Spécialité : Photocatalyse et nanoparticules de dioxyde de titane

Bac S 2014 Métropole rattrapage (ancien programme) · Exercice 4 **5 points** **Durée conseillée 50 min**

1 À l'aide des documents 1 et 2, montrer que la lumière solaire permet l'action photocatalytique du dioxyde de titane des vitres auto-nettoyantes.

Données utiles $c = 3{,}00 \times 10^{8}\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$; $h = 6{,}6 \times 10^{-34}\ \text{J} \cdot \text{s}$; $1\ \text{eV} = 1{,}6 \times 10^{-19}\ \text{J}$; gap de TiO_2 : $E_g = 3{,}2\ \text{eV}$

D'après le document 1, la photocatalyse commence par l'absorption d'un photon qui fait passer un électron de la bande de valence à la bande de conduction. L'électron promu et le trou qu'il laisse forment ensuite les espèces O_2^- et HO, qui oxydent les salissures.

Ce passage n'a lieu que si le photon apporte au moins l'énergie du gap : $E_{\text{photon}} \geqslant E_g$.

Or $E_{\text{photon}} = \dfrac{h\,c}{\lambda}$, donc la condition s'écrit $\lambda \leqslant \lambda_{\max}$ avec $\lambda_{\max} = \dfrac{h\,c}{E_g}$.

$$\lambda_{\max} = \frac{6{,}6 \times 10^{-34} \times 3{,}00 \times 10^{8}}{3{,}2 \times 1{,}6 \times 10^{-19}} = 3{,}9 \times 10^{-7}\ \text{m} = 3{,}9 \times 10^{2}\ \text{nm}$$

Seules les radiations de longueur d'onde inférieure à 390 nm environ, situées dans l'ultraviolet proche, conviennent.

D'après le document 2, le spectre solaire reçu au sol commence vers 300 nm : l'intensité n'est pas nulle entre 300 nm et 390 nm. La lumière solaire contient donc des photons assez énergétiques.

> $\lambda_{\max} = 3{,}9 \times 10^{2}\ \text{nm}$: les ultraviolets solaires compris entre 300 nm et 390 nm environ permettent l'action photocatalytique de TiO_2.

PIÈGE

Laisser le gap en électronvolts dans le calcul. Il faut le convertir en joules : $3{,}2 \times 1{,}6 \times 10^{-19} = 5{,}1 \times 10^{-19}\ \text{J}$.

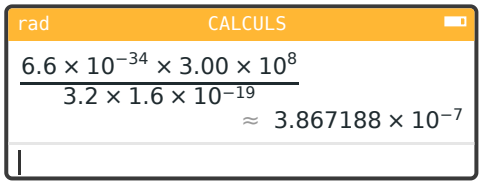
COMPRENDRE

Deux chiffres significatifs, comme h et le gap. L'énergie d'un photon diminue quand λ augmente : la condition sur l'énergie donne une longueur d'onde maximale, et la lumière visible (400 à 800 nm) est sans effet.

MÉTHODE

Question de synthèse : 1) dire ce que doit apporter le photon (document 1) ; 2) traduire en longueur d'onde par un calcul ; 3) confronter au spectre (document 2) ; 4) conclure.

À LA CALCULATRICE



2.1 Justifier la longueur d'onde choisie dans le suivi spectrophotométrique.

Le document 4 montre que l'absorbance du bleu de méthylène est maximale vers 660 nm ($A \approx 0{,}8$).

En se plaçant à ce maximum, les absorbances mesurées sont les plus grandes possibles, donc les mesures sont plus précises. De plus, les produits de la décomposition sont incolores (document 5) : à 660 nm, seul le bleu de méthylène absorbe.

> On choisit 660 nm car c'est la longueur d'onde du maximum d'absorption du bleu de méthylène.

COMPRENDRE

Une solution qui absorbe vers 660 nm (rouge-orangé) apparaît de la couleur complémentaire, le bleu-vert : cela correspond bien à la teinte du bleu de méthylène.

2.2 Le suivi spectrophotométrique permet-il de vérifier que le dioxyde de titane est un catalyseur ? Argumenter et proposer, si besoin, une expérience complémentaire.

Données utiles Bécher A (sans TiO_2) : A entre 0,27 et 0,29 pendant 300 min ; bécher B (avec TiO_2) : A passe de 0,27 à 0,04

D'après la loi de Beer-Lambert, l'absorbance à 660 nm est proportionnelle à la concentration en bleu de méthylène, seule espèce colorée.

- Bécher A, sans TiO_2 : l'absorbance reste voisine de 0,28. La concentration ne varie pas de façon mesurable en 5 heures : la décomposition par le dioxygène est extrêmement lente.
- Bécher B, avec TiO_2 : l'absorbance passe de 0,27 à 0,04. Le bleu de méthylène a presque entièrement disparu en 5 heures.

Les deux béchers ne diffèrent que par la présence de TiO_2 : il accélère donc la réaction.

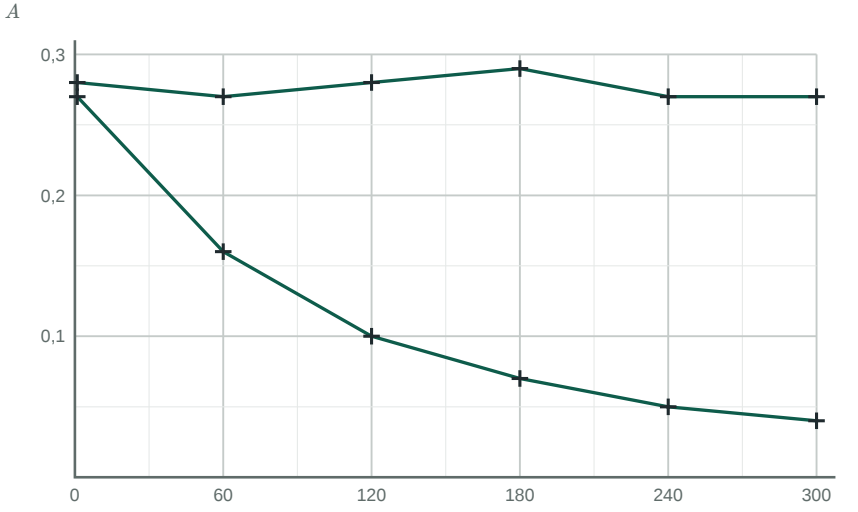
Cela ne suffit pas. Un catalyseur accélère une réaction sans être consommé : il n'apparaît pas dans l'équation (document 5) et se retrouve intact à la fin. Le suivi ne renseigne pas sur ce point.

Expérience complémentaire : en fin de réaction, récupérer tout le solide du bécher B (centrifugation ou filtration), le sécher et le peser. On doit retrouver les 300 mg introduits.

> Le suivi montre que TiO_2 accélère la décomposition, mais pas qu'il est retrouvé intact : il faut vérifier en plus que sa masse (300 mg) est inchangée en fin de réaction.

PIÈGE
Répondre « oui » dès que l'on constate l'accélération. La définition d'un catalyseur a deux volets : il augmente la vitesse et il est régénéré. Les deux doivent être vérifiés.

COMPRENDRE
Le bécher A sert de témoin : même solution, même éclairage, même durée. Sans lui, rien ne prouverait que la décoloration du bécher B est due à TiO_2 et non aux seuls UV.



2.2 · Absorbance à 660 nm au cours du temps : bécher A (courbe du haut, sans TiO_2) et bécher B (courbe du bas, avec TiO_2)

2.3 Comment compléter le protocole afin de montrer que le dioxyde de titane Degussa P25 est un photo-catalyseur ? Décrire les résultats attendus.

Il faut montrer que $\mathrm{TiO_2}$ n'agit qu'en présence de lumière.

Complément : préparer un bécher C identique au bécher B (100 mL de solution, 300 mg de $\mathrm{TiO_2}$, agitation), mais le placer à l'obscurité, par exemple enveloppé de papier d'aluminium. Faire les mêmes prélèvements, centrifugations et mesures d'absorbance à 660 nm pendant 5 heures.

Résultats attendus :

- bécher C (obscurité) : l'absorbance reste voisine de 0,27, comme dans le bécher A ;
- bécher B (sous UV) : l'absorbance chute jusqu'à 0,04.

On peut aussi éclairer un bécher D identique avec une lampe n'émettant que dans le visible ($\lambda > 390\ \mathrm{nm}$) : d'après la question 1, l'absorbance ne doit pas diminuer non plus.

Refaire l'expérience du bécher B à l'obscurité : l'absorbance doit rester constante, ce qui prouve que $\mathrm{TiO_2}$ ne catalyse la réaction que sous éclairement.

MÉTHODE

Pour prouver le rôle d'un facteur, on ne change que lui. Ici trois témoins : sans catalyseur (A), sans lumière (C), sans ultraviolets (D). Tout le reste est identique.