

Expériences de catalyse pour les classes de terminales

Le présent article fera l'objet d'un document audio-visuel (textes et diapositives des expériences) édité par le C.R.D.P. de Toulouse.

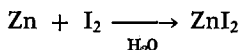
Récemment créé à l'université Paul-Sabatier de Toulouse, le centre d'expérimentation et de documentation en sciences physiques (C.E.D.E.S.P.) a tenu le 18 juin 1980 sa première journée de rencontre avec les enseignants du secondaire, journée organisée en liaison avec la section locale de l'Union des Physiciens. Plus de cent trente collègues de l'académie de Toulouse ont répondu à cette invitation. Le programme de physique était consacré à des manipulations sur les transistors, celui de chimie à des expériences de catalyse destinées à illustrer les cours de terminales C et D. Ces expériences ont intéressé bon nombre de collègues présents qui souhaitaient les voir décrites dans le B.U.P., ce que se propose de faire cet article.

I. MISE EN EVIDENCE EXPERIMENTALE DES PHENOMENES CATALYTIQUES.

Le caractère apparemment « mystérieux » des réactions catalytiques peut être mis en relief par des expériences relativement simples. Les deux premières manipulations proposées visent ce but en se limitant à des produits peu onéreux.

1° Action du zinc sur l'iode [1].

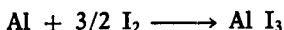
A faire sous hotte de préférence.



Dans un mortier (ou sur une brique), on mélange 4 g d'iode avec 1 g de poudre de zinc. Le mélange est soigneusement broyé. Aucune réaction apparente ne se produit bien que celle-ci soit permise par la thermodynamique ($\Delta G = -220 \text{ kJ}$) [2]. Quelques gouttes d'eau ajoutées au mélange suffisent pourtant à provoquer la réaction précédente qui s'accompagne de la formation d'un nuage de vapeur d'iode violette. Bien montrer aux élèves qu'on réalise ainsi une sublimation avec de l'eau froide et que ceci est dû à l'exothermicité de la réaction, laquelle ne peut toutefois se produire qu'en présence du catalyseur H_2O .

Remarques.

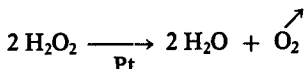
1. La même expérience peut être réalisée avec l'aluminium :



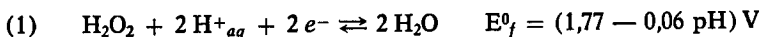
(7 g d'iode et 1 g de poudre d'aluminium).

La réaction est encore plus spectaculaire puisqu'il y a inflammation du mélange réactionnel (on allume un feu avec de l'eau froide !) Toutefois, la poudre d'aluminium est peu agréable à manipuler surtout par les élèves en travail pratique.

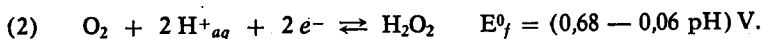
2. Le caractère « mystérieux » de cette réaction catalytique demeure et nous n'avons trouvé aucune indication sur son mécanisme. Il est probable que ce dernier fasse intervenir les couples redox de l'iode, du zinc et de l'eau mais nous serions heureux qu'un collègue érudit puisse nous fournir le mécanisme réel de cette réaction (*).

2° Décomposition du peroxyde d'hydrogène.

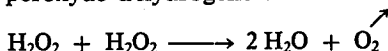
Le peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée) est oxydant dans le couple $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$:



Il est par contre réducteur dans le couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$:



On voit donc que d'après (1) et (2) et quel que soit le pH, il y a dismutation du peroxyde d'hydrogène :



Bien entendu, cette décomposition est lente mais elle est inéluctable et de nombreuses pharmacies familiales ou de laboratoires (!) possèdent des flacons d'eau oxygénée qui ne sont en fait que des flacons d'eau. Cette décomposition de H_2O_2 est accélérée, entre autre, par les métaux précieux : or, argent, platine.

(*) *N.D.L.R.* : Il est possible que l'eau ne soit pas, à proprement parler, catalyseur de cette réaction. On peut imaginer que la réaction commence par action de la solution d'iode dans l'eau sur la poudre de zinc ou d'aluminium. Selon ce schéma, l'eau n'interviendrait que comme solvant pour permettre un meilleur contact entre le métal solide et l'iode. La chaleur produite par la réaction permettrait la sublimation de l'iode et donc, dans une seconde étape, l'attaque du métal par l'iode vapeur. S'il en était ainsi, on n'aurait pas le droit de parler d'une réaction catalysée par l'eau.

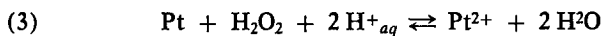
Expérience.

Un petit bécher de 125 ml contient du peroxyde d'hydrogène à 110 volumes. Aucune décomposition apparente n'est visible. On plonge dans le bécher un fil d'argent ou de platine. Immédiatement on observe un dégagement gazeux (O_2) sur le fil métallique, dégagement qui peut être visualisé par l'ensemble de la classe si l'expérience est projetée. Si le fil est suffisamment gros et si on attend suffisamment longtemps, l'oxygène peut même être caractérisé par la technique habituelle (bûchette ne présentant plus qu'un point rouge).

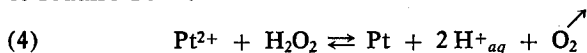
Remarques.

1. Ne pas laisser les élèves manipuler l'eau oxygénée à 110 volumes.

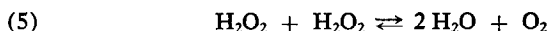
2. Le côté mystérieux de la catalyse peut ici être expliqué par l'utilisation des réactions compensatrices qui font passer alternativement le catalyseur d'une forme à l'autre [3]. Du point de vue bilan, la structure du catalyseur n'est donc pas modifiée par ces réactions compensatrices. Par exemple, le platine appartient au couple Pt^{2+}/Pt tel que : $Pt^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pt$ $E^0 = 1,20$ V. Son potentiel normal d'oxydo-réduction est donc intermédiaire entre les potentiels des couples de l'eau oxygénée. Dès lors, H_2O_2 peut oxyder Pt :



et réduire Pt^{2+} :



le bilan de (3) et (4) se ramenant à :



décomposition de l'eau oxygénée sans consommation de platine ! La réaction (5) est la seule transformation chimique qui se produise quand les réactions compensatrices (3) et (4) se déroulent à la même vitesse.

De la même manière, les réactions catalysées par les acides et les bases de BRÖNSTED peuvent s'expliquer par des réactions compensatrices qui libèrent et fixent des protons. Par extension, les réactions catalysées par les acides et les bases de Lewis peuvent aussi s'expliquer par des réactions compensatrices qui se traduisent par des échanges de coordinats ou ligands L fixés sur les centres métalliques M, échanges du type :



3. La contre-expérience (non décomposition de H_2O_2 par un métal) est difficile à réaliser. Le cuivre a un potentiel ($E^0 = 0,34$ V)

qui permet encore une action catalytique à pH 6-7. L'aluminium ($E^0 = -1,66$ V) ne devrait pas catalyser la décomposition mais l'oxydation superficielle par une couche d'alumine élève E^0 à une valeur voisine de $+0,60$ V. Quant au fer ($E^0 = -0,44$ V), il présente toujours des points de rouille, corps poreux qui catalyse aussi la décomposition de H_2O_2 . Avec tous ces métaux cependant, le dégagement d'oxygène est faible. Le nickel lui est sans action ($E^0 = -0,20$ V) et on peut le montrer aisément en plongeant dans le bécher de H_2O_2 une pièce de 1 franc ou de 50 centimes qui sont en nickel pur.

4. Dans l'organisme, les réactions redox qui se produisent au niveau du foie par l'intermédiaire du cytochrome P 450 peuvent conduire à la formation d'eau oxygénée dangereuse pour l'homme. Fort heureusement, la nature étant bien faite, il existe une enzyme qui catalyse la décomposition de H_2O_2 et qui porte bien son nom puisqu'elle se dénomme CATALASE [4].

II. A PROPOS DE LA DEFINITION DU CATALYSEUR.

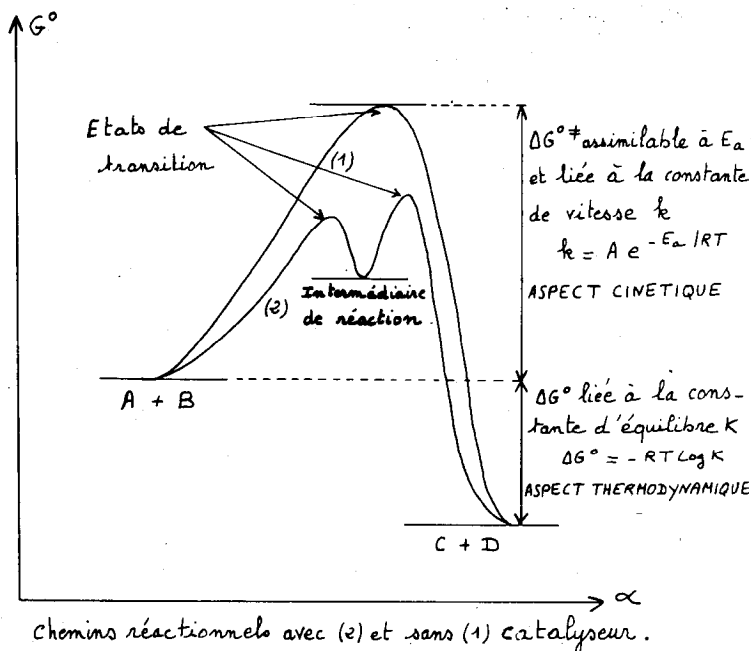
Les commentaires qui accompagnent les programmes officiels [5] recommandent de définir le catalyseur comme étant une substance qui augmente la vitesse de formation d'un corps sans entrer dans le bilan de la réaction. Sans être puriste, la définition suivante nous paraît préférable : un catalyseur est une espèce chimique capable d'accélérer une réaction sans en modifier le bilan thermodynamique.

En parlant d'espèce chimique, on évite l'abus de langage qui consiste à assimiler des ions (H_3O^+ , OH^- , etc.) à des substances (H_2SO_4 , KOH , etc.) ; en parlant de réaction, on évoque à la fois les formations et les décompositions ; en précisant bilan thermodynamique, on insiste dès le départ sur le rôle purement cinétique du catalyseur. Ceci dit, les remarques suivantes sont fondamentales :

- 1) Le catalyseur se combine chimiquement à l'un au moins des réactifs au cours d'un premier acte réactionnel. Comme le catalyseur ne doit pas être consommé, il faut qu'intervienne au moins un deuxième acte à l'issue duquel le catalyseur retrouve sa forme originelle. De ce fait, les réactions catalysées sont toujours plus complexes que les mêmes réactions non catalysées.
- 2) L'examen de la loi d'Arrhénius [6] $k = A \cdot e^{-E_a/RT}$ où k est la constante de vitesse, A le facteur de fréquence relatif aux chocs moléculaires et E_a l'énergie d'activation, montre que si k augmente A augmente et (ou) E_a diminue. En fait, le facteur important est la diminution exponentielle de k avec l'énergie

d'activation, celle-ci étant plus petite pour la réaction catalysée que pour la réaction non catalysée.

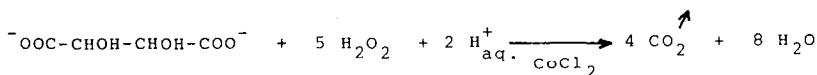
Le diagramme réactionnel ci-après, bien qu'imparfait, illustre le rôle du catalyseur. Ce diagramme représente la variation de G^0 enthalpie libre standard en fonction de l'avancement et de la réaction entre deux molécules. On lira avec intérêt à ce propos l'article écrit par nos collègues DUPONT, DUTEIL et LEGUEUT dans le B.U.P. n° 625 [7] mais aussi l'article cité dans la référence [8] où les auteurs montrent les difficultés qui résultent du choix du paramètre à porter en abscisse : avancement de la réaction ou coordonnée de la réaction. Quoi qu'il en soit, pour une réaction $A + B \rightarrow C + D$ le diagramme $G^0 = f(\alpha)$ a l'allure suivante :



Un système matériel $A + B$ peut thermodynamiquement évoluer vers le système $C + D$ plus stable ayant une enthalpie libre G^0 plus basse. Mais cela ne peut se réaliser aussi facilement que l'imaginaient certains élèves et en particulier le problème n'est pas le même que celui de billes entièrement libres à qui on demanderait de rouler d'un niveau donné à un niveau inférieur. Ici en effet pour que la réaction ait lieu, il faut fournir une énergie indispensable à la rupture de liaisons atomiques dans le

système A + B, rupture qui permettra ensuite la formation de nouvelles liaisons pour aboutir finalement au système C + D thermodynamiquement plus stable que le système A + B. Cette énergie est l'énergie d'activation : elle est égale à ΔG^0 (assimilable, en fait, à E_a [7]) et la réaction non catalysée suit le chemin (1) du diagramme réactionnel. Si cette énergie est suffisamment faible, la réaction se fait sans difficulté. Si, au contraire, elle est élevée, la réaction bien que possible, est très lente : un catalyseur est nécessaire. La réaction catalysée suit alors le chemin (2) et le catalyseur se combine chimiquement à l'un des réactifs pour donner un intermédiaire de réaction qui redonne finalement le catalyseur. Le bilan thermodynamique de la réaction n'a pas changé (ΔG^0 est le même), mais l'énergie d'activation de la réaction catalysée a été abaissée. Le catalyseur permet donc de déclencher des réactions possibles thermodynamiquement mais infiniment lentes.

L'expérience suivante [9] permet de visualiser le schéma réactionnel qu'on vient de décrire. Elle peut être réalisée devant les élèves de terminales car ils verront ainsi le catalyseur se combiner chimiquement à un réactif puis retrouver sa forme originale. C'est la seule expérience, à notre connaissance, qui permette cela. La réaction nécessite un produit relativement exotique : l'acide tartrique $\text{HOOC}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{COOH}$. Etant donné que les classes de terminales ont au programme la fonction alcool, la fonction acide et des exemples de composés bifonctionnels et que, par ailleurs, on parle aux élèves de la liqueur de Fehling qui n'est autre que des ions Cu^{+2}_{aq} complexés par des ions tartrates, l'utilisation de l'acide tartrique ne doit pas poser de difficulté majeure. Ceci dit, la réaction envisagée est une simple oxydation de cet acide en CO_2 au moyen de H_2O_2 , oxydation catalysée par le chlorure de cobalt CoCl_2 :



Mode opératoire.

Mettre dans un bécher de 1 l une solution de 300 ml d'eau distillée contenant 25 g de tartrate double de sodium et de potassium (sel de Seignette) $\text{NaOOC}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{COOK}$, plus soluble que l'acide tartrique. Ajouter 20 ml de H_2O_2 à 110 volumes ou 100 ml de H_2O_2 à 20 volumes. Chauffer aux environs de 50-70° et faire constater aux élèves que rien ne se produit. Ajouter alors une solution constituée par 25 ml d'eau contenant 1 g de chlorure de cobalt ($\text{CoCl}_2, 6 \text{H}_2\text{O}$). La coloration du mélange réactionnel contenu dans le bécher de 1 l est rose (il est

bon d'opérer en présence d'une solution témoin : un second bécher de 1 l contient 345 ml d'eau distillée, 25 g de tartrate et 1 g de chlorure de cobalt). Dès qu'on a ajouté le catalyseur, on observe un dégagement de CO_2 qui devient de plus en plus abondant. En même temps, on constate un changement de coloration du milieu réactionnel qui devient vert (complexe entre le cobalt au degré + III et l'ion tartrate). Puis, le dégagement gazeux cesse et la solution redevient progressivement rose : le catalyseur a retrouvé sa forme originelle (cobalt + II), il est prêt à catalyser un nouveau mélange réactionnel...

On a ainsi suivi par l'expérience le cheminement (2) du graphe précédent et on a visualisé au moyen d'un changement de coloration l'intermédiaire de réaction.

Remarque.

Une mise au point récente [10] montre qu'en toute rigueur c'est le complexe tartrato-cobalt (II) rose qui est oxydé par H_2O_2 en un complexe binucléaire tartrato-cobalt (II) par l'acide tartrique et H_2O_2 (le pH a varié) avec formation de CO_2 et de O_2 . Bien entendu, cela dépasse le niveau des classes de terminales et on se contentera de l'explication simplifiée précédente.

III. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DU CATALYSEUR DANS LA CATALYSE HOMOGÈNE.

Rappels [11].

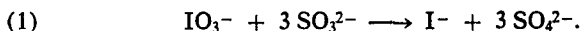
1) Dans la catalyse homogène, toutes les espèces cinétiquement actives, y compris le catalyseur, font partie de la même phase fluide en tout point de laquelle la vitesse de réaction est la même.

2) La concentration du catalyseur homogène figure explicitement dans l'équation de vitesse. Le catalyseur est donc une entité chimique qui apparaît dans l'équation de vitesse mais non dans l'écriture stoechiométrique de la réaction. Ceci dit, plusieurs expériences permettent de montrer l'influence de la concentration du catalyseur dans la catalyse homogène. Les deux qui suivent sont facilement adaptables pour les classes de terminales.

1° Réaction de Landolt.

Cette réaction très classique et spectaculaire a déjà été décrite dans le B.U.P. [12]. Les renseignements que nous donnons ici sont tirés des exposés que firent les Professeurs DELPLANCKE et NOEL en juillet 1978 à Marseille lors des journées consacrées à l'enseignement expérimental de la chimie dans le premier cycle universitaire [13].

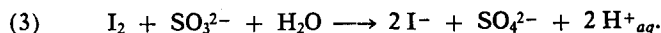
Rappelons que les ions iodates réagissent sur les ions sulfites suivant la réaction :



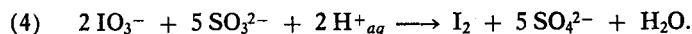
Cette réaction est lente et catalysée par les ions H^+_{aq} . Si les ions iodates sont en excès, la réaction suivante a lieu :



Il y a apparition d'iode et la réaction est rapide. Toutefois, tant qu'il subsiste des ions SO_3^{2-} , l'iode formé est consommé suivant la réaction très rapide :



L'iode n'apparaît donc qu'après la disparition totale des ions sulfites. Le bilan réactionnel est alors le suivant :



L'apparition d'iode est visualisée au moyen du complexe micellaire bleu que donne I_2 avec l'empois d'amidon ou le thiodène.

Solutions nécessaires.

KIO_3 M/10 soit 22 g/l

Na_2SO_3 , 7 H_2O M/10 soit 25 g/l

H_2SO_4 M soit acide concentré dilué 18 fois

Solution d'empois d'amidon ou de thiodène à 10 %.

Déroulement de l'expérience.

Les proportions suivantes sont données pour une visualisation par la classe entière. Dans le cas de travaux pratiques par groupes, on pourra diluer les solutions en conséquence.

Prendre 2 béchers de 2 litres. Dans le premier, on verse 40 ml de la solution d'iodate et 500 ml d'eau distillée. Dans le second, on verse 80 ml de la solution de sulfite, 20 ml de la solution d'empois d'amidon, 5 ml de la solution d'acide sulfurique et 500 ml d'eau distillée. Verser alors le contenu du premier bécher dans le second et déclencher le chronomètre. Au bout d'une minute environ, il y a apparition *brusque* de la coloration bleu-noir du complexe iode-empois. Recommencer l'expérience avec 8 et 12 ml d'acide (apparition de la coloration au bout de respectivement 35 et 15 secondes).

2° Réduction des ions permanganates par le zinc.



Cette réaction est catalysée par les ions nitrates. L'hydrogène est produit *in situ* par action du zinc sur l'acide sulfurique, de sorte que se pose le problème de savoir quel est le réducteur : Zn (et dans ce cas la catalyse est hétérogène) ou H₂ (et dans ce cas la catalyse est homogène). L'examen des potentiels redox : $E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 \text{ V}$ et $E^0_{\text{aq}^+/\text{H}_2} = 0$ permet de répondre sans ambiguïté que thermodynamiquement parlant, c'est Zn qui est réducteur même si on tient compte du pH pour le couple H⁺_{aq}/H₂. Sur ce sujet, on peut relire avec profit l'article de notre collègue VAREILLE qui, dans le B.U.P. n° 625 [14] présente cette réaction comme un test (excellent) d'identification des ions NO₃⁻.

En supposant une loi de la vitesse de la forme

$$v = k [\text{MnO}_4^-]^l [\text{H}^+]^m [\text{NO}_3^-]^n$$

comme le font les auteurs de l'article auquel je me réfère [15], on trouve bien qu'il existe une relation quantitative entre la concentration du catalyseur et la vitesse de réaction et qu'on peut montrer que la réaction est d'ordre 1 par rapport à l'ion NO_3^- .

Produits nécessaires.

KMnO₄ M/10 soit **15,8 g/l,**

KNO_3 M soit 100 g/l,

H₂SO₄ concentré.

Zn : découper des lames de zinc de 2 cm de longueur et 0,5 cm de largeur. Décaper les lames en les plongeant 2 minutes dans une solution de HCl 3 M (dilution 1/4 à partir de l'acide concentré). Les lames sont ensuite rincées à l'eau distillée puis à l'acétone et séchées.

Déroulement de l'expérience.

Dans 7 tubes à essais, on place successivement 5 ml d'eau distillée, 1,5 ml de H₂SO₄ concentré et 1 goutte de la solution de permanganate. Thermostater à la température désirée. Pour cela, on peut plonger les 7 tubes pendant 10 mn dans un bécher d'eau froide. Mettre alors dans chacun des 7 tubes respectivement :

Tube 0 : 12 gouttes d'eau distillée (témoin)

Tube 1 : 2 gouttes de la solution de KNO_3 et 10 gouttes d'eau

Tube 2 : 4 » » » 8 » »

Tube 3 : 6 » » » 6 » »

Tube 4 : 8 » » » 4 » »

Tube 5 : 10 » » » 2 » »

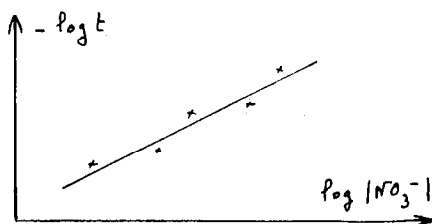
Tube 6 : 12 gouttes de la solution de KNO_3 .

Plonger dans chaque tube une des petites lames de zinc préparées comme indiqué précédemment, agiter et déclencher le chronomètre. Noter pour chaque tube le temps nécessaire à la décoloration de l'ion MnO_4^- .

Si on porte sur un graphe $-\log t = f$ (concentration en NO_3^-), on obtient une droite de pente égale à 1. Comme

$$v = k [\text{MnO}_4^-]^l [\text{H}^+_{\text{aq}}]^m [\text{NO}_3^-]^n$$

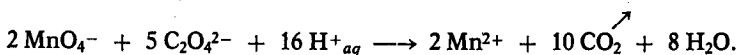
et que, dans les conditions de l'expérience $[\text{MnO}_4^-]$ et $[\text{H}^+_{\text{aq}}]$ sont les mêmes dans chaque tube, on en déduit que la réaction est de l'ordre 1 par rapport au catalyseur ($n = 1$).



Bien entendu, au niveau des classes terminales, on peut se contenter d'une démonstration « semi-quantitative » sans aller jusqu'à la détermination de n .

IV. REACTION AUTOCATALYTIQUE : REDUCTION DE L'ION PERMANGANATE PAR L'ION OXALATE.

La réaction, autocatalysée par les ions Mn^{2+} , est classique et bien connue :



On la complètera cependant par une variante inédite qui permet de faire la distinction entre catalyseur et inducteur.

Solutions nécessaires.

KMnO_4 0,05 M	soit	7,9 g/l,
$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,05 M	soit	6,7 g/l,
H_2SO_4 12 M	(dilution 1/3 à partir de H_2SO_4 concentré du commerce),	
$\text{MnSO}_4, \text{H}_2\text{O}$ M	soit	169 g/l,
acide ascorbique 10^{-4} M	soit	17 mg/l.

Déroulement de l'expérience.

Dans 4 erlenmeyers de 250 ml, placer 10 ml de la solution

consommé. Dans le second cas, il y a catalyse directe ou induction mais l'inducteur (acide ascorbique) est consommé par l'ion MnO_4^- d'où une erreur systématique dans le dosage [17].

Gaston LEVY,
(Université Paul-Sabatier - Toulouse).

L'auteur remercie Madame GRANCAMP, Professeur au Lycée Bellevue et Monsieur RZEPKA, Professeur au Lycée Berthelot, d'avoir revu cet article pour qu'il soit effectivement utilisable par les collègues du second cycle.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. CHATELET et R. GUIHAUME. — *Chimie expérimentale*, t. 1 Chimie minérale, A. Colin, 1972, p. 85.
- [2] D. KOLB. — *Journal of Chemical Education*, 56, 1979, 743.
- [3] E.-L. KING. — *Introduction à la caractéristique chimique*, Ediscience, 1968, p. 99.
- [4] A. PICOT. — *Aspect biochimique de la toxicité de diverses substances chimiques*, Edition du C.N.R.S., 1979, p. 126.
- [5] *Sciences physiques, classes des Lycées d'enseignement général et technique*; Instructions du Ministère de l'Education Nationale, 1979, p. 177.
- [6] M. RAVAILLÉ et R. DIDIER. — *Chimie générale*, Edition J.-B. Bailière, 1975, p. 271.
- [7] G. DUPONT, M. DUTEIL et C. LEGUEUT. — B.U.P. n° 625, 1980, 1179.
- [8] F.-R. CRUICKSHANK, A.-J. HYDE et D. PUGH. — *Journal of Chemical Education*, 54, 1977, 288.
- [9] P.-T. RUDA. — *Journal of Chemical Education*, 55, 1978, 652.
- [10] Z. TOTH. — *Journal of Chemical Education*, 57, 1980, 464.
- [11] M. PRETTRE et B. CLAUDEL. — *Eléments de cinétique chimique*, Gordon et Breach, 1969, p. 101.
- [12] S. ROUAULT. — B.U.P. n° 584, 1976, 1149.
- [13] A. DELPLANCKE et Y. NOEL. — *Colloque sur l'enseignement expérimental de la Chimie*, Université de Provence, Marseille, 1978, p. 53 et 117.
- [14] L. VAREILLE. — B.U.P. n° 625, 1980, 1211.
- [15] H. NECHAMKIN, E. KELLER et J. GOODKIN. — *Journal of Chemical Education*, 54, 1977, 775.
- [16] H.-A. HARPER. — *Précis de Biochimie*, Les Presses de l'Université, Laval, 1977, p. 120.
- [17] M. DATTA. — *Journal of Chemical Education*, 56, 1979, 659.