

Chapitre 12

Catalyse

RÉVISION ET RÉSUMÉ

Catalyseur Un catalyseur est une substance qui augmente la vitesse d'une réaction chimique. Le catalyseur participe à la réaction, mais ne fait partie ni des réactifs, ni des produits, et donc n'apparaît pas dans l'équation-bilan (on l'indique au dessus de la flèche ou du égal).

Homogène Lorsque le catalyseur et les réactifs sont dans la même *phase* (solide, liquide ou gaz), on parle de catalyse *homogène*.

Hétérogène Lorsque le catalyseur et les réactifs ne sont pas dans la même phase, on parle de catalyse *hétérogène*. Dans ce cas, le catalyseur est souvent un solide, et les réactifs des liquides ou des gaz (exemple : pot catalytique).

Enzyme En biochimie, certaines protéines possèdent une activité catalytique : ces protéines sont appelées enzymes. On parle alors de catalyse *enzymatique*.

Spontanéité Un catalyseur ne peut intervenir que sur des réactions spontanées.

Spécificité Contrairement aux deux facteurs cinétiques température et concentration, qui agissent sur la probabilité de chocs efficaces entre molécules, le catalyseur modifie le mécanisme réactionnel, c'est-à-dire la façon dont la réaction s'effectue (on parle d'un nouveau *chemin de réaction*). Conséquence, un catalyseur est spécifique à une réaction.

Équilibre Un catalyseur ne modifie pas l'état d'équilibre, car il accélère à la fois les réactions directe et inverse. En conséquence, la transformation chi-

mique est simplement plus rapide, l'état final est le même.

Sélectivité Dans l'industrie, le choix d'un catalyseur spécifique permet d'orienter une synthèse vers un produit particulier lorsque plusieurs produits sont susceptibles de se former.

Alcools Lors de l'oxydation *ménagée* d'un alcool primaire, il se forme un aldéhyde puis un acide carboxylique ;

Lors de l'oxydation ménagée d'un alcool secondaire, il se forme une cétone ;

L'oxydation ménagée d'un alcool tertiaire n'est pas possible.

Pour réaliser de telles oxydations, on a recours au dichromate ou au permanganate de potassium, acidifié, dilué, à chaud.

Tests Vous devez connaître la mise en œuvre et le résultat des tests suivants :

- liqueur de Fehling : solution bleue qui forme un précipité rouge brique à chaud avec un aldéhyde ;
- DNPH ou 2,4-dinitrophénylhydrazine : réagit avec les aldéhydes et les cétones pour former un précipité jaune-orangé ;
- Bases de Schiff : réagissent avec les aldéhydes et les cétones pour former une solution rose fushia ;
- Miroir d'argent : solution de nitrate d'argent ammoniacal (réactif de Tollens) qui forme un précipité d'argent métallique avec un aldéhyde ;

MOTS CLÉS

Catalyseur

Homogène

Hétérogène

Enzymatique

Sélectivité

Équilibre

QUESTIONS

Q1 Définition pour chacun des mots clefs.

Q2 N°2 p. 290 **Q3** N°6 p. 290 **Q4** N°8 p. 290

Q5 Au laboratoire, les étiquettes des flacons ont été mélangées, et vous ne savez plus de deux flacons qui est l'aldéhyde, qui la cétone, et qui l'acide carboxylique. Décrire des tests & leurs résultats permettant de

départager les flacons.

Q6 Qu'est-ce qu'un alcool primaire ? Secondaire ? Tertiaire ? Expliquer *qualitativement* pourquoi l'oxydation *ménagée* d'un alcool tertiaire est impossible. Quels produits donnerait l'oxydation *totale* ?

Q7 Essayez d'allumer un sucre avec un briquet : le sucre se transforme en caramel. Mettez un peu de

cendre sur un second sucre, et essayer de l'allumer à l'endroit où vous avez mis la cendre : le sucre brûle

alors avec une flamme bleue. Comment interpréter le rôle de la cendre, ininflammable, dans la réaction de combustion du sucre ?

EXERCICES

N'oubliez pas l'exercice résolu page 289.

Catalyse homogène

12.1 N°11 p. 290 : Essais divers

12.2 Découverte d'une catalyse

L'ion peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$ (aq) est l'oxydant du couple ($S_2O_8^{2-} / SO_4^{2-}$). Il oxyde l'ion iodure en diiode selon une transformation (notée réaction (1)) quasi totale et lente.

En revanche, les transformations mettant en jeu soit l'ion $S_2O_8^{2-}$ (aq) et l'ion Fe^{2+} (aq) (réaction (2)), soit l'ion Fe^{3+} (aq) et l'ion I^- (aq) (réaction (3)) sont des transformations quasi totales et rapides.

- Écrire les demi-équations d'oxydoréduction des couples ($S_2O_8^{2-} / SO_4^{2-}$), (Fe^{3+} / Fe^{2+}) et (I_2 / I^-).
- Écrire les équations des réactions (1), (2) et (3) dont il est question dans l'énoncé.
- Montrer que le bilan de la réaction (1) peut être atteint à partir des réactions (2) et (3).
- Montrer que l'ion Fe^{2+} (aq) catalyse l'oxydation de l'ion iodure par l'ion peroxodisulfate. De quel type de catalyse s'agit-il ?

12.3 Sens d'addition des réactifs

On envisage d'oxyder le propan-1-ol par une solution acide de permanganate de potassium, selon deux protocoles différents A et B.

Dans le protocole A, une solution acide de permanganate de potassium contenant 0,4 mol d'ions MnO_4^- (aq) est ajoutée goutte à goutte à 1,0 mol de propan-1-ol, contenu dans un ballon muni d'une colonne à distiller. Simultanément, on chauffe au moyen d'un chauffe-ballon. Le distillat recueilli correspond à un produit P.

Dans le protocole B, on verse, au moyen d'une ampoule de coulée, 1,0 mol de propan-1-ol à une solution contenant 1,0 mol de permanganate de potassium acidifiée, contenue dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant. L'ensemble est chauffé à reflux. Après traitement, on obtient un produit organique Q.

- Montrer qu'à l'oxydation ménagée du propan-1-ol peuvent être associées deux réactions différentes.

Écrire les équations correspondantes.

- Montrer que chacun des deux modes opératoires présentés conduit préférentiellement à l'un des deux produits d'oxydation possible ; préciser lequel.
- Justifier cette obtention sélective par des considérations cinétiques.

Donnée : la température d'ébullition d'un aldéhyde est inférieure à celle de l'alcool correspondant.

Catalyse hétérogène

12.4 N°14 p. 291 : Estérification

12.5 Sélectivité d'un catalyseur

- Lorsque l'on fait passer des vapeurs d'éthanol sur de l'alumine portée à 400°C, on obtient, après condensation des vapeurs d'eau et d'éthanol n'ayant pas réagi, un gaz qui décolore une solution de brome.
Quel est le gaz formé ? Écrire l'équation de sa formation à partir de l'éthanol.
- Lorsque l'on fait passer des vapeurs d'éthanol sur du cuivre porté à 300°C, on obtient un mélange de gaz dont l'un se condense en un liquide dans un tube refroidi dans l'eau glacée. Le liquide ainsi obtenu fournit un précipité jaune avec la 2,4-dinitrophénylhydrazine et conduit à un miroir d'argent lorsqu'on le traite par le nitrate d'argent ammoniacal.
Quelle est la nature du produit caractérisé par ces deux tests ? L'identifier et donner l'équation de sa formation à partir de l'éthanol.
- Quel est le rôle joué par l'alumine et par le cuivre dans chacune de ces deux expériences ?
- Quelle propriété est mise en évidence par la comparaison de ces deux expériences ?

Catalyse enzymatique

12.6 N°16 p. 291 : À partir de l'éthanol

12.7 N°18 p. 292 : L'alcool et l'organisme

Corrigé 12

Catalyse

QUESTIONS

Q1 Voir Révision & résumé.

Q2 N°2 p. 290 En catalyse hétérogène, les réactifs ne sont pas nécessairement sous l'état gazeux, ils ne sont simplement pas dans la même phase que le catalyseur, qui est souvent un solide.

La surface du catalyseur est primordiale, car lorsque cette surface est élevée, cela multiplie les possibilités de réaction pour les réactifs. C'est la raison pour laquelle les catalyseurs sont souvent sous forme de mousse ou de poudre.

Q3 N°6 p. 290 Catalyse homogène : catalyse des réactions d'estérification & hydrolyse par une solution d'acide chlorhydrique.

Catalyse hétérogène : dismutation de l'eau oxygénée en présence de platine.

Q4 N°8 p. 290 La forme finement divisée pour les catalyseurs permet d'augmenter leur efficacité, en raison de la plus grande surface de contact avec les réactifs. Pour la catalyse de l'eau oxygénée, on peut utiliser une mousse de platine, tel que montré en cours.

Q5 Sur chacun des flacons, il faut effectuer les trois tests suivants :

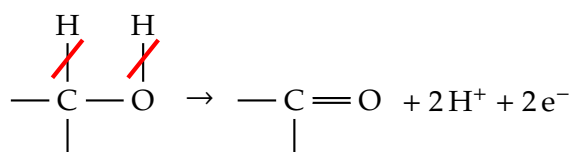
- Test à la liqueur de Fehling ;
- Mesure du pH au papier-pH.

Le premier test est positif uniquement pour l'aldéhyde, le second donne un pH acide uniquement pour l'acide carboxylique. Le flacon donnant des tests négatifs correspond alors à la cétone, ce que l'on peut confirmer par précipitation jaune-orange de la DNPH ou dépôt d'argent métallique par le réactif de Tollens.

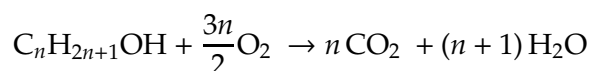
Q6 Le groupe -OH d'un alcool primaire est porté par un carbone (appelé carbone fonctionnel) lui-même lié

à zéro ou à un seul atome de carbone. Pour un alcool secondaire, le carbone fonctionnel est lié à deux atomes de carbones, et trois pour un alcool tertiaire.

Lors d'une oxydation *ménagée* d'un alcool, on peut considérer grossièrement que deux atomes d'hydrogène H partent de la molécule d'alcool : celui du groupe -OH, et celui du carbone fonctionnel portant -OH. La molécule se retrouve donc avec deux H en moins et une double liaison -C=O :



On constate alors que dans le cas d'un alcool tertiaire, le carbone fonctionnel ne porte pas d'hydrogène, mais des carbones. Une telle oxydation n'est pas possible ; en revanche, on peut toujours se mettre à suffisamment haute température et forte concentration pour couper la liaison C-C en trop. Lorsque l'on coupe les liaisons C-C, c'est *grosso modo* ce que l'on appelle une combustion, ou oxydation *totale* :



Retrouvez cette équation de combustion d'un alcool en guise d'exercice.

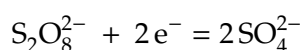
Q7 Tel qu'indiqué dans l'énoncé, la cendre est *in-inflammable* (si la cendre était encore *inflammable*, elle continuerait à brûler dans le foyer de la cheminée !). Son effet est une catalyse de la réaction d'oxydation du sucre.

EXERCICES

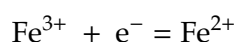
12.1 N°11 p. 290 : Essais divers

12.2 Découverte d'une catalyse

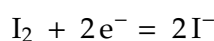
a. Couple ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-} / \text{SO}_4^{2-}$) :



Couple ($\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$) :



Couple (I_2 / I^-) :



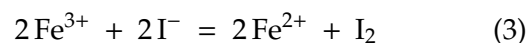
b. Réaction (1) :



Réaction (2) :



Réaction (3) :



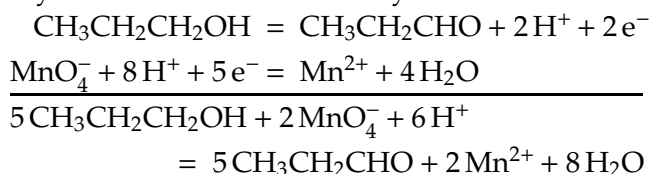
c. En additionnant membre à membre les équations (2) et (3), on obtient exactement l'équation (1).

- d. La réaction (1) est lente, alors que les réactions (2) et (3) sont rapides : il est plus rapide de passer par (2) et (3) plutôt que d'attendre (1). Ce *chemin réactionnel* n'est possible qu'en présence d'ions fer (II) Fe^{2+} , on peut donc dire que cet ion catalyse la réaction. Il s'agit d'une catalyse homogène. Cet exemple illustre bien le mode de fonctionnement d'un catalyseur : il intervient dans la réaction, mais n'apparaît pas dans le bilan final (1).

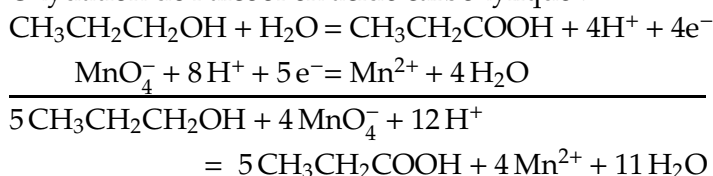
12.3 Sens d'addition des réactifs

- a. L'oxydation ménagée d'un alcool primaire comme le propan-1-ol $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$ peut conduire à deux produits :
- l'aldéhyde $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{O}$;
 - l'acide carboxylique $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$.

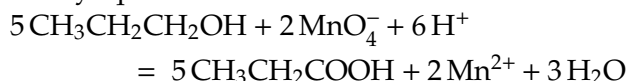
Oxydation de l'alcool en aldéhyde :



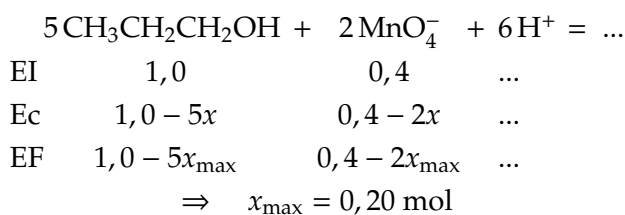
Oxydation de l'alcool en acide carboxylique :



À priori ces deux réactions sont successives ; on peut écrire l'équation du passage de l'aldéhyde à l'acide carboxylique :

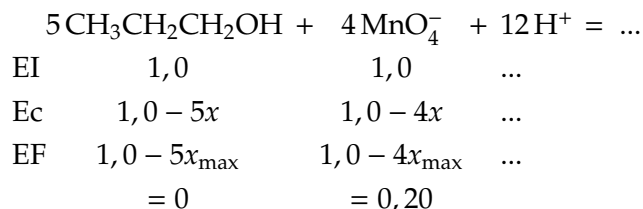


- b. Dans le premier mode opératoire, on est dans les conditions stœchiométriques pour l'oxydation de l'alcool en aldéhyde :



À priori, rien n'interdit que quelques molécules d'aldéhyde formées s'oxydent en acide carboxylique ; cependant, l'énoncé indique que l'aldéhyde est plus volatil que l'alcool, il va donc être distillé au fur et à mesure de sa formation. Il ne peut donc pas être oxydé plus avant, et ce montage permet d'obtenir l'aldéhyde pur. Le produit P est donc le propanal.

Dans le second mode opératoire, on est quasiment dans les proportions stœchiométriques pour l'oxydation de l'alcool en acide carboxylique. Le réactif limitant est l'alcool :



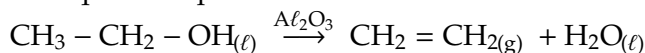
Le reflux des vapeurs d'aldéhyde permet de maintenir ce dernier au contact de l'oxydant MnO_4^- . Rien ne s'oppose à une oxydation de l'alcool jusqu'à l'acide carboxylique. Le produit Q est donc l'acide propanoïque.

- c. L'obtention d'un aldéhyde à partir d'un alcool est sans doute rapide, alors que l'obtention d'un acide carboxylique est plus lente.

12.4 N°14 p. 291 : Estérification

12.5 Sélectivité d'un catalyseur

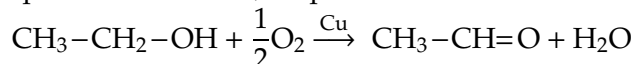
- a. La décoloration de l'eau de Brome est un test caractéristique de la présence d'une double liaison.



Le gaz formé est donc l'éthène (un alcène, nom formé en remplaçant la terminaison *-ane* des alcanes par *-ène*), aussi appelé éthylène, et utilisé pour des soudures à très haute température.

- b. Le produit identifié par le test à la DNPH est un aldéhyde ou une cétone, et celui identifié par le test au réactif de Tollens est un aldéhyde. On est donc en présence... d'un aldéhyde! (applaudissements nourris).

À partir de l'éthanol, on peut former l'éthanal :



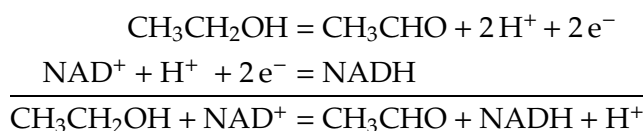
- c. L'alumine et le cuivre sont des catalyseurs pour les réactions de déshydratation et de déshydrogénation de l'éthanol, respectivement.

- d. La sélectivité.

12.6 N°16 p. 291 : À partir de l'éthanol

12.7 N°18 p. 292 : L'alcool et l'organisme

1. Oxydation de l'alcool en acide carboxylique :



2. La catalyse enzymatique, encore plus que toute autre catalyse, est très spécifique. L'enzyme alcool déshydrogénase est la seule et unique enzyme capable de catalyser la déshydrogénation de l'éthanol.

3. Il s'agit d'une catalyse hétérogène, le catalyseur étant le cuivre :

