

19.3 CATALYSE : RÉACTION D'OXYDATION DU TARTRATE PAR L'EAU OXYGÉNÉE

Prép.	Prés.	Compr.
2	2	3

L'eau oxygénée oxyde lentement l'ion tartrate. Cette oxydation peut être catalysée par Co^{2+} . Le choix du cobalt présente un intérêt particulier car au degré d'oxydation initial (II), l'ion est rose ; pendant toute la durée de la réaction, au degré (III), il est vert ; en fin de réaction, Co(II) catalyseur est régénéré et la solution redevient rose. Cette réaction met donc en évidence les principaux attributs d'un catalyseur :

- c'est une substance, ici, on l'ajoute dans la solution,¹⁵
- qui interagit avec les réactifs, elle passe de rose à vert, témoignant sa transformation,
- elle doit être régénérée, elle redevient rose en fin de réaction.

On pourra également montrer le concept de « trempe » par refroidissement soudain.

Matériel et produits : éprouvette de 100 mL, cristalliseur d'1 L au moins, erlen de 250 mL, bécher de 100 mL, gros tube à essais, chauffage (bec Bunsen), pince pouvant saisir l'éprouvette, solution de H_2O_2 2 mol.L⁻¹ (ou à 20 volumes), sel de Seignette (tartrate double de sodium et de potassium), chlorure de cobalt (solide), glace (optionnel).

Mode opératoire

- Dans un cristalliseur ou un grand bécher, poser verticalement une éprouvette de 100 mL. Dans un gros tube à essais, dissoudre dans 20 mL d'eau 1 g de sel de Seignette (tartrate double de sodium et de potassium) ; porter cette solution à l'ébullition. Retirer du chauffage.
- Ajouter 10 mL d'eau oxygénée (environ 2 mol.L⁻¹). Il ne se passe rien.
- Verser cette solution encore chaude dans l'éprouvette. Ajouter alors une pointe de spatule de chlorure de cobalt. La solution rosit puis verdit et se met à mousser abondamment (d'où le cristalliseur pour éviter un débordement prévisible).

Signification

- Cette réaction peut s'emballer ; il faut prévoir un cristalliseur pour éviter que le débordement ne s'écoule honteusement sur la paillasse. On chauffe l'ensemble pour que la réaction soit ensuite plus spectaculaire.
- C'est important de montrer qu'il ne se passe rien ; **il ne faut pas** en déduire que la réaction est **impossible** et que le catalyseur va permettre cette réaction.
- Le chlorure de cobalt est le catalyseur. Sa couleur est rose, mais il est oxydé et prend la couleur verte. Cela permet de montrer que le catalyseur intervient effectivement dans le mécanisme réactionnel ; il n'est pas simplement juxtaposé aux réactifs.

15. Un catalyseur est une substance, et à ce titre, cela exclut que la température puisse être considérée comme un catalyseur.

rép.	Prés.	Compr.
2	2	3

catlysée par
rdation initial
st vert ; en fin
Cette réaction

nsformation,

ent soudain.
, erlen de 250
ouvant saisir
ette (tartrate
ionnel).

er ; il faut
viter que le
eusement

ue la réac-
laire.

qu'il ne se
éduire que
ue le cata-
ion.

catalyseur.
oxydé et
ermet de
rvient effec-
éactionnel ;
osé aux

être considérée

- Si l'on met trop de catalyseur, la réaction risque d'être un peu nerveuse. Si l'on en met trop peu, la démonstration est peu spectaculaire.

- Quand la formation gazeuse s'arrête, la solution redevient rose.

- La mousse est le CO_2 formé in situ par oxydation des ions tartrate.

- Cela permet de dire que l'on retrouve le catalyseur initialement introduit, caractérisé ici par sa couleur rose.

On peut rendre l'expérience encore plus intéressante ainsi :

Mode opératoire

- En s'aidant d'une pince en bois, verser, dans un bécher contenant un peu de glace pilée, un tiers du contenu de l'éprouvette au moment où la solution est verte.

- Laisser se dérouler l'expérience dans l'éprouvette pour les deux tiers restants. On note que la solution (chaude) de l'éprouvette redevient rose alors que la solution refroidie reste verte.

- On prend la moitié de la solution verte, froide, que l'on réchauffe, par exemple au bec Bunsen. La réaction redémarre et termine rose à son tour. La solution témoin froide est restée verte.

Signification

- On effectue ainsi une trempe du système ; la réaction s'arrête pratiquement dans l'état où elle était au moment où l'on a commencé à la refroidir. Ne pas mettre trop de glace pour ne pas trop diluer.

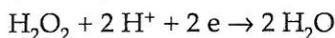
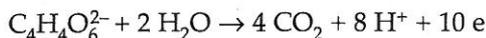
- Dans l'éprouvette chaude, la réaction a suivi son cours normal, que l'on peut comparer au système trempé.

- Cela montre que le système trempé reste « vivant ». En augmentant la température, la vitesse retrouve presque¹⁶ la valeur qu'elle avait avant la trempe.

L'équation mise en jeu est $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-} + 5 \text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ \rightarrow 4 \text{CO}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$.

L'élément chimique Co n'apparaît pas dans le bilan car il constitue le catalyseur.

Les deux demi-équations sont :



Commentaires

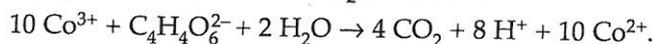
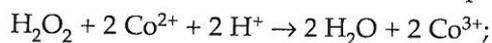
Interprétation

L'oxydation du tartrate par H_2O_2 est très lente. Même à chaud, il ne s'est rien passé. Par contre, les ions cobalt catalysent cette réaction d'oxydation. L'oxydation du tartrate

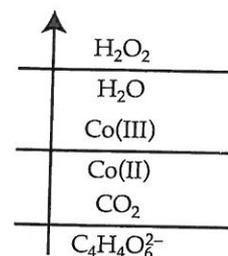
16. La vitesse est en fait plus faible car la glace utilisée pour la trempe, en fondant, a dilué les réactifs et le catalyseur. La concentration en réactifs est un facteur cinétique, ce qui influe sur la vitesse. De plus, la vitesse d'une réaction catalysée est presque toujours proportionnelle à la concentration en catalyseur. C'est donc un deuxième facteur cinétique défavorable.

donne CO_2 qui se forme en solution, produisant l'abondante effervescence pendant la réaction.

Mécanisme mettant en jeu le cobalt : H_2O_2 oxyde Co(II) rose en Co(III) vert d'où le changement de couleur de la solution. Co(III) oxyde à son tour le tartrate en CO_2 ; Co(III) redonne donc Co(II) , instantanément ré-oxydé en Co(III) par l'eau oxygénée. Ainsi, on ne voit pas apparaître la couleur rose de Co(II) pendant toute la réaction. Quand il n'y a plus assez de H_2O_2 , la réaction s'arrête, Co(III) n'est plus produit, la coloration rose réapparaît et l'effervescence cesse. L'équation donnée ci-dessus est en fait le bilan de deux équations mécanistiques :



Pour que ces deux équations aient effectivement lieu, il faut que les potentiels rédox des trois couples soient qualitativement placés comme le schéma ci-contre l'indique.¹⁷ Cette disposition est caractéristique d'une catalyse redox.



Refroidissement du système réactionnel : à froid, la réaction s'arrête dans l'état où le système se trouve ; c'est une trempe. Quand on réchauffe le système trempé, la réaction redémarre normalement.

19.4 CINÉTIQUE DE LA RÉACTION DE DISMUTATION DE L'EAU OXYGÉNÉE : ÉTUDE QUANTITATIVE¹⁸

Prep.	Prés.	Compr.
3	2	2

C'est une expérience un peu artisanale qui permet de visualiser simplement et de mesurer avec une précision suffisante la production d'un des réactifs en fonction du temps. Il n'en faut pas plus pour faire une étude cinétique complète. On prépare le montage de la page suivante.

- On mesure une vitesse d'apparition d'un réactif.
- On peut utiliser cette expérience pour montrer la dismutation de l'eau oxygénée.
- On peut montrer qu'un catalyseur n'est pas consommé pendant une réaction chimique, ce qui n'est pas si courant que cela.

17. Le détail de ce mécanisme est en fait plus complexe car si l'on introduit de l'eau oxygénée dans une solution de cobalt(II) (en l'absence d'ions tartrate), il n'y a pas de formation de la couleur verte caractéristique de l'oxydation de Co(II) en Co(III) . **Pourquoi ce mystère ?**

Le couple $\text{Co(II)}/\text{Co(III)}$ possède un potentiel redox très élevé : $E^\circ = 1,92 \text{ V}$. Il ne peut être formé par H_2O_2 car $E^\circ = 1,76 \text{ V}$. C'est seulement en présence d'ions tartrate que l'oxydation peut avoir lieu : le E° de $\text{Co(tartrate)}_2/\text{Co(tartrate)}_2^+$ est inférieur à $1,76 \text{ V}$.

18. J. Sarrazin, M. Verdaguer, *L'Oxydoréduction*, Ellipse, 1991, p. 192 ; Nuffield (petit format), Longmans, 1968, E14.14 p. 297.