

DECOMPOSITION CATALYTIQUE DU PEROXYDE D'HYDROGENE

1. BUT

Le but de ce TP est de montrer que la décomposition du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 suit une loi de premier ordre et ensuite déterminer les constantes de vitesse de cette décomposition dans les différentes conditions expérimentales énumérées ci-dessous :

- Décomposition spontanée de H_2O_2
- Décomposition en présence de $FeCl_3$
- Décomposition en présence de $CuCl_2$
- Décomposition en présence de $FeCl_3$ et de $CuCl_2$

Ces réactions nous permettront de mieux comprendre cette décomposition et surtout d'évaluer l'influence de la présence d'un catalyseur et celle d'un promoteur sur la vitesse de réaction.

2. PRINCIPE

Nous avons des espèces qui peuvent se décomposer spontanément et des espèces qui se décomposent en présence d'un autre composé.

2.1. Les espèces qui se décomposent spontanément

Certaines espèces que nous utilisons dans les laboratoires se décomposent de façon spontanée. Ainsi pour ses produits le moindre non respect des conditions de stockage peut être à l'origine de cette modification ou de cette dégradation du produit stocké. Les causes sont de plusieurs ordres. Parmi celles-ci on peut citer :

- l'humidité
- la chaleur
- la lumière (UV)
- longue durée de stockage

Il est alors nécessaire de respecter strictement les conditions de stockage pour ses produits.

2.2. Les espèces qui se décomposent en présence d'un promoteur

Un promoteur est une substance qui, sans avoir elle-même une action catalytique est susceptible d'accroître l'activité d'un catalyseur.

Cette définition est souvent élargie au cas d'une substance capable d'augmenter la vitesse d'une réaction par opposition au terme inhibiteur.

En d'autre terme la vitesse d'une réaction catalysée est inférieure à la vitesse d'une réaction en présence d'un catalyseur et d'un promoteur.

Dans les réactions industrielles, on utilise beaucoup de promoteurs afin d'accélérer la vitesse réactionnelle, ce qui permet à ces industries d'accroître leur rendement de production.

2.3. Réaction d'oxydoréduction et dosage colorimétrique

La décomposition de H_2O_2 est une réaction d'oxydoréduction. En effet une réaction d'oxydoréduction est une réaction qui se fait par échange de protons.

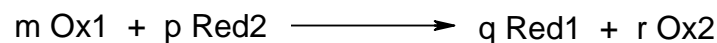
a. Réaction et potentiel électrochimique

Les réactions d'oxydoréductions sont des réactions d'échanges d'électrons qui se produisent quand deux espèces chimiques appartenant à deux couples redox sont mis en jeu.

Un oxydant est une espèce chimique qui provoque une oxydation

Un réducteur est une espèce chimique qui provoque une réduction.

La réaction suit l'équation bilan suivante :



Avec m, p, q et r les coefficients stœchiométriques.

En se basant sur cette équation la variation d'enthalpie libre de la réaction peut s'écrire :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \left(\frac{(\text{Red}_1)^q (\text{Ox}_2)^r}{(\text{Red}_2)^p (\text{Ox}_1)^m} \right)$$

En solution diluée, les activités sont assimilables aux concentrations des espèces en solution et on peut écrire :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \left(\frac{(\text{Red}_1)^q (\text{Ox}_2)^r}{(\text{Red}_2)^p (\text{Ox}_1)^m} \right)$$

En désignant par K la constante de réaction on a:

$$K = \frac{(\text{Red}_1)^q (\text{Ox}_2)^r}{(\text{Red}_2)^p (\text{Ox}_1)^m}$$

On peut alors écrire que :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K$$

En divisant les deux membres de l'équation par $-nF$ on obtient l'expression suivante :

$$(-\Delta G/nF) = (-\Delta G^\circ/nF) - (RT/nF) \ln K$$

Avec n le nombre d'électrons échangés au cours de la réaction

F le Faraday

D'où on obtient la relation de Nernst nous donnant le potentiel électrochimique :

$$E = E^\circ - (RT/nF) \ln K$$

En déterminant K on peut alors déterminer la concentration de chaque espèce présente en solution.

b. Dosage colorimétrique

Beaucoup de solutions aqueuses rencontrées dans les laboratoires sont colorées. La coloration de ses solutions est directement liée à la nature du soluté c'est-à-dire spécifique à la présence d'un élément précis dans la solution. Par exemple la coloration bleu ciel est caractéristique de la présence de l'ion Cu^{2+} en solution, l'ion Ni^{2+} donne une coloration verte, l'ion Fe^{3+} donne une coloration rouge et l'ion MnO_4^- donne une couleur violette. Cette coloration s'explique par la présence de MnO_2

Ainsi une mesure physique traduisant l'intensité d'une coloration pourra permettre de remonter à la concentration de l'ion métallique en solution.

3. MODE OPERATOIRE

3.1. *Appareillage*

Nous avons eu à notre disposition les matériels suivant :

- un bain marie
- une burette graduée ($\Delta V=0,03\text{ml}$)
- une pipette jaugée de 25ml ($\Delta V=0,03\text{ml}$)
- une pipette de 10ml ($\Delta V=0,02\text{ml}$)
- une pipette de 5ml ($\Delta V=0,01\text{ml}$)
- une éprouvette graduée ($\Delta V=0,5\text{ml}$)

Mais pour prélever les 75ml de H_2O_2 nous avons utilisé la burette pour avoir une meilleure précision.

3.2 *Manipulation*

Nous avons préparé les solutions suivantes :

- Solution A : 75 ml H_2O_2 et 15 ml H_2O (distillée)
- Solution B : 75 ml H_2O_2 et 15 ml FeCl_3
- Solution C : 75 ml H_2O_2 et 15 ml ($\text{FeCl}_3 + \text{CuCl}_2$)
- Solution D : 75 ml H_2O_2 et 15 ml CuCl_2
-

Les 15ml de solution ont été prélevés avec les pipettes de 10ml et 5ml et cela a été fait aussi à 1 minute d'intervalle $t=0$ correspond pour nous l'introduction des 15ml de H_2O distillée.

Les solutions sont immédiatement placées au bain marie. Puis nous avons prélevé 5ml de solution que nous versons dans un becher.

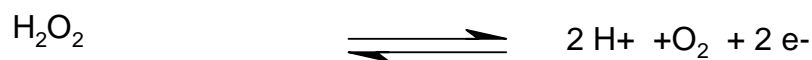
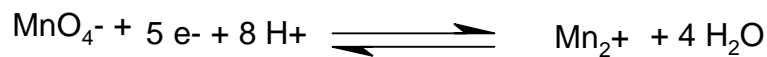
On ajoute de l'acide sulfurique afin de travailler en milieu acide et aussi pour s'assurer que nous travaillons avec le couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$

La solution diluée dans l'acide est alors titrée par la solution de permanganate à 0,02 mol /L ; on fait donc un dosage colorimétrique.

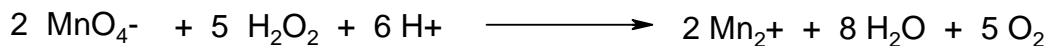
Cette opération devrait se faire à un intervalle de temps d'une heure. Ceci a été respecté pour les solutions A et D car elles n'évoluaient pratiquement pas. Par contre pour les solutions B et C qui évoluaient très rapidement nous avons plus de dosages en respectant un intervalle de temps de 45 minutes entre chaque dosage.

4. EXPLOITATION DES RESULTATS

4.1. Equation de dosage



En multipliant respectivement les deux équations par 2 et 5 on obtient l'équation bilan issue de cette réaction d'oxydoréduction, soit :



Avant de doser nos solutions nous avons déterminé la concentration initiale de la solution de H_2O_2 utilisée.

Nous avons prélevé 5ml de H_2O_2 que nous dosons avec le permanganate à 0,02 mol/L ; nous avons fait deux dosages. Pour les deux dosages les volumes obtenus sont respectivement 20,25ml et 20,20ml pour atteindre l'équivalence.

D'après l'équation bilan nous avons 2 mol de MnO_4^- pour 5 mol de H_2O_2

Donc pour n mol de MnO_4^- on aura $y = 5n/2$ mol de H_2O_2

Pour $V=20,25\text{ml}$ $y = 1,0125 \times 10^{-3}$ mol, soit une concentration $C_0 = 0,2145\text{mol/L}$

Pour $V=20,20\text{ml}$ $y = 1,01 \times 10^{-3}$ mol, soit une concentration $C_0 = 0,202\text{mol/L}$

Et puisque nous avons différents volumes au total pour chaque solution préparée, il est alors nécessaire de tenir compte de l'effet de dilution pour la détermination de la concentration initiale des quatre solutions préparées.

Tout d'abord avant de déterminer ses concentrations, nous allons déterminer la concentration de la solution mère qui nous a servi à préparer ses quatre solutions

Nous avons prélevé 5 ml de la solution mère que nous dosons avec la solution de MnO_4^- à 0,02 mol/l. Nous avons fait deux dosages, les volumes de MnO_4^- versés sont 20,3 ml et 20,2 ml.

D'après l'équation bilan traduisant la réaction l'oxydoréduction on peut écrire :

Donc $N(\text{MnO}_4^-)/2 = N(\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{mère}}/5$
 $C_{\text{MnO}_4^-} * V/2 = [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{mère}} * V_{\text{mère}}/5$
 $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{mère}} = 2,5 * (V/V_{\text{mère}}) * C_{\text{MnO}_4^-}$
D'où $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{mère}} = 2,5 * (20,25/5) * 0,02$
Enfin $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{mère}} = 0,2025 \text{ mol/l}$

Mais pour les quatre solutions, nous devons tenir compte de l'effet de dilution car en ajoutant à chaque solution 15 ml d'une autre solution la concentration va changer et on peut écrire selon la loi de dilution la relation suivante :

Ce qui donne $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{mère}} * V_{\text{mère}} = [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{final}} * V_{\text{final}}$
 $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{final}} = ([\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{mère}} * V_{\text{mère}}) / V_{\text{final}}$
 $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{final}} = (0,2025 * 75)/90 = 0,169 \text{ mol/L}$

Calcul d'incertitudes

Les concentrations de $[\text{H}_2\text{O}_2]$ et de $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ ont été obtenues par dosage, ainsi l'incertitude sur ses concentrations sera calculée par la relation suivante :

$$\frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]_0}{[\text{H}_2\text{O}_2]_0} = \frac{\Delta[\text{KMnO}_4]}{[\text{KMnO}_4]} + \frac{\Delta V_{\text{équivalent}}}{V_{\text{équivalent}}} + \frac{\Delta V_{\text{prélevé}}}{V_{\text{prélevé}}}$$

Et

$$\frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{H}_2\text{O}_2]} = \frac{\Delta[\text{KMnO}_4]}{[\text{KMnO}_4]} + \frac{\Delta V_{\text{équivalent}}}{V_{\text{équivalent}}} + \frac{\Delta V_{\text{prélevé}}}{V_{\text{prélevé}}}$$

Pour la solution A on aura $C_{\text{AO}} = 0,1690 \pm 0,008 \text{ mol/L}$

Pour la solution B on aura $C_{\text{BO}} = 0,1690 \pm 0,008 \text{ mol/L}$

Pour la solution C on aura $C_{\text{CO}} = 0,169 \pm 0,008 \text{ mol/L}$

Pour la solution D on aura $C_{\text{DO}} = 0,169 \pm 0,008 \text{ mol/L}$

Les résultats obtenus pour les dosages sont résumés dans les tableaux suivants :

Solution A

Temps	1 H	2 H	3 H	4 H
$V_{\text{MnO}_4^-}$ versé	16,8 ml	16,7 ml	16,6 ml	16,5 ml
Concentration H_2O_2	0,168	0,167	0,166	0,165

Solution B

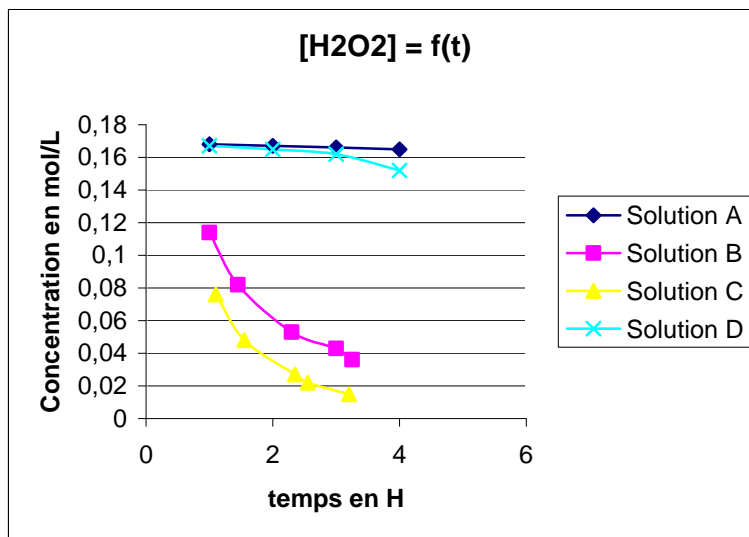
Temps	1 H	1H45	2 H30	3 H	3 H 25
$V_{\text{MnO}_4^-}$ versé	11,4 ml	8,20 ml	5,30 ml	4,3 ml	3,6
Concentration H_2O_2	0,114	0,082	0,053	0,043	0,036

Solution C

Temps	1 H 10	1 H 55	2 H 35	2 H 55	3 H 20
$V_{\text{MnO}_4^-}$ versé	7,6 ml	4,80 ml	2,70 ml	2,2 ml	1,5 ml
Concentration H_2O_2	0,076	0,048	0,027	0,022	0,015

Solution D

Temps	1 H	2 H	3 H	4 H
$V_{\text{MnO}_4^-}$ versé	16,7 ml	16,7 ml	16,5 ml	15,2 ml
Concentration H_2O_2	0,167	0,165	0,162	0,152

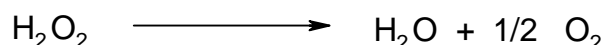


- La solution A, qui ne contient que de H_2O_2 et H_2O a une cinétique très lente. Cela traduit que la décomposition spontanée de H_2O_2 est très lente.

- La solution B, qui contient H₂O₂ et FeCl₃ possède une cinétique beaucoup plus rapide que la solution A. Cela signifie que FeCl₃ joue un rôle catalytique dans cette réaction de décomposition.
- La solution C constituée de H₂O₂, FeCl₃ et CuCl₃ possède une cinétique beaucoup plus grande que les deux autres ; ainsi la réaction catalysée par FeCl₃ bénéficie de l'action d'un autre composé qui joue un rôle de promoteur dans cette réaction : il s'agit de CuCl₃
- La solution D contenant uniquement H₂O₂ et CuCl₃ a aussi une cinétique très lente comparable à celle de la solution A. Cela confirme que CuCl₃ ne joue pas un rôle catalytique mais plutôt il permet une accélération beaucoup plus importante de la réaction catalysée. Ce type de composé est nommé promoteur d'où CuCl₃ est un promoteur.

Réaction de premier ordre et détermination des constantes de vitesse :

Equation de décomposition



Pour montrer que la réaction suit une loi de premier ordre nous allons tracer la concentration en fonction du temps car si vraiment cette décomposition suit une loi de premier ordre on obtiendra des droites.

Soit V_r la vitesse de réaction on a :

$$V_r = k [\text{H}_2\text{O}_2]^n = - d [\text{H}_2\text{O}_2]/dt$$

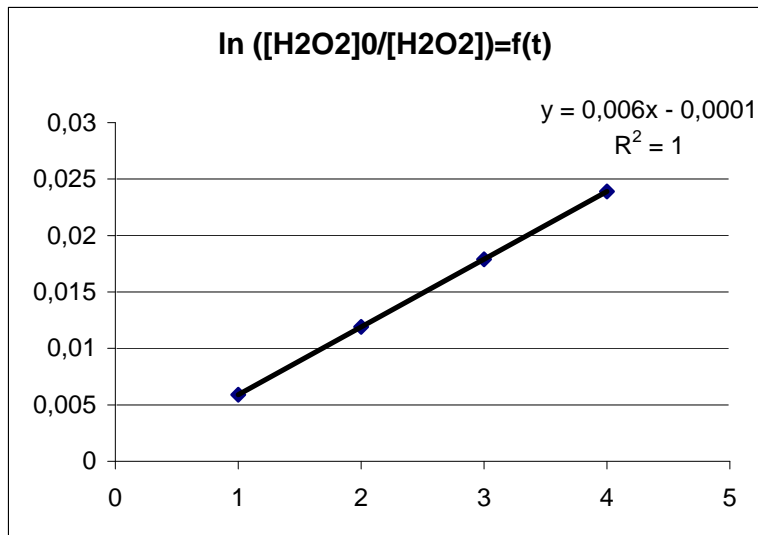
En supposant n = 1 et en intégrant cette relation on obtient la concentration de H₂O₂ en fonction du temps t

Ce qui se traduit par la relation suivante :

$$\ln ([\text{H}_2\text{O}_2]_o / [\text{H}_2\text{O}_2]) = k t$$

Avec [H₂O₂]_o la concentration initiale et k la constante de vitesse. On peut alors déterminer graphiquement k la constante de vitesse pour les différentes solutions

0,006	-1E-04
1,83995E-18	5,03892E-18
1	4,11426E-18
1,06338E+31	2
0,00018	3,38542E-35



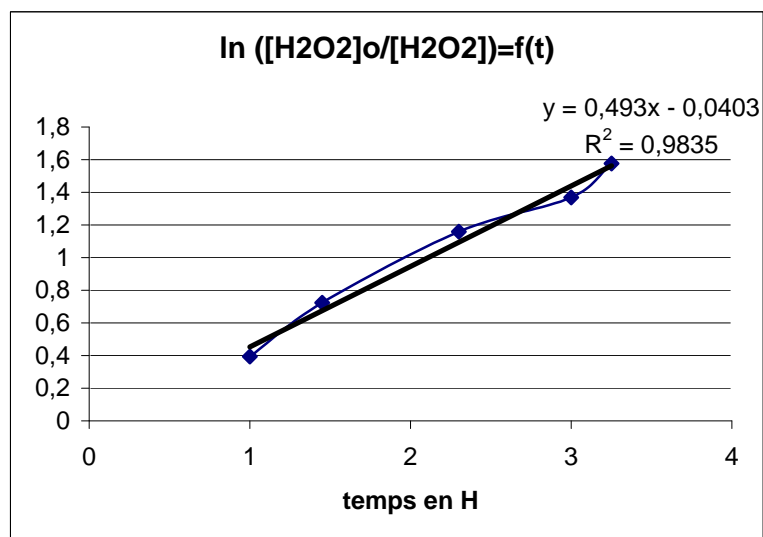
En faisant le traitement par Excel, nous obtenons une droite de coefficient de régression égal à 1, ce qui signifie que l'incertitude sur la courbe est donc négligeable dans ce cas.

Réaction catalysée par le chlorure ferrique seul et celle catalysée par le mélange des chlorures cuivrique et ferrique

La présence d'un catalyseur modifie en réalité le mécanisme réactionnel d'une réaction, et donc la constante de vitesse, mais pas l'ordre de la réaction.

Ainsi pour cette raison, il nous est possible d'utiliser la relation $\ln ([H_2O_2]_0 / [H_2O_2]) = k t$ pour déterminer les constantes de vitesse dans les deux conditions expérimentales c'est-à-dire pour les solutions B et C

Solution B

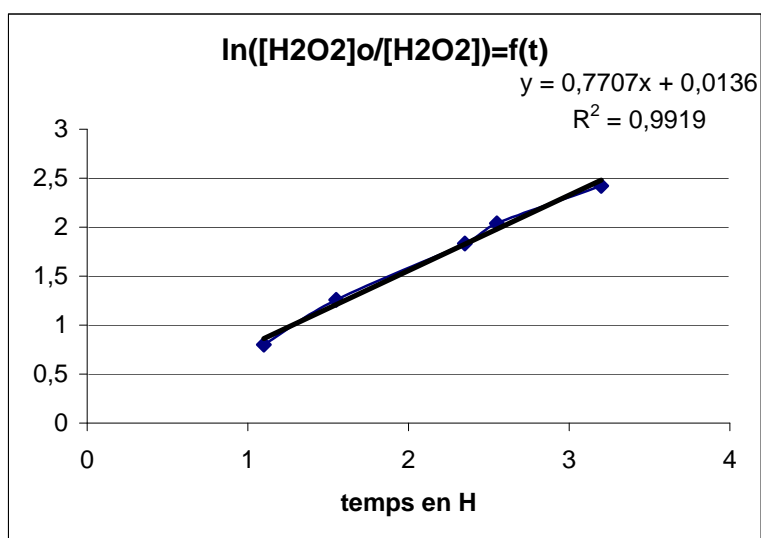


0,48463382	0,02787441
0,03637356	0,08600636
0,98338166	0,07048404
177,523482	3
0,88193663	0,014904

En faisant aussi un traitement par Excel on trouve l'incertitude $\Delta k = \pm 0,036 \text{ s}^{-1}$

$$k = (0,484 \pm 0,036) \text{ s}^{-1}$$

Solution C :



0,77065099	0,01362036
0,04028649	0,09165066
0,99186835	0,06698954
365,928811	3
1,64214167	0,0134628

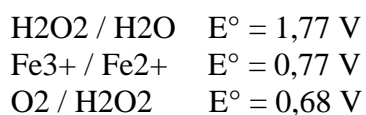
Dans ce cas on a $\Delta k = \pm 0,04 \text{ s}^{-1}$, d'où $k = (0,77 \pm 0,04) \text{ s}^{-1}$

$$k = (0,77 \pm 0,04) \text{ s}^{-1}$$

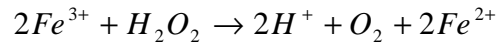
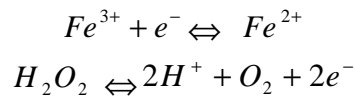
Type de catalyse mise en jeu

Lors de cette manipulation, la catalyse mise en jeu est la catalyse homogène en phase liquide.

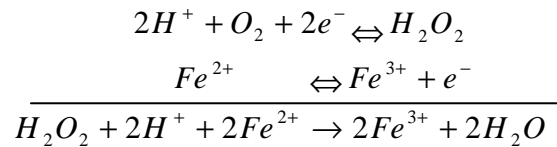
Le rôle catalytique de $FeCl_3$ dans cette réaction de décomposition du peroxyde d'hydrogène résulte en effet de deux réactions d'oxydoréduction. Les couples mis en jeu dans cette réaction sont :



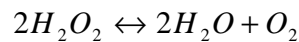
Dans un premier temps les ions Fe^{3+} oxydent H_2O_2 pour former de l'oxygène et des ions Fe^{2+} suivant la réaction :



Dans un deuxième temps, les ions Fe^{2+} sont ensuite oxydés par le peroxyde pour former de l'eau et régénérer le catalyseur suivant la réaction :

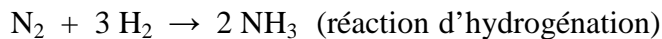


La somme de ses deux réactions nous bien l'équation bilan de la réaction de décomposition :



Exemples de réactions industrielles utilisant des promoteurs.

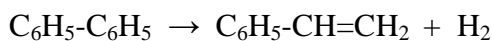
a) Synthèse de l'ammoniac



Ici, le catalyseur utilisé est le fer.

Différents promoteurs sont utilisés : Al_2O_3 , K_2O , MgO

b) Synthèse des styrènes :



Ici le catalyseur est Fe_2O_3 .

Les promoteurs utilisés sont : Cr_2O_3 , K_2CO_3

CONCLUSION

Ce TP nous a permis d'étudier la décomposition d'une espèce chimique, H_2O_2 dans différentes conditions, ce qui nous a conduit à une meilleure compréhension du rôle d'un promoteur en réaction chimique.

Le peroxyde d'hydrogène est un puissant oxydant, sa décomposition libérant de l'oxygène peut alors entretenir des flammes.

Il est donc important d'éviter la décomposition ; donc respecter rigoureusement les conditions de stockage du produit.