



Fiche : Sel de Seignette

Table des matières

1	Introduction	1
2	Matériel	1
3	Protocole	1
3.1	Réaction catalysée en phase homogène	1
3.2	Mise en évidence de l'intermédiaire réactionnel	3
4	Autour de la manipulation	3
4.1	Description de la réaction	3
4.2	Calcul du TOF	4
4.3	Analyse des spectres UV	4

1 Introduction

Cette manipulation est un incontournable du montage de chimie. Elle peut être utilisée dans plusieurs montage : **MC1 : Synthèses en chimie moléculaire incluant les manipulations sous gaz inerte (aménagement fonctionnel, construction de squelettes hydrogénocarbonés, ...)**, **MC2 : Activations moléculaires en chimie (catalyse, photochimie, oxydo-réduction, ...)** et **MC6 : Déterminations de grandeurs thermodynamiques et cinétiques** principalement (voir aussi MC9 selon le tritre). C'est une manipulation qui permettra de faire l'étude d'un catalyseur homogène et de caractériser le TON et le TOF ce qui est la seule manip le permettant. On observe aussi l'influence des ligands sur l'espèce en question. On peut également introduire la notion de précatalyseur.

Gestes manipulateurs : Mise en place du système et lancement, suivi du volume, UV, tube à essais, trempe.

L'équation bilan de la réaction est :

2 Matériel

3 Protocole

3.1 Réaction catalysée en phase homogène

Les montages expérimentaux sont montrés : dans le premier, Figure 3 on peut montrer la nature du gaz, et dans le second, Figure 2, calculer le TOF.

— Dans une fiole jaugée de 25 mL dissoudre 1.0g (4.2 mmol) de CoCl_2 dans de l'eau distillée.

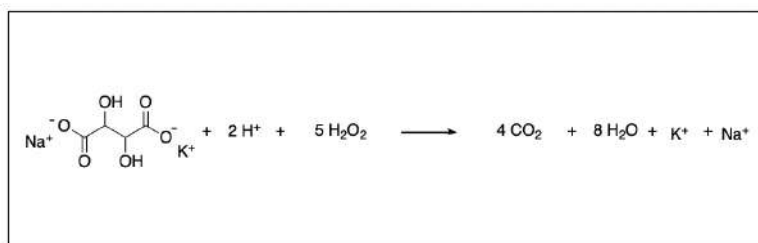


FIGURE 1 – Equation bilan de la réaction

Composé	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	quantité	Remarque
Chlorure de cobalt(II) hexahydrate CoCl ₂ .6H ₂ O	M = 237.93		
Solution de peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée)	34	10 mol.L ⁻¹	
tartrate double de sodium et de potassium tétrahydrate (sel de Seignette), NaKC ₄ H ₄ O ₆ .6H ₂ O	M = 282.23		
eau de chaux			

TABLE 1 – Tableau des réactifs

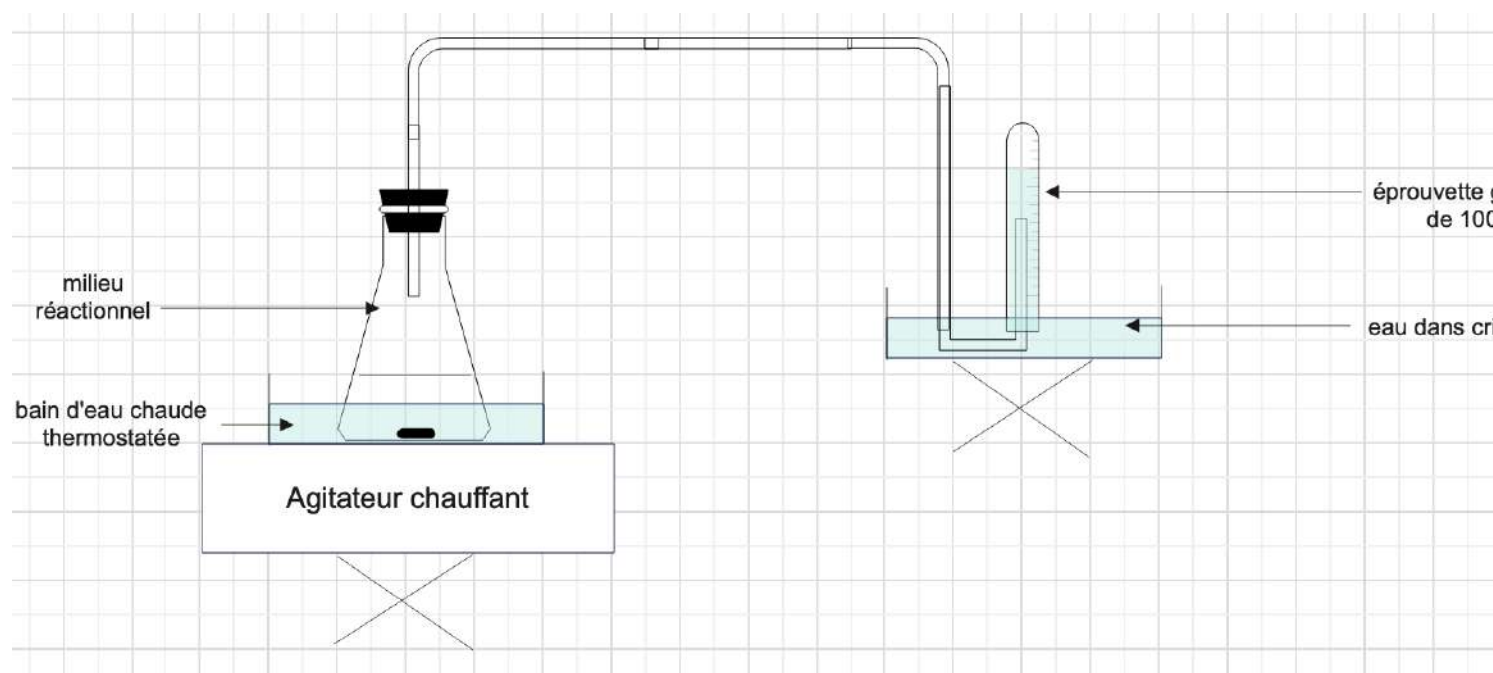


FIGURE 2 – Montage pour réaliser le TOF

- Dans une fiole jaugée de 100 mL, introduire 6.0 g (21 mmol) de tartrate de sodium et de potassium.
- Dans une fiole jaugée de 100 mL, introduire 18 mL (0.18 mol) d'eau oxygénée à 30%.
- Dans un erlenmeyer de 250 mL surmonté d'un bouchon, introduire 50 mL de la solution de tartrate. Chauffer la solution dans le bain d'eau chaude autour de 35° C. Ajouter 20 mL d'eau oxygénée.
- **Il est censé ne rien se passer**
- Ajouter 5 mL de la solution de chlorure de cobalt.
- **Après quelques secondes, la solution brunit légèrement puis vire au vert foncé alors qu'un dégagement gazeux se produit. Quelques minutes plus tard la solution retrouve une coloration rose**
- On montre avec des tubes à essais les différents états

3.2 Mise en évidence de l'intermédiaire réactionnel

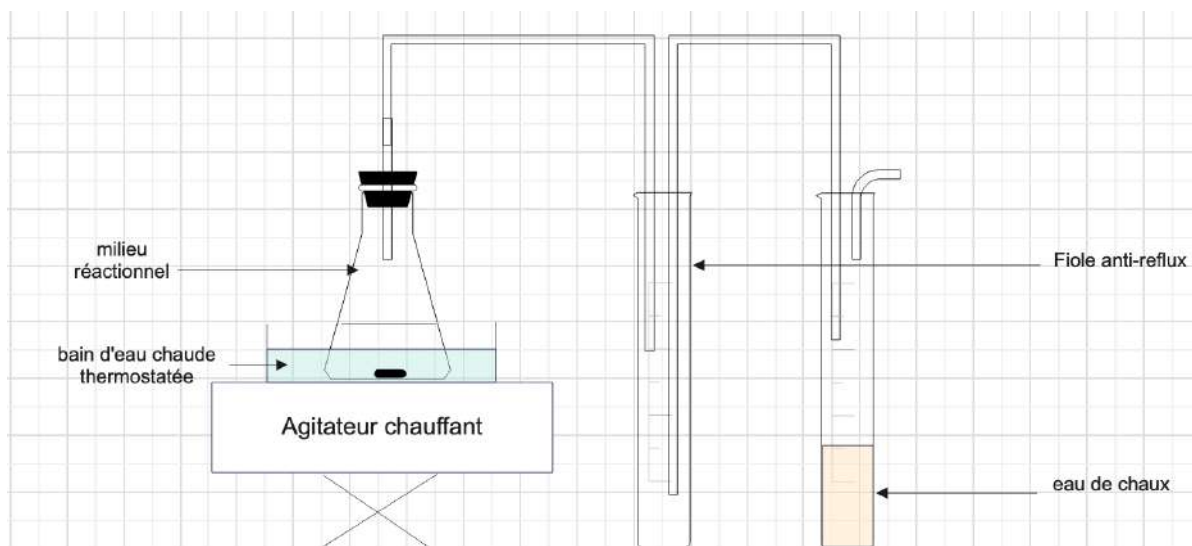


FIGURE 3 – Montage de détermination du gaz et trempe

- Dans un petit cristalliseur, préparer un bain de glace dans lequel on met une cuve de spectrophotomètre.
- Ajouter environ 5 mL de solution d'eau oxygénée.
- **Le dégagement gazeux apparaît de nouveau ainsi que la coloration verte**
- Prélever 5 mL du mélange réactionnel et mettre dans la cuve glacée. On bloque la réaction.
- Faire le spectre UV-Vis

4 Autour de la manipulation

4.1 Description de la réaction

La réaction étudiée ici est l'oxydation des ions tartrate par le peroxyde d'hydrogène. Cette réaction est cinétiquement lente même par chauffage modéré du milieu. La présence d'ion cobalt permet de catalyser la réaction. Une faible quantité de dioxygène se dégage également. Il y a un mécanisme d'oxydoréduction interne qui régénère le complexe heaquaacobalt(II) qui peut recommencer le cycle. Cette espèce est donc le précatalyseur et le vrai catalyseur est le complexe avec le tartrate. On présente un cycle catalytique possible dans la Figure 4

Cette expérience met en évidence l'influence de la nature des ligands sur le potentiel standard du couple Co(III)/Co(II) . Le remplacement de l'eau par le tartate dans la sphère de coordination du cobalt abaisse le potentiel standard de ce couple ce qui permet l'oxydation du cobalt par le peroxyde d'hydrogène.

1. $E^0_{\text{Co(III)/Co(II)}} = 1.92$
2. $E^0_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1.92$

On peut aussi remarquer que le changement du degré d'oxydation du métal change la force de liaison.

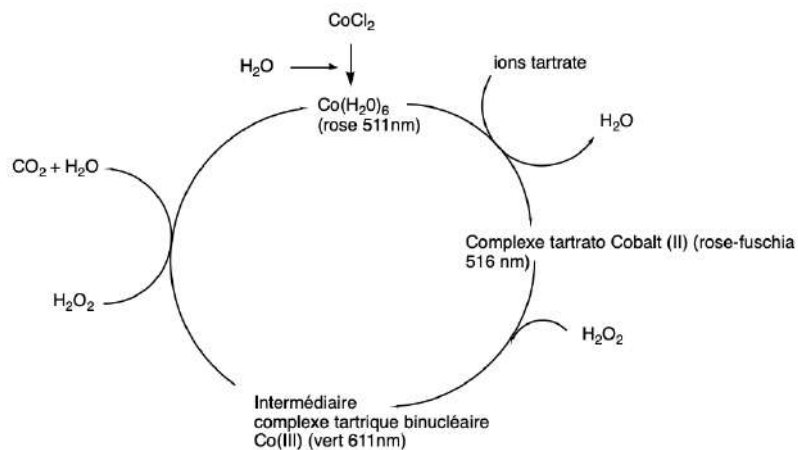


FIGURE 4 – Cycle catalytique Seignette proposé

4.2 Calcul du TOF

On peut calculer à partir de cette manipulation un TON et un TOF. D'abord on va les définir.

TON : *Turn over number* c'est le nombre de cycle fait par unité de catalyseur (masse ou quantité de matière).

TOF : *Turn over frequency* c'est le nombre de cycle fait par unité de temps par un catalyseur.

$$TON = \frac{n_{\text{CO}_2}/4}{n_{\text{cat}}} \quad (1)$$

Avec :

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{V_{\text{CO}_2}}{V_{\text{mol}}} \quad (2)$$

$$TOF = \frac{TON}{\Delta T} \quad (3)$$

La courbe permettant de calculer le TON et TOF a l'allure présentée dans la Figure 5 :

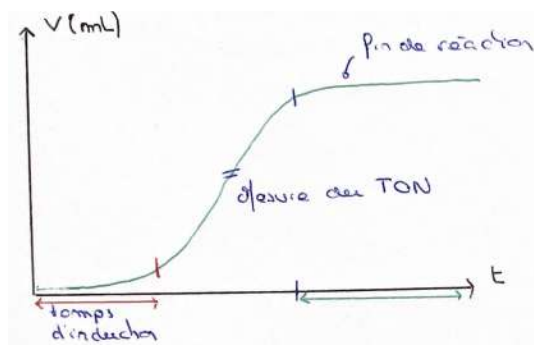


FIGURE 5 – Courbe de tof

4.3 Analyse des spectres UV

Bien être au clair d'un point de vue théorique sur les transitions possibles à l'origine des couleurs. Ne pas oublier : transitions d-d très larges et peu intenses, m-l un peu moins larges et plus intenses et l-l intenses et larges.