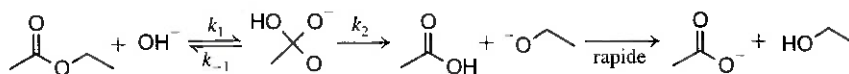


3. Détermination de l'énergie d'activation. — De nombreuses réactions chimiques vérifient la loi d'Arrhénius : $k = A \exp(-E_a/(RT))$, où A est une constante appelée facteur préexponentiel et E_a est l'énergie d'activation. Si la réaction vérifie cette loi, le tracé de $\ln(k)$ en fonction de $1/T$ donne une droite de pente $-E_a/R$. Une série d'expérience a conduit à la valeur de $+44 \text{ kJ mol}^{-1}$ pour l'énergie d'activation de la réaction de saponification de l'acétate d'éthyle.

DISCUSSION

1. Le mécanisme suivant peut être proposé pour la saponification de l'acétate d'éthyle en milieu basique :



Si on applique le principe de l'état quasi stationnaire à l'intermédiaire I, on obtient

$$k_1[\text{ester}][\text{OH}^-] = (k_{-1} + k_2)[\text{I}];$$

soit pour la loi de vitesse

$$v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [\text{ester}][\text{OH}^-],$$

loi compatible avec les résultats expérimentaux (ordre 1 par rapport à l'ester et à l'hydroxyde).

2. Les mesures, en début de réaction, ne donnent pas une bonne concordance avec la loi de vitesse proposée : ceci est probablement dû à la vitesse d'établissement de l'état quasi stationnaire.

3. Le principe de la méthode d'étude est fondée sur la différence de conductivité molaire des ions : l'ion acétate est moins mobile que l'ion hydroxyle ; la conductance de la solution diminue lorsque la réaction a lieu.

Cette méthode est applicable aux réactions qui font apparaître et/ou disparaître des ions. Le solvant peut être différent de l'eau.

6.2. Catalyse

6.2.1. Oxydation de l'ion tartrate par le peroxyde d'hydrogène catalysée par le cobalt (II)

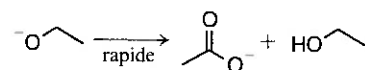
OBJECTIFS

Cette expérience qualitative illustre le rôle catalytique joué par l'ion cobalt (II) lors de l'oxydation des ions tartrate par le peroxyde d'hydrogène.



— De nombreuses réactions chimiques sont de la forme $A \exp(-E_a/(RT))$, où A est une constante et E_a est l'énergie d'activation. Si la fonction de $1/T$ donne une droite, on peut en déduire la valeur de E_a . La saponification de l'acétate d'éthyle.

pour la saponification de l'acétate



stationnaire à l'intermédiaire I, on

$$-k_1 + k_2[I];$$

$$[\text{OH}^-],$$

κ (ordre 1 par rapport à l'ester et à

ment pas une bonne concordance
lement dû à la vitesse d'établisse-

lée sur la différence de conducti-
s mobile que l'ion hydroxyle; la
réaction a lieu.

qui font apparaître et/ou disparaître


de d'hydrogène catalysée


alytique joué par l'ion cobalt (II)
xyde d'hydrogène.

MATÉRIEL

- 1 thermomètre (0–120 °C)
- 1 plaque chauffante
- 1 bécher de 100 ml
- 1 bécher de 75 ml
- 1 éprouvette graduée de 50 ml

PRODUITS

- chlorure de cobalt (II) hexahydraté, $\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6$
- peroxyde d'hydrogène (20 volumes), H_2O_2 
- tartrate de sodium et de potassium, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{NaK}$

 Le peroxyde d'hydrogène est un produit corrosif : il faut éviter le contact avec la peau.

MODE OPÉRATOIRE

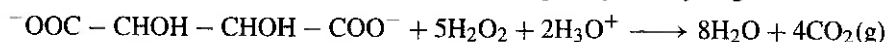
Dans un bécher de 100 ml, introduire 50 ml d'eau et 3 g de tartrate de sodium et de potassium (14 mmol). Chauffer sur la plaque à une température de 70 °C.

Mesurer 50 ml de peroxyde d'hydrogène et les verser dans un bécher de 75 ml. Ajouter une portion d'environ 15 ml à la solution chaude de tartrate de sodium et de potassium. Lorsque la température atteint de nouveau 70 °C, ajouter une demi-spatule de chlorure de cobalt (II). La solution devient verte puis un dégagement gazeux se produit. L'effervescence cesse et la solution redevient rose.

L'ajout d'une nouvelle quantité de peroxyde d'hydrogène produit à nouveau l'apparition de la coloration verte et l'effervescence. La séquence peut être reproduite de nombreuses fois. À la fin de l'expérience, le milieu réactionnel est gélatineux et rose.

DISCUSSION

1. La réaction d'oxydation des ions tartrate par le peroxyde d'hydrogène s'écrit



Cette réaction se traduit par la formation de dioxyde de carbone qui est responsable en partie de l'effervescence observée.

D'autre part, la consommation de protons se traduit par l'augmentation du pH et l'apparition au terme de la réaction d'un précipité d'hydroxyde de cobalt (II) hydraté (aspect gélatineux).

2. Initialement la coloration rose est due aux ions Co^{2+} éventuellement complexés par les ions tartrate. L'action du peroxyde d'hydrogène sur ce complexe se traduit par l'oxydation du cobalt (II) en cobalt (III), responsable de la couleur verte. Le complexe résultant est probablement binucléaire.

Le complexe Co (III)-tartrate évolue ensuite vers des produits plus oxydés : c'est le ligand qui subit la réaction d'oxydation. Comme la couleur verte est persistante tant que le peroxyde d'hydrogène est présent, cela signifie que la plupart du cobalt est présent sous forme cobalt (III) : la première étape de l'oxydation (passage de Co (II) à Co (III)) est rapide devant les étapes ultérieures.

3. Cette expérience illustre le rôle catalytique des ions cobalt (II) puisque la coloration rose est restaurée en fin de réaction.

4. Le peroxyde d'hydrogène peut aussi réduire le complexe Co (III)-tartrate pour donner un dégagement de dioxygène. En d'autres termes, le cobalt (II) (éventuellement oxydé) catalyse la décomposition du peroxyde d'hydrogène en eau et dioxygène (cf. § 6.2.2). Le dioxygène est donc aussi responsable de l'effervescence et il faut ajouter un excès de peroxyde d'hydrogène par rapport à la quantité stœchiométrique pour observer l'oxydation complète des ions tartrate introduits.

BIBLIOGRAPHIE

ROUAULT, 1980, *Bulletin de l'Union des Physiciens*, **629**, p. 342.

TOTH Z., 1980, *J. Chem. Educ.*, **57**, p. 464.

6.2.2. Dismutation du peroxyde d'hydrogène catalysée par les ions Fe (III)

OBJECTIFS

Les ions Fe (III) catalysent la réaction de dismutation du peroxyde d'hydrogène en eau et dioxygène. La vitesse de la réaction est suivie par mesure du volume de dioxygène dégagé en fonction du temps.



MATÉRIEL	PRODUITS
<ul style="list-style-type: none"> ■ 1 tête à hydrogéner ■ 1 tube en T (verre) ■ 1 bouchon en caoutchouc à un trou ■ 2 tuyaux vinyle ■ 1 grand cristalliseur ■ 1 thermomètre ■ 1 agitateur magnétique ■ 1 chronomètre ■ 1 ampoule à décanter de 250 ml ■ 1 fiole jaugée de 200 ml ■ 2 pipettes jaugées de 10 ml ■ 2 pipettes jaugées de 20 ml ■ 1 éprouvette graduée de 100 ml ■ 1 erlenmeyer de 400 ml 	<ul style="list-style-type: none"> ■ solution de peroxyde d'hydrogène, H_2O_2, de concentration $0,25 \text{ mol l}^{-1}$ ⚠ ■ solution de chlorure de fer (III), FeCl_3, de concentration $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ ■ solution de sulfate de cuivre CuSO_4
<p>⚠ Le peroxyde d'hydrogène est un produit corrosif : il faut éviter le contact avec la peau.</p>	