 RAI/VAL Justifier, après analyse du Document 9, que l'enzyme utilisée pour réaction d'élimination de Kemp est un catalyseur (plusieurs arguments sont attendus).

22 RAI/VAL Après avoir lu l'article de *L'actualité Chimique* : « Biocatalyse, bioconversion et biotechnologies blanches » du Document 8 et l'étude du Document 9, évoquer plusieurs avantages et inconvénients quant à l'utilisation d'une catalyse enzymatique lors d'une synthèse chimique.

Pour aller plus loin



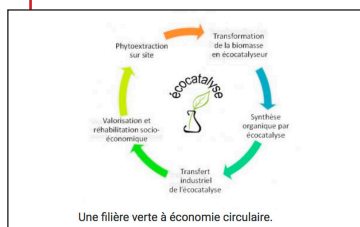
La photocatalyse pour un environnement intérieur meilleur :
voir vidéo Médiachimie :
<http://www.mediachimie.org/ressource/air-pur-et-catalyse-0>



Des polymères comme catalyseur de réaction : les dendrimères,
de nouveaux objets chimiques.
<http://www.mediachimie.org/ressource/les-dendrimères-de-nouveaux-objets-chimiques>



La biomasse polluée peut être utilisée pour récupérer les métaux : on parle alors de phytomine. Les métaux obtenus sont très purs et peuvent être utilisés directement comme catalyseurs. On parle d'écocatalyse : 1/
<http://www.mediachimie.org/ressource/zoom-sur-la-phytoremédiation-des-métaux-lourds>



2/ Article « Phytotechnologies remédiatrices et chimie verte : une symbiose d'avenir » de Claude Grison et al., dossier détachable de *L'Actualité Chimique* n° 414.
<http://www.lactualitechimique.org/Phytotechnologies-remediatrices-et-chimie-verte-une-symbiose-d-avenir>



Partie A : Comment modifier la vitesse d'une réaction ?

1. Un facteur cinétique est un facteur permettant d'accélérer ou de diminuer la vitesse d'une réaction.
2. Sont évoqués : la concentration et la température. D'après le Document 1, pour que des produits se forment, le choc entre deux molécules doit alors être efficace :
 - si la température augmente, l'énergie cinétique des molécules augmente car la probabilité de chocs efficaces augmente ainsi que la vitesse de la réaction ;
 - si la concentration en réactif augmente, le nombre de chocs est plus important donc la probabilité de chocs efficaces augmente ainsi que la vitesse de la réaction.

3. On a un pourcentage en masse en ion ClO^- :
 $P = 5,0 \%$ et $\rho_{\text{eau javel}} = 1,08 \text{ g.mL}^{-1}$.

$$\text{Alors } m_{\text{javel}} = \rho_{\text{eau javel}} \times V \quad (1)$$

$$\text{Donc } m_{\text{ClO}^-} = P \times m_{\text{eau javel}} \quad (2)$$

$$\text{et } n_{\text{ClO}^-} = \frac{m_{\text{ClO}^-}}{M(\text{ClO}^-)} \quad (3)$$

En injectant la relation (1) dans (2) puis dans (3) on a :

$$\begin{aligned} \text{Alors } C_{\text{ClO}^-} &= \frac{n_{\text{ClO}^-}}{V} = \frac{P \times \rho_{\text{eau javel}}}{M(\text{ClO}^-)} \\ &= \frac{5,0 \times 1,08}{100 \times 51,5} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.mL}^{-1} = \mathbf{1,0 \text{ mol.L}^{-1}} \end{aligned}$$

4. Bécher 1 :

$$C_{\text{ClO}^-,1} = \frac{C_{\text{ClO}^-} \times V_1}{V_{\text{total}}} = \frac{1,0 \times 10,0}{35} = 2,8 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}.$$

Bécher 2 :

$$C_{\text{ClO}^-,2} = \frac{C_{\text{ClO}^-} \times V_2}{V_{\text{total}}} = \frac{1,0 \times 5,0}{35} = 1,4 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}.$$

Dans les deux béchers on introduit le même volume de colorant et le volume total reste constant alors que la concentration de l'Érythrosine est la même dans les deux béchers :

$$C'_{\text{E127}} = \frac{C_{\text{E127}} \times V_{\text{E127}}}{V_{\text{total}}} = \frac{1,0 \times 10^{-5} \times 25}{35} = 7,1 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}.$$

5. Seule la concentration en ions ClO^- varie dans les deux expériences.

On observe que C'_{E127} est 100 000 x inférieure à $C_{\text{ClO}^-,1}$ et $C_{\text{ClO}^-,2}$.

Or les volumes prélevés étant du même ordre de grandeur, n'_{E127} est aussi 100 000 x inférieure à $n_{\text{ClO}^-,1}$ et $n_{\text{ClO}^-,2}$. E127 sera le réactif limitant, d'où la décoloration à la fin de la réaction.

6. On note $\Delta t_1 = 11 \text{ min}$ et $\Delta t_2 = 25 \text{ min}$.

7. On a alors $C_{\text{ClO}^-,1} > C_{\text{ClO}^-,2}$ et on observe que $\Delta t_1 < \Delta t_2$ alors $v_{1 \text{ réaction}} > v_{2 \text{ réaction}}$.

Conclusion : si la concentration d'un réactif augmente, la vitesse de la réaction augmente. La concentration est bien un facteur cinétique.

8.

. Reprendre le protocole pour le bécher 1 mais positionner sous le bécher un bain de glace.

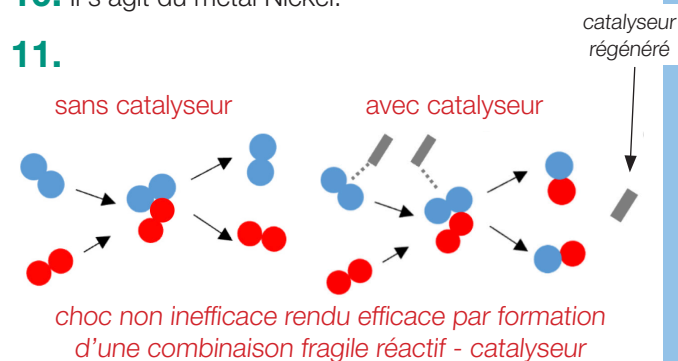
. Suivre l'évolution de la réaction puis conclure.

9. On observe qu'à la durée Δt_1 la solution n'est pas encore incolore.

Conclusion : une variation de température entraîne une modification de la vitesse de la réaction : la température est bien un facteur cinétique.

10. Il s'agit du métal Nickel.

11.



12. Un catalyseur est une espèce introduite en très faible quantité qui permet d'accélérer la vitesse d'une réaction chimique. Il est régénéré, identique à lui-même. Il n'intervient pas dans l'équation chimique car il n'est pas transformé, ce n'est donc pas un réactif.

Partie B : Application de la catalyse dans l'industrie

13. Sont citées les catalyses homogènes (acide sulfurique, HF, Ni-phosphite...) et hétérogènes (Ni de Raney, Pd/alumine...).

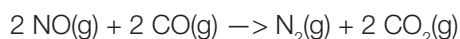
14. On parle de catalyse homogène lorsque la catalyse et les produits sont dans la même phase, et de catalyse hétérogène lorsqu'ils ne sont pas dans la même phase.

15. Les réactifs sont des gaz et le catalyseur est solide. Il s'agit d'une catalyse hétérogène.

16. Elle permet d'accélérer la réaction de dégradation des gaz toxiques en gaz non toxiques. La réaction pourra avoir lieu avant que les gaz ne soient éjectés du pot d'échappement.

17. Cette structure maximise la surface de contact avec le gaz éjecté : un plus grand nombre de gaz pourront réagir.

18. D'après le document 6, les produits seront le diazote gaz $N_2(g)$ et le dioxyde de carbone $CO_2(g)$:



19. Les énergies fossiles sont les énergies issues principalement du charbon, du pétrole et du gaz naturel. Elles sont appelées fossiles car elles proviennent de la décomposition très lente d'éléments vivants (surtout des plantes) il y a plusieurs millions d'années.

La biomasse est la matière organique d'origine végétale, animale, bactérienne ou fongique, utilisable comme source d'énergie.

20. Afin de remplacer le carbone fossile en voie de pénurie comme source de carbones utilisés à la synthèse de molécule.

21. Par analyse du mécanisme 2, on voit bien que l'enzyme intervient dans la transformation mais est régénéré à la fin du cycle ce qui est bien une caractéristique d'un catalyseur.

De plus on observe que la constante de vitesse du mécanisme 2 est très supérieure à celle sans catalyse :

$$\frac{k_2}{k_1} = 5,8 \times 10^8 : \text{l'enzyme a permis d'augmenter}$$

considérablement la vitesse de la réaction.

L'enzyme est bien un catalyseur.

22.

Avantages	Inconvénients
- Réaction athermique (ne libère pas de chaleur) contrairement au cas sans catalyseur. - Utilisation sans solvant souvent toxique pour l'environnement ; elles sont biodégradables. - Très efficaces, elles accélèrent 10^8 à 10^9 fois voire plus, la vitesse d'une réaction. - Utilisation des enzymes en très faible quantité (ratio molaire de 10^{-3} à 10^{-4}). - ...	- La spécificité de la biocatalyse limite le choix des substrats possibles pour un enzyme donné. - Le nombre d'enzymes dont on peut disposer en quantité industrielle est limité. - Stabilité et longévité limitée. - Les enzymes sont assez sensibles à des effets inhibiteurs. - ...