

Catalyse

- 1 – Rappel de cinétique et généralités
- 2 – Catalyse homogène
- 3 – Catalyse acido-basique
- 4 – Catalyse enzymatique
- 5 – Catalyse hétérogène

Bernard Aumont
aumont@lisa.ipsl.fr
www.lisa.u-pec.fr/~aumont

1

GENERALITE

Cinétique chimique = étude des vitesses des réactions chimiques (variation de C avec t).

- A quelle vitesse sont consommés les réactifs et formés les produits ?
- Comment varie la vitesse d'une réaction en fonction des conditions (T, P, C ...)?
- Quelles sont les étapes impliquées dans le déroulement d'une réaction ?

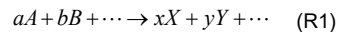
Mécanisme réactionnel = l'enchaînement des réactions (ou des étapes) qui permet de décrire les observations expérimentales. L'élucidation de ces mécanismes réactionnels est l'un des principaux objectifs des études de cinétique chimique. Ce sont ces mécanismes réactionnels qui permettent, le plus souvent, de décrire et de prévoir l'évolution chimique des espèces.

Catalyseur = une substance qui permet d'effectuer la transformation plus rapidement via un mécanisme chimique alternatif.

2

Vitesse de réaction

Soit une réaction quelconque :



- A, B ... : les réactifs,
- X, Y ... : les produits,
- a, b, x, ... : les coefficients stœchiométriques.

La conservation de la masse au cours de la transformation impose (n_i = nombre de mole de l'espèce i) :

$$-\frac{dn_A}{a} = -\frac{dn_B}{b} = \frac{dn_X}{x} = \frac{dn_Y}{y} = d\xi$$

⇒ ξ : avancement de la réaction

Sur un intervalle de temps dt , les taux de variation du nombre de moles de chaque constituant i suivent donc la relation :

$$-\frac{1}{a} \frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dn_B}{dt} = \frac{1}{x} \frac{dn_X}{dt} = \frac{1}{y} \frac{dn_Y}{dt} = \frac{d\xi}{dt}$$

Convention : v_i est le coefficient stœchiométrique du constituant i tel que :

- $v_i < 0$ si le constituant est un réactif
- $v_i > 0$ si le constituant est un produit

On peut ainsi définir le taux de conversion J d'une réaction donnée selon :

$$J = \frac{1}{v_i} \frac{dn_i}{dt} = \frac{d\xi}{dt} \quad (J > 0 \text{ par convention})$$

La vitesse v d'une réaction est définie comme le taux de conversion par unité de volume V :

$$v = \frac{J}{V} = \frac{1}{V} \left(\frac{1}{v_i} \frac{dn_i}{dt} \right)$$

Si V ne varie pas avec t , la vitesse de la réaction peut également être définie comme :

$$v = \frac{1}{v_i} \frac{d[i]}{dt}$$

où $[i]$ est la concentration molaire du constituant i à l'instant t .

3

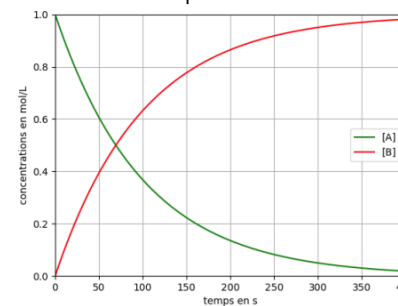
Vitesse de réaction

Soit la réaction : $A \rightarrow B$

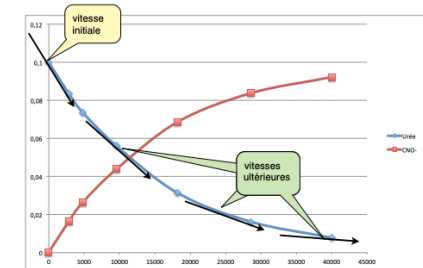
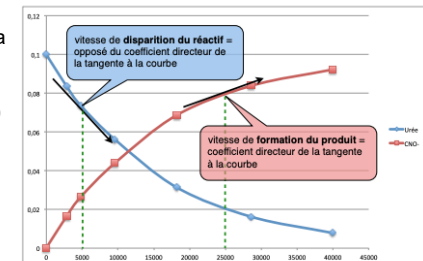
Par définition, la vitesse de la réaction est :

$$v = \frac{1}{v_i} \frac{d[i]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = +\frac{d[B]}{dt}$$

La représentation la plus fréquente, celle qui correspond à la vitesse mesurée dans un réacteur à volume constant, montre la variation de la concentration d'un réactif ou d'un produit en fonction du temps :



Au temps t , l'expression de la vitesse est alors la pente de la courbe $[i] = f(t)$ (à pondérer du coefficient v_i le cas échéant):



Constante cinétique - ordre d'une réaction

Loi de vitesse = la relation qui donne la vitesse d'une réaction en fonction de la concentration des espèces du milieu.

De façon générale, la loi de vitesse peut être une relation quelconque et seule l'expérience permet d'en déterminer la forme.

Toutefois, pour de nombreuses réactions, l'observation expérimentale montre que la vitesse de la réaction est une fonction monôme des concentrations :

$$v = k[A]^n[B]^m \quad (2)$$

où n et m sont le plus souvent des nombres entiers ou des fractions de nombres entiers inférieurs à 3 (0, 1/2, 1, 3/2, -1, ...).

Constante cinétique k = la constante de proportionnalité, spécifique à la transformation considérée. Elle ne dépend ni du temps, ni de la concentration mais seulement de la température : $k = f(T)$.

Ordres partiels & ordre global : Les nombres $n, m \dots$ sont dénommés les **ordres partiels** de la réaction respectivement par rapport aux composés $A, B \dots$. La détermination des ordres partiels repose sur l'observation expérimentale et il n'existe *a priori* pas de relation directe entre la stœchiométrie de la réaction et les ordres partiels. L'**ordre global** de la réaction est défini comme la somme des ordres partiels.

Exemple - l'observation expérimentale montre que la vitesse de la réaction : $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$ dépend de la concentration des espèces selon :

$$v = k[\text{O}_3]^1[\text{NO}]^1$$

La réaction est donc d'ordre 1 par rapport à NO et O_3 . La réaction est ainsi d'ordre global 2.

La combinaison des équations (1) et (2) permet d'exprimer la variation avec le temps des concentrations de chaque espèce par une équation différentielle. Par exemple, pour la réaction précédente:

$$v = -\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = -\frac{d[\text{NO}]}{dt} = \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k[\text{O}_3]^1[\text{NO}]^1$$

Par définition Par observation

L'intégration de la loi de vitesse permet de décrire l'évolution temporelle des concentrations

Influence de la température sur la vitesse des réactions

La vitesse d'une réaction dépend très généralement de la température T . L'expérience montre que pour de nombreuses réactions, la variation de la constante cinétique k avec T peut être ajustée par une relation du type (**relation d'Arrhenius**, 1889) :

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

où A et E_a sont des paramètres caractéristiques de la réaction (R est la constante des gaz parfaits). E_a a la dimension d'une énergie et est appelée l'**énergie d'activation d'Arrhenius**. A a la dimension de k (temps⁻¹ pour les réactions d'ordre 1, concentration⁻¹.temps⁻¹ pour les réactions d'ordre 2 ...) et est appelé le **facteur pré-exponentiel d'Arrhenius** (ou facteur de fréquence).

Deux théories ont été avancées pour interpréter la loi d'Arrhenius: la théorie des collisions et la théorie du complexe activé.

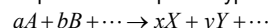
Remarque : Dans l'équation d'Arrhenius, A et E_a sont définis comme des constantes empiriques indépendantes de T . Les approches théoriques aboutissent, elles, à une expression similaire à l'expression d'Arrhenius, mais avec A (et E_a) fonction de T . Lorsque $E_a \gg RT$ (ce qui est généralement le cas), l'approximation $A = \text{constante}$ est une approximation satisfaisante (la variation du terme exponentiel est grande devant la variation de A avec T). Néanmoins, lorsque la réaction est étudiée sur une plage de températures importante (ou lorsque E_a est faible), la dépendance de A avec T doit être prise en compte. On utilise alors généralement la forme :

$$k = B \times T^n \times \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

où B, n et E_a sont des constantes indépendantes de T .

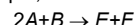
Mécanisme chimique – mécanisme réactionnel

Une équation chimique du type :

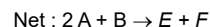
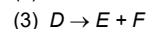
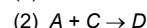
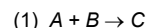


est une "**équation de bilan**" qui ne donne qu'une information sur les proportions relatives des espèces produites ou consommées par la transformation chimique. Cette écriture a une signification macroscopique : l'équation ne donne pas d'information sur les processus chimiques impliqués à l'échelle moléculaire dans la transformation des réactifs en produits. En particulier, la chronologie des différentes étapes de formation/rupture des liaisons chimiques ne peut être directement déduite de l'équation chimique. Il importe de documenter cette chronologie afin de faire le lien entre la stœchiométrie et la vitesse de la transformation chimique considérée.

Par exemple, la transformation :



peut éventuellement résulter de 3 réactions consécutives :



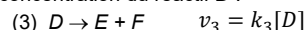
Les composés C et D sont des **intermédiaires de réactions** ; ils sont successivement produits et consommés de sorte que leur bilan est nul. La production/consommation de ces intermédiaires est indispensable à la transformation des réactifs ($2A+B$) en produits ($E+F$). La vitesse de la réaction globale $2A+B \rightarrow E+F$ dépend naturellement de la vitesse de chacune des réactions (1), (2) et (3). Le jeu des réactions (1) à (3) est appelé le **mécanisme réactionnel** de la transformation globale $2A+B \rightarrow E+F$.

Réactions élémentaires

Chacune des réactions constituant le mécanisme réactionnel décrit un "événement" moléculaire unique, comme la rupture d'une liaison chimique ou encore la collision entre deux molécules. Elles sont appelées «réactions élémentaires». Elles représentent des processus intervenant entre espèces individuelles donc à l'échelle moléculaire. Par définition, les réactions élémentaires ne peuvent être décomposées en étapes plus simples. Le nombre de réactifs participant à une étape élémentaire définit la molécularité de la réaction.

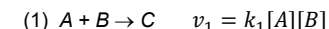
Réaction unimoléculaire :

La réaction (3) du mécanisme réactionnel ci-dessus est une réaction unimoléculaire. Cette réaction se déroulant en une étape, sa vitesse doit nécessairement être directement proportionnelle à la concentration du réactif D :



Réaction bi moléculaire :

Les réactions (1) et (2) du mécanisme réactionnel sont bi-moléculaires. Elles impliquent la collision entre deux réactifs. Le nombre de collisions par unité de temps est proportionnel au produit des concentrations de chaque réactif. La vitesse d'une réaction bi moléculaire est donc proportionnelle au produit des concentrations de chaque réactif :



Réaction tri moléculaire :

Les réactions tri moléculaires sont rares car la probabilité d'une collision simultanée de trois molécules est faible. Il n'existe pas de réaction élémentaire connue de molécularité supérieure à trois.

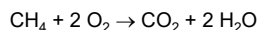
Remarques :

- La transformation globale $2A+B \rightarrow E+F$ ne doit pas être assimilée à une réaction trimoléculaire. Cette réaction n'est en effet pas élémentaire et le concept de molécularité perd tout son sens.

- Lorsqu'une réaction est élémentaire, il existe évidemment un lien direct entre les coefficients stœchiométriques et les ordres partiels de la réaction (le nombre d'événements par unité de temps est proportionnel au produit des concentrations des réactifs).

Mécanisme complexe

Lorsque les transformations chimiques impliquent de nombreuses réactions élémentaires, il n'existe généralement pas de relation simple pour décrire l'évolution des concentrations dans le temps. C'est par exemple le cas du méthane qui est oxydé selon une équation de bilan global :



Cette transformation chimique ne peut clairement pas être un processus élémentaire :

- (1) les réactions trimoléculaires sont rares,
 - (2) elle suppose la rupture des quatre liaisons C-H de CH_4 et des liaisons de l'oxygène moléculaire O_2 pour former les 2 liaisons de CO_2 et les quatre liaisons O-H ($2 \text{H}_2\text{O}$), ce qui n'est guère réaliste en une seule collision.
- L'oxydation du méthane implique en fait plusieurs dizaines de réactions élémentaires et d'intermédiaires réactionnels.

Décrire (et prédire) l'évolution de la concentration du méthane (dans l'atmosphère ou dans une chambre de combustion de moteur) impose de décrire l'évolution temporelle des différents intermédiaires de réactions. Pour ces systèmes chimiques complexes, il est en pratique nécessaire de :

- connaître l'ensemble des réactions élémentaires (et des constantes associées);
- écrire, à partir de ces réactions élémentaires, le système d'équations différentielles associées à la transformation de chaque espèce impliquée dans le mécanisme;
- intégrer le système couplé d'équations différentielles. Cependant, dès lors que le mécanisme excède quelques réactions, le système d'équations ne possède pas de solution analytique et l'intégration doit être effectuée numériquement.

9

Approximation de l'état quasi-stationnaire :

Les transformations chimiques impliquant plusieurs réactions élémentaires font généralement intervenir des intermédiaires de réaction. Ces intermédiaires sont fréquemment des espèces très réactives : ils ne s'accumulent donc pas significativement dans le milieu réactionnel. Leur concentration reste donc négligeable devant celle des réactifs initiaux et des produits terminaux. Ces intermédiaires très réactifs atteignent rapidement un état d'équilibre dynamique : leur vitesse de consommation tend vers leur vitesse de production. On dit alors que l'espèce est à l'état quasi-stationnaire. Mathématiquement, appliquer l'approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS) à une espèce revient donc à annuler la dérivée temporelle de sa concentration: $dC/dt \approx 0$.

Démarche pratique :

1. Initialiser le calcul en supposant la vitesse de la transformation égale à la vitesse de la réaction élémentaire conduisant aux produits.
2. Éliminer de l'expression de vitesse ainsi obtenue la concentration des intermédiaires $[I]$. Pour ce faire, appliquer $d[I]/dt = 0$ afin d'obtenir une expression pour $[I]$.
3. Répéter la deuxième étape jusqu'à l'élimination de la concentration de tous les intermédiaires dans l'expression de la vitesse.

Exemple :

on suppose que C et D sont des intermédiaires très réactifs de la transformation $2\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{E} + \text{F}$.

La vitesse de la réaction s'écrit (point 1) :

$$v = \frac{d[E]}{dt} = \frac{d[F]}{dt} = v_3 = k_3[D]$$

L'expression de la vitesse de la réaction fait intervenir la concentration de l'intermédiaire D. L'AEQS sur D conduit à (point 2) :

$$\frac{d[D]}{dt} = 0 = k_2[A][C] - k_3[D] \quad \text{d'où} \quad v = k_2[A][C]$$

L'expression de v ainsi obtenue dépend de $[C]$. En appliquant de nouveau l'AEQS sur C (intermédiaire, point 3), on obtient :

$$\frac{d[C]}{dt} = 0 = k_1[A][B] - k_2[A][C] \quad \text{d'où} \quad v = k_1[A][B]$$

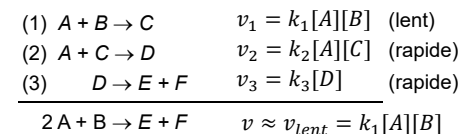
L'équation de vitesse obtenue pour la transformation globale $2\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{E} + \text{F}$ est donc $v = k_1[A][B]$. On note que cette équation est en accord avec l'expression de la vitesse obtenue précédemment en supposant que la réaction (1) est l'étape cinétiquement déterminante de la transformation. Ceci résulte de ce que l'élimination progressive de toutes les espèces très réactives aboutit ici nécessairement à l'expression de l'étape lente.

Etape cinétiquement déterminante. Etat quasi-stationnaire

La mesure expérimentale de la vitesse d'une transformation chimique fournit une information sur le mécanisme de cette transformation. La loi de vitesse observée doit en effet être en adéquation avec le mécanisme postulé. Néanmoins, même pour des mécanismes « simples » (quelques réactions élémentaires), déduire de façon exacte le lien entre la loi de vitesse observée pour la réaction globale et le jeu d'équations différentielles associées au mécanisme chimique n'est généralement pas possible. Deux approximations sont alors couramment introduites : l'hypothèse d'une étape cinétiquement déterminante et l'approximation de l'état quasi-stationnaire.

Etape cinétiquement déterminante :

Toutes les réactions d'un mécanisme donné n'ont pas la même vitesse. Il est fréquent qu'une réaction soit particulièrement lente en regard des autres réactions du mécanisme. Cette réaction est alors qualifiée d'étape (ou de réaction) cinétiquement déterminante. Elle contrôle la vitesse de la transformation globale: $v \approx v_{lente}$. Par exemple, en supposant que la réaction (1) est l'étape cinétiquement déterminante de la transformation $2\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{E} + \text{F}$, on obtient pour ce mécanisme :



Dans ce cas, le mécanisme proposé se trouve validé si l'observation expérimentale montre que la transformation $2\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{E} + \text{F}$ est effectivement d'ordre 1 par rapport à A et par rapport à B.

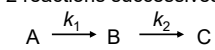
10

Remarque :

Appliquer l'AEQS à une espèce est souvent source de confusion, car cette approximation laisse supposer que sa concentration n'évolue pas dans le temps ($dC/dt = 0$). En fait, on montre qu'après une courte période d'induction, la dynamique des espèces très réactives est "portée" par la dynamique des espèces "lentes". Par exemple, l'AEQS appliquée à l'espèce C dans le mécanisme proposé ci-dessus conduit à $[C] = (k_1/k_2)[B]$. La dynamique de l'intermédiaire C suit donc la dynamique "lente" du réactif B. En d'autres termes, $[C]$ s'ajuste instantanément à toute modification de $[B]$.

Exercice / exemple

On souhaite évaluer l'erreur induite par l'AEQS. On considère le mécanisme suivant, constitué des 2 réactions successives:



Au temps $t=0$, les concentrations initiales sont $[A]_0 = 1$ et $[B]_0 = [C]_0 = 0$ (u.a).

1. Donner le système d'équations différentielles régissant l'évolution des concentrations. Ce système a pour solution les équations algébriques suivantes :

$$\begin{cases} [A]_t = [A]_0 e^{-k_1 t} \\ [B]_t = \frac{k_1 [A]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \\ [C]_t = [A]_0 - [A]_t - [B]_t \end{cases}$$

2. Tracer les profils de concentration de A, B et C en prenant : (a) $k_1 = 1$, $k_2 = 2$, (b) $k_1 = 1$, $k_2 = 50$ (unité arbitraire).
3. On applique l'AEQS à B. Donner le système d'équations régissant l'évolution des concentrations sous cette approximation. Tracer les profils de concentration de B et C ainsi calculés pour les cas ci-dessus ?
4. Quelle conclusion tirez-vous de ce calcul concernant la validité de l'AEQS

Interprétation qualitative de la vitesse d'une réaction élémentaire

Soit une réaction chimique bimoléculaire $A+B \rightarrow C+D$. Cette réaction ne peut se dérouler que si les deux réactifs A et B entrent en collision. La vitesse v d'une telle réaction doit donc être proportionnelle au nombre Z_{AB} de collisions par unité de temps entre les espèces A et B (la fréquence des collisions) :

$$v = \phi \times Z_{AB}$$

où le terme de proportionnalité ϕ est un facteur d'efficacité de la collision. La vitesse de réaction ne pouvant être plus grande que la fréquence des collisions, Z_{AB} fixe une limite haute aux vitesses possibles de sorte que : $0 < \phi < 1$.

La fréquence des collisions Z_{AB} est proportionnelle au produit $[A] \times [B]$. La vitesse d'une réaction élémentaire bimoléculaire est donc nécessairement d'ordre 1 par rapport aux réactifs :

$$v \propto [A][B] = k[A][B]$$

Pour des transformations en phase gazeuse, Z_{AB} peut être évalué à l'aide de la théorie cinétique des gaz.

$$Z_{AB} = \underbrace{\pi(r_A + r_B)^2}_{\text{tailles (section de collision)}} \times \underbrace{\left[\frac{8RT}{\pi} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \right]^{1/2}}_{\text{Vitesse moyenne relative de déplacement de A par rapport à B [m.s}^{-1}\text{]}} \times \underbrace{[A][B]}_{\text{Concentration}^2 \text{ [nombre de molécule.m}^{-3}\text{]}^2}$$

Nombre de collision entre A et B par m^3 et par seconde

L'identification des termes de l'équation permet d'estimer la constante cinétique maximale ($\phi = 1$) d'une réaction bimoléculaire en phase gazeuse :

$$k_{max} = \pi(r_A + r_B)^2 \times \left[\frac{8RT}{\pi} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \right]^{1/2}$$

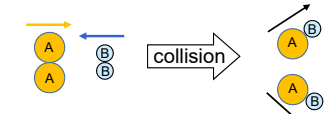
L'expérience montre en fait que la plupart des réactions ont des constantes cinétiques considérablement plus faibles que k_{max} (donc $\phi \ll 1$). Toutes les collisions ne conduisent donc pas nécessairement à la formation de produits.

Le facteur d'efficacité de la collision ϕ

1. Les réactifs doivent être orientés dans l'espace dans une configuration permettant effectivement la création des liaisons. La vitesse de la réaction est donc proportionnelle à la probabilité P ($0 < P < 1$) que la collision ait lieu avec une orientation "correcte" des réactifs (**facteur stérique**).

Exemple: $A_2 + B_2 \rightarrow 2 AB$

Approche favorable – collision efficace



Approche défavorable – collision inefficace



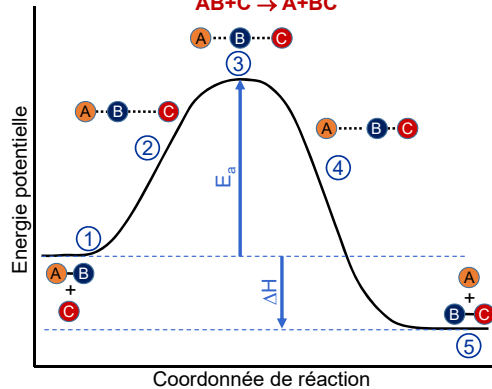
2. Les réactifs doivent entrer en collision avec une quantité d'énergie cinétique excédant une énergie seuil. Cette énergie est liée à l'énergie nécessaire pour briser les liaisons des espèces réactives. Elle correspond à l'énergie d'activation E_a nécessaire à l'amorce de la réaction chimique.

La fraction f des collisions d'énergie supérieure à E_a est donnée par (cf. théorie cinétique des gaz) : $f = e^{-\frac{E_a}{RT}}$

=> Le facteur ϕ inclut donc les effets "énergétiques" et "stériques" des collisions : $\phi = P \times f$

14

Schématisation de la variation de l'énergie potentielle au cours d'une réaction bimoléculaire $AB+C \rightarrow A+BC$



1. Les molécules AB et C sont éloignées l'une de l'autre. Leurs interactions sont faibles et l'énergie potentielle dépend peu de leur position respective.
2. AB et C sont suffisamment proches pour que les nuages électroniques de AB et C se recouvrent notablement. Les forces de répulsion entrent en jeu : l'énergie cinétique des molécules entrant en collision est progressivement convertie en énergie potentielle. Si l'énergie cinétique n'est pas suffisante, AB et C se repoussent et la collision ne conduit pas à une réaction. Si la collision est suffisamment énergétique, une "liaison chimique" se forme progressivement, à mesure que C approche B. A l'inverse, la liaison entre A et B se "fragilise" et A tend à s'écarter de B.
3. Dans cette évolution progressive des réactifs vers les produits, "ABC" passe par un état d'énergie potentielle élevée qui ne ressemble plus véritablement aux réactifs (AB+C) ni aux produits (A+BC). Cet état est appelé l'état de transition de la réaction. L'énergie nécessaire pour atteindre l'état de transition à partir des réactifs correspond à l'énergie d'activation E_a de la réaction.

4. Les forces de répulsion écartent A de BC. L'énergie potentielle est reconverte en énergie cinétique.
5. Les molécules A et BC sont éloignées l'une de l'autre et leurs interactions sont faibles.

Remarque 1 : la différence d'énergie potentielle entre les réactifs et les produits correspond à l'énergie libérée ou consommée par la réaction, généralement sous forme de chaleur ($\Delta H = Q_p$).

Remarque 2: La réaction est réversible, la collision $A+BC$ pouvant restituer $AB+C$. Pour une réaction exothermique dans le sens direct (schématisé ici, $\Delta H < 0$), la barrière de potentielle E_a' à franchir dans le sens inverse (endothermique) est nécessairement supérieure ($E_a' = E_a + \Delta H$).

Interprétation qualitative de la vitesse d'une réaction élémentaire

En combinant les expressions précédentes, on obtient finalement l'expression de la constante cinétique k :

$$k = P \times \pi(r_A + r_B)^2 \times \left[\frac{8RT}{\pi} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \right]^{1/2} \times e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (\text{Théorie des collisions})$$

$$k = A \times e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (\text{Loi d'Arrhénius})$$

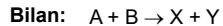
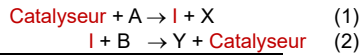
Cette expression, établie sur des hypothèses à la base très simples, permet de montrer l'origine du terme $\exp(-E_a/RT)$ de l'expression empirique d'Arrhenius. Par identification des termes, elle montre également une dépendance du terme pré-exponentiel à la température.

Pour l'étude de nombreuses réactions, une description plus complète doit cependant être considérée (par exemple à l'aide de la théorie du complexe activé). L'approche présentée ici est plus qualitative que véritablement quantitative. Son intérêt principal réside dans l'interprétation des constantes cinétiques k .

16

Catalyse - Principes généraux

De nombreuses transformations chimiques sont lentes, car elles impliquent le franchissement de barrières d'activation élevées (E_a). Un **catalyseur** est une substance qui permet d'effectuer la transformation plus rapidement via un mécanisme chimique alternatif. Le catalyseur est régénéré en fin de transformation : il ne participe donc pas au bilan de la transformation globale. Dans le cas le plus simple, le mécanisme associé à une réaction catalysée du type $A+B \rightarrow X+Y$ est :



Le catalyseur est consommé par l'un des réactifs pour former un intermédiaire I. La réaction de I avec le second réactif régénère le catalyseur. Le cycle (1)+(2) est appelé "cycle catalytique".

=> le catalyseur n'apparaît pas dans le bilan stœchiométrique : il doit rester inchangé à la fin de la réaction

Il suffit en principe de mettre en œuvre une petite quantité de catalyseur pour transformer une quantité "illimitée" de matière. En pratique, il existe le plus souvent une perte d'activité (décomposition, changement d'état physique...)

L'abaissement de la barrière d'activation est le principe fondamental de la catalyse homogène, hétérogène et enzymatique.

Par exemple, la réaction $2 \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ présente une énergie d'activation de :

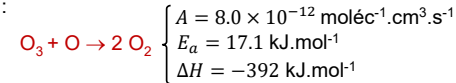
- 17 kcal/mol lorsque non catalysé,
- 10 kcal/mol lorsque catalysé par Fe^{2+} ,
- 12 kcal/mol lorsque catalysé par des particules de Pt,
- 2 kcal/mol lorsque catalysé par une enzyme.

En supposant que le facteur A varie peu, diminuer E_a de 17 à 2 kcal/mol augmente k d'un facteur 10^{11} .

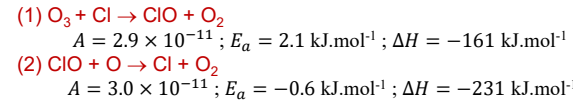
17

Exemple - Destruction catalytique de l'ozone

Le puits majoritaire d'ozone dans la stratosphère est lié à la réaction :

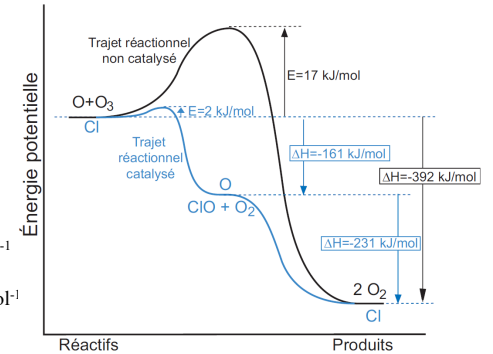


Cette réaction est lente, du fait de son énergie d'activation relativement élevée. Différentes espèces présentes dans la stratosphère peuvent catalyser cette transformation, notamment le chlore.



Les réactions du cycle catalytique ((1)+(2)) présentent toutes une énergie d'activation faible ($E_a < 2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). La présence du couple d'espèces $\text{Cl} + \text{ClO}$ augmente la vitesse de la transformation $\text{O}_3 + \text{O} \rightarrow 2 \text{O}_2$ en offrant un trajet réactionnel de plus basse énergie d'activation.

La notion de « famille chimique » est couramment utilisée pour désigner l'ensemble des espèces participant à un cycle catalytique donné. Pour l'exemple précédent, la réaction est dite catalysée par les ClO_x (ici Cl et ClO).



Représentation qualitative de la variation d'énergie potentielle associée à la transformation $\text{O} + \text{O}_3 \rightarrow 2 \text{O}_2$ sans catalyseur, d'une part, et catalysée par le couple $\text{Cl} + \text{ClO}$, d'autre part.

18

Catalyse - Principes généraux

La constante d'équilibre K d'une transformation est déterminée par ΔG° (selon $\Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ$). Elle est donc indépendante du mécanisme de la réaction. Un catalyseur ne peut donc pas modifier la constante d'équilibre d'une réaction et on ne peut catalyser qu'une réaction thermodynamiquement "possible".

Soit la transformation directe :



et la transformation inverse :



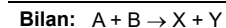
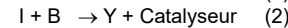
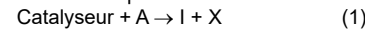
A l'équilibre thermodynamique, $v_1 = v_{-1}$ soit :

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[\text{X}][\text{Y}]}{[\text{A}][\text{B}]} \equiv K$$

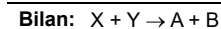
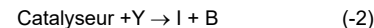
Lorsque la présence d'un catalyseur augmente la vitesse de la transformation directe, ce même catalyseur doit donc également augmenter (catalyser) la vitesse de la transformation inverse.

=> Un catalyseur d'une transformation doit également catalyser sa transformation inverse

Le mécanisme précédent :



peut ainsi être " inversé " selon :



Exemple :

L'hydrolyse des esters est catalysée par H_3O^+ . L'estérification des alcools (réaction inverse) doit donc également être catalysée par H_3O^+ .

19

Catalyse - Principes généraux

Suivant les cas, les catalyseurs sont des gaz, des liquides, des solides ou même de la matière organique (microorganismes, ferments, virus,...). La transformation catalysée peut être catégorisée selon :

- **la solubilité du catalyseur dans le milieu réactionnel** : Lorsque le catalyseur est soluble dans la même phase que les réactifs et les produits (par exemple, la phase gazeuse ou la phase aqueuse), la catalyse est qualifiée d'homogène. Lorsque le catalyseur et les réactifs ne sont pas dans la même phase, la catalyse est qualifiée d'hétérogène. La réaction catalysée a alors lieu à l'interface de deux phases. Le plus souvent, le catalyseur intervient en tant que solide. Dans ce cas, la réaction se fait à l'interface gaz/solide ou liquide/solide.
- **le mécanisme réactionnel mis en jeu** : Catalyse acido-basique, Catalyse d'oxydoréduction, Catalyse de coordination.
- **la composition du catalyseur** : Catalyse enzymatique, Catalyse métallique, Catalyse organométallique.

Les réactions catalytiques jouent un rôle déterminant dans les processus :

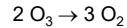
- biologiques : respiration, transport et assimilation des aliments, photosynthèse des plantes, cycle cellulaire ...
- industriels notamment pour :
 - + la fabrication des produits chimiques usuels : engrais, colles, plastiques, peintures ...
 - + Le raffinage du pétrole brut : production de gaz, essences, gasoils, combustibles, cires, ...
- environnementaux : élimination ou transformation de déchets toxiques
- ...

20

Catalyse - Principes généraux

Exercice / exemple

Le bilan de la décomposition de l'ozone est :



Cette décomposition peut-être catalysée par N_2O_5 selon le mécanisme suivant:

- (1) $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{NO}_2$ $v_1 = k_1[\text{N}_2\text{O}_5]$
- (2) $\text{NO}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5$ $v_2 = k_2[\text{NO}_3][\text{NO}_2]$
- (3) $\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$ $v_3 = k_3[\text{NO}_2][\text{O}_3]$
- (4) $2 \text{NO}_3 \rightarrow 2 \text{NO}_2 + \text{O}_2$ $v_4 = k_4[\text{NO}_3]^2$

1. Montrer que le bilan des réactions 2x(3) + (4) est identique à la transformation de décomposition de l'ozone.

2. Donner la loi de vitesse de la réaction catalysée en fonction de $[\text{O}_3]$ et $[\text{N}_2\text{O}_5]$

Réponse: $v_4 = k_{app}[\text{O}_3]^{2/3}[\text{N}_2\text{O}_5]^{2/3}$

21

Catalyse acido-basique

De nombreuses transformations en solution sont catalysées par des acides et/ou des bases. Soit par exemple la transformation de bilan $\text{A} \rightarrow \text{P}$ résultant de 3 réactions distinctes :

- (a) $\text{A} \rightarrow \text{P}$ $v_0 = k_0[\text{A}]$
- (b) $\text{A} + \text{H}^+ \rightarrow \text{P} + \text{H}^+$ $v_{H^+} = k_{H^+}[\text{A}][\text{H}^+]$
- (c) $\text{A} + \text{HO}^- \rightarrow \text{P} + \text{HO}^-$ $v_{\text{OH}^-} = k_{\text{OH}^-}[\text{A}][\text{HO}^-]$

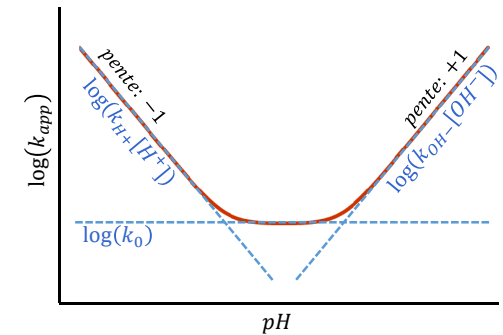
La transformation selon (b) et (c) représente ainsi une catalyse acide (par H_3O^+) et basique (HO^-)

La vitesse de la transformation de A en P est :

$$\begin{aligned} v &= v_0 + v_{H^+} + v_{\text{OH}^-} \\ &= k_0[\text{A}] + k_{H^+}[\text{A}][\text{H}^+] + k_{\text{OH}^-}[\text{A}][\text{HO}^-] \\ &= \underbrace{(k_0 + k_{H^+}[\text{H}^+] + k_{\text{OH}^-}[\text{HO}^-])}_{k_{app}}[\text{A}] \end{aligned}$$

$$v = k_{app}[\text{A}] \text{ avec } k_{app} = f(\text{pH})$$

Schématisation de la constante cinétique apparente k_{app} d'une transformation catalysée par H_3O^+ et HO^-



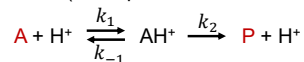
22

Catalyse acido-basique

Lors de la catalyse acide (resp. basique), la réaction de H^+ (resp. OH^-) sur le réactif est le plus souvent réversible. La transformation catalysée peut ainsi être schématisée selon :

- (1) $\text{A} + \text{H}^+ \rightarrow \text{AH}^+$ $v_1 = k_1[\text{A}][\text{H}^+]$
- (-1) $\text{AH}^+ \rightarrow \text{A} + \text{H}^+$ $v_{-1} = k_{-1}[\text{AH}^+]$
- (2) $\text{AH}^+ \rightarrow \text{P} + \text{H}^+$ $v_2 = k_2[\text{AH}^+]$

Dans ce mécanisme, la réaction 2 est l'étape lente (cinétiquement déterminante):



La vitesse apparente $v_{A \rightarrow P}$ de la transformation $\text{A} \rightarrow \text{P}$ est celle de la réaction 2 (formation du produit P) soit :

$$v_{A \rightarrow P} = \frac{d[\text{P}]}{dt} = v_2 = k_2[\text{AH}^+]$$

AH^+ est un intermédiaire de la transformation catalysée. $[\text{AH}^+]$ peut-être approximée en supposant l'espèce à l'état quasi stationnaire:

$$\frac{d[\text{AH}^+]}{dt} = v_1 - v_{-1} - v_2 \approx 0 \text{ soit : } [\text{AH}^+] = \frac{k_1[\text{A}][\text{H}^+]}{k_{-1} + k_2}$$

Après substitution dans l'expression de vitesse:

$$\begin{aligned} v_{A \rightarrow P} &= \frac{k_2 k_1}{k_{-1} + k_2} [\text{A}][\text{H}^+] \\ v_{A \rightarrow P} &= \frac{k_2}{k_{H^+}} [\text{A}][\text{H}^+] \equiv v_{H^+} \end{aligned}$$

La transformation $\text{A} \rightarrow \text{P}$ se comporte comme une réaction (pseudo) élémentaire d'ordre 1 par rapport à A et H^+ et de constante k_{H^+} .

Note : L'étape (2) étant l'étape lente, $k_2 \ll k_{-1}$ et $k_{H^+} \approx \frac{k_2 k_1}{k_{-1}}$

L'équilibre $\text{A} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{AH}^+$ est (quasi) vérifié à chaque instant. En notant K_{eq} ($K_{eq} \equiv 1/K_a$) la constante associée à cet équilibre:

$$K_{eq} = \frac{[\text{AH}^+]}{[\text{A}][\text{H}^+]} = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

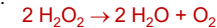
la constante apparente k_{H^+} s'écrit : $k_{H^+} \approx k_2 \times K_{eq}$

23

Catalyse acido-basique

Exemple :

On considère la décomposition de H_2O_2 en phase aqueuse selon :



La transformation est catalysée par Br^- en milieu acide.

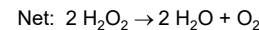
Le mécanisme proposé est le suivant :

- (1) $\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_3\text{O}_2^+$
- (-1) $\text{H}_3\text{O}_2^+ \rightarrow \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}_2$
- (2) $\text{H}_3\text{O}_2^+ + \text{Br}^- \rightarrow \text{HOBr} + \text{H}_2\text{O}$
- (3) $\text{HOBr} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ + \text{O}_2 + \text{Br}^-$

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}_2^+]}{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{O}_2]}$$

$$v_2 = k_2[\text{H}_3\text{O}_2^+][\text{Br}^-]$$

$$v_3 = k_3[\text{HOBr}][\text{H}_2\text{O}_2]$$



Dans ce mécanisme, les réactions (1) et (-1) sont des étapes rapides (v_1 et $v_{-1} \gg v_2$ et v_3). Le pré-équilibre (1)/(-1) est vérifié à chaque instant. L'étape 3 est également une étape rapide (pas d'accumulation de HOBr). L'étape 2 est ainsi l'étape cinétique déterminante du mécanisme.

La vitesse de la réaction est celle de la réaction 3 (production du produit final O_2) :

$$v_{app} = \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = v_3 = k_3[\text{HOBr}][\text{H}_2\text{O}_2]$$

En appliquant l'AEQS sur HOBr :

$$\frac{d[\text{HOBr}]}{dt} = v_2 - v_3 \approx 0$$

$$\Rightarrow [\text{HOBr}] = \frac{k_2[\text{H}_3\text{O}_2^+][\text{Br}^-]}{k_3[\text{H}_2\text{O}_2]}$$

Puis en substituant dans l'expression de v_{app} :

$$v_{app} = k_2[\text{H}_3\text{O}_2^+][\text{Br}^-] \equiv v_2$$

Soit finalement, en introduisant K :

$$v_{app} = K k_2 [\text{H}_3\text{O}^+][\text{Br}^-][\text{H}_2\text{O}_2]$$

La transformation catalysée se comporte comme une pseudo réaction élémentaire de constante apparente $k_{app} = K k_2$ et d'ordre 1 par rapport à Br^- , H^+ et H_2O_2 .

24

Catalyse acido-basique (spécifique versus générale)

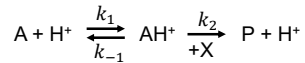
Diverses espèces acido-basiques sont utilisées pour modifier (tamponner) le pH d'une solution. Ces espèces coexistent en solution avec H^+ et HO^- . Elles sont également susceptibles de concourir à l'apport (acide) ou l'arrachement (base) de proton sur le réactif. La constante cinétique apparente de la réaction catalysée est alors de la forme générale:

$$k_{app} = k_0 + k_{H^+}[H^+] + k_{HO^-}[HO^-] + \sum k_{i,TiH}[TiH] + \sum k_{i,Ti-}[Ti^-]$$

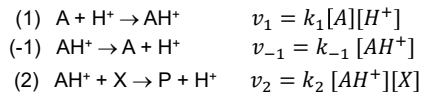
où T_iH/T_i^- représente l'un des couples acide/base présent dans la solution.

Si l'observation montre que la vitesse de la transformation ne dépend que du pH (donc de H^+ et HO^- seulement), la catalyse acido-basique est qualifiée comme « spécifique ». En revanche, si la vitesse dépend également de la concentration des couples acide/base présents, la catalyse acido-basique est qualifiée comme « générale ».

Le caractère spécifique ou générale de la catalyse peut être illustré par la transformation de bilan $A+X \rightarrow P$ selon le mécanisme suivant :



soit :



La vitesse apparente de la transformation est la vitesse de production du produit P :

$$v_{app} = \frac{d[P]}{dt} = v_2 = k_2[AH^+][X]$$

En appliquant l'AEQS sur AH^+ et après substitution dans l'expression de v_{app} :

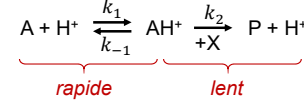
$$v_{app} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2[X]} [A][H^+][X]$$

25

Catalyse acido-basique (spécifique versus générale)

Catalyse acide spécifique

Si l'étape 2 est l'étape cinétique déterminante ($v_2 \ll v_1$ et v_{-1}) :



L'expression de la vitesse devient ($k_2[X] \ll k_{-1}$) :

$$v_{app} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2[X]} [A][H^+][X] \approx \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [A][H^+][X]$$

En introduisant la constante d'équilibre K_{eq} :

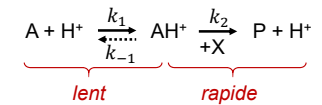
$$K_{eq} = \frac{[AH^+]}{[A][H^+]} = \frac{k_1}{k_{-1}} \left(\equiv \frac{1}{K_a} \right)$$

$$v_{app} = K_{eq} k_2 [A][H^+][X] = k_2 [AH^+][X] \equiv v_2$$

La vitesse dépend de la concentration de AH^+ , celle-ci est fixée par l'équilibre. Elle ne dépend que du pH.

Catalyse acide générale

Si l'étape 1 est l'étape cinétique déterminante ($v_2 \gg v_1$ et v_{-1}) :



L'expression de la vitesse devient ($k_2[X] \gg k_{-1}$) :

$$v_{app} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2[X]} [A][H^+][X] \approx k_1 [A][H^+] \equiv v_1$$

Le transfert protonique impose sa vitesse. La vitesse de ce transfert dépend de la concentration des espèces susceptibles de concourir au transfert de proton (H_3O^+ mais également les différents acides T_iH du milieu réactionnel.)

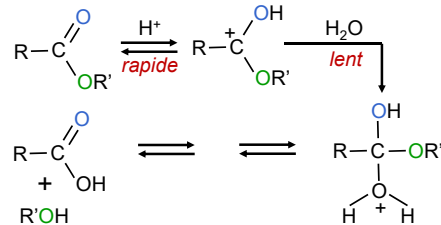
26

Catalyse acido-basique (spécifique versus générale)

Catalyse acido-basique spécifique

Exemple : $RC(O)OR' + H_2O \rightarrow RC(O)OH + R'OH$

Mécanisme:

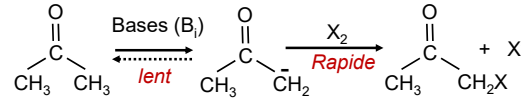


L'hydrolyse des esters ne dépend que du pH

Catalyse acido-basique générale

Exemple : $CH_3C(O)CH_3 + X_2 \rightarrow CH_3C(O)CH_2X + X^- + H^+$

Mécanisme:



La vitesse de l'halogénéation est indépendante de la concentration en halogène X_2 et de sa nature (Cl_2 , Br_2 , I_2). Elle dépend en revanche des bases présentes en solution:

$$v_{app} = (\sum k_{i,B_i} [B_i]) [CH_3COCH_3]$$

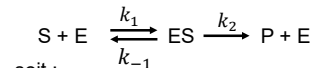
Remarque : l'emploi du terme catalyse est ici « abusif » : l'espèce catalysante (la base) n'est pas régénérée par le mécanisme

27

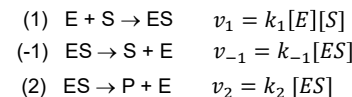
Catalyse enzymatique - Mécanisme de Michaelis-Menten

De nombreuses réactions biologiques sont catalysées par des enzymes. La plupart des enzymes sont des protéines. Elles ont une activité spécifique (sélectives): elles catalysent la transformation d'un réactif (**substrat S**) particulier. Une **enzyme E** est caractérisée par un site actif, sur lequel le substrat se fixe (selon l'image clé/serrure) pour donner un **complexe enzyme - substrat (ES)**. Ce complexe évolue pour former le **produit P** de la réaction (et restituer l'enzyme).

Le mécanisme le plus simple est celui de Michaelis-Menten:



soit :



La production de P fixe la vitesse : $v = \frac{d[P]}{dt} = v_2 = k_2[ES]$

En appliquant l'AEQS sur ES : $\frac{d[ES]}{dt} = v_1 - v_{-1} - v_2 \approx 0$

$$[ES] = \frac{k_1[E][S]}{k_{-1} + k_2} \Leftrightarrow \frac{[E]}{[ES]} = \left(\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \right) \times \frac{1}{[S]}$$

La vitesse initiale de la transformation $S \rightarrow P$ est examinée pour un système renfermant initialement une concentration connue d'enzyme $[E]_0$ et de substrat $[S]_0$. La concentration en substrat S est habituellement très grande devant celle de l'enzyme (et donc ES), soit au voisinage du temps initial t_0 : $[S] = [S]_{total} - [ES] \approx [S]_0$

La conservation de l'enzyme impose: $[E]_{total} = [E]_0 = [E] + [ES]$

Après substitution, on obtient :

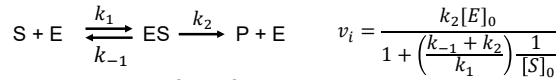
$$\begin{aligned} [E]_0 &= [ES] \left(1 + \frac{[E]}{[ES]} \right) \\ [E]_0 &= [ES] \left(1 + \left(\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \right) \frac{1}{[S]_0} \right) \end{aligned}$$

$$[ES] = \frac{[E]_0}{1 + \left(\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \right) \frac{1}{[S]_0}}$$

Au voisinage de t_0 , la vitesse initiale v_i de la transformation est donc :

$$v_i = \frac{k_2[E]_0}{1 + \left(\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \right) \frac{1}{[S]_0}}$$

Catalyse enzymatique



En posant: $K_M \equiv \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$, on obtient finalement la forme de l'équation de vitesse initiale de "Michaelis-Menten":

$$v_i = \frac{k_2[E]_0}{1 + K_M/[S]_0}$$

- Lorsque $[S]_0 \gg K_M$ ($K_M/[S]_0 \ll 1$) alors $v_i \rightarrow k_2[E]_0 \equiv v_{max}$

Conditions saturantes : la vitesse initiale de la réaction est indépendante du substrat (ordre 0 en S). v_{max} est la vitesse (initiale) maximale. La constante catalytique (le turnover - fréquence) est définie en conditions saturantes selon : $k_{cat} \equiv v_{max}/[E]_0 = k_2$. L'équation de vitesse initiale de "Michaelis-Menten" s'exprime donc également:

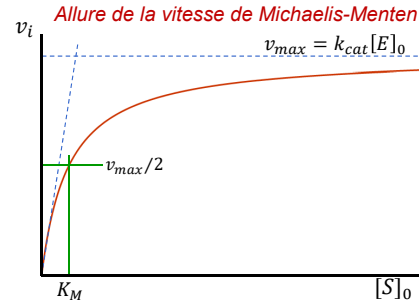
$$v_i = \frac{k_2[E]_0}{1 + K_M/[S]_0} \Leftrightarrow v_i = \frac{k_{cat}[E]_0}{1 + K_M/[S]_0} \Leftrightarrow v_i = \frac{v_{max}}{1 + K_M/[S]_0}$$

- Lorsque $[S]_0 \ll K_M$ ($K_M/[S]_0 \gg 1$) alors $v_i \rightarrow \frac{k_2}{K_M}[E]_0[S]_0$

La vitesse de la réaction est proportionnelle à $[S]_0$ (ordre 1 en S).

- Lorsque $[S]_0 = K_M$ alors $v_i = \frac{v_{max}}{2}$

v_{max} (ou k_{cat}) et K_M sont les 2 paramètres cinétiques à caractériser dans un mécanisme de type "Michaelis-Menten". L'approche expérimentale vise à déterminer la vitesse initiale v_i de différents mélanges de concentration variable en $[S]_0$ mais de concentration en enzyme $[E]_0$ fixée.



Catalyse enzymatique - Mécanisme de Michaelis-Menten

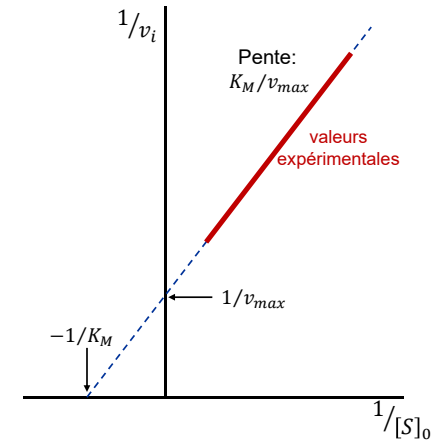
La position exacte de l'asymptote v_{max} est souvent difficile à définir à partir d'un nuage de points expérimentaux représenté selon $v_i = f([S]_0)$. Ceci génère alors une forte incertitude sur la détermination des paramètres cinétiques v_{max} (ou k_{cat}) et K_M .

Afin d'identifier la valeur de v_{max} et K_M dans un nuage de points expérimentaux, la démarche communément adoptée vise à tracer $1/v_i = f(1/[S]_0)$ [représentation de Lineweaver-Burk].

$$v_i = \frac{v_{max}}{1 + K_M/[S]_0} \Leftrightarrow \frac{1}{v_i} = \frac{1}{v_{max}} + \left(\frac{K_M}{v_{max}}\right) \times \frac{1}{[S]_0}$$

$$[y = b + a \times x]$$

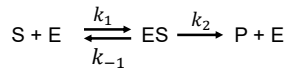
On obtient alors une droite de pente $a = K_M/v_{max}$ et d'ordonnée à l'origine $b = 1/v_{max}$. La droite coupe l'axe des abscisses en $-1/K_M$.



Remarque : les valeurs typiques de k_{cat} (k_2) sont de l'ordre 10 s^{-1} , celles de K_M de l'ordre $100 \text{ }\mu\text{M}$.

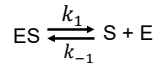
30

Catalyse enzymatique - Mécanisme de Michaelis-Menten



Lorsque $k_2 \ll k_{-1}$:

$v_2 \ll v_{-1}$, l'équilibre entre S, E et ES est "quasi" vérifié à chaque instant:



$$K_D \equiv \frac{[E][S]}{[ES]} = \frac{k_{-1}}{k_1}$$

K_D est la constante thermodynamique de dissociation du complexe enzyme/substrat.

La conservation de l'enzyme impose :

$$[E]_0 = [E] + [ES]$$

$$[E]_0 = K_D[ES]/[S] + [ES]$$

$$[ES] = [E]_0/(1 + K_D/[S])$$

Au voisinage du temps initial t_0 : $[S] \approx [S]_0$ et $[ES] = [E]_0/(1 + K_D/[S]_0)$

La production de P fixe la vitesse : $v = \frac{d[P]}{dt} = v_2 = k_2[ES]$

Soit la vitesse initiale de la réaction: $v_i = \frac{k_2[E]_0}{1 + K_D/[S]_0}$

Cette forme de l'équation de vitesse initiale v_i est identique à celle de "Michaelis-Menten" :

$$v_i = \frac{k_2[E]_0}{1 + K_M/[S]_0}$$

mais K_M ne doit pas être confondu avec K_D . K_M ne tend vers K_D que lorsque $k_2 \ll k_{-1}$.

Lorsque $k_2 \gg k_{-1}$:

$v_2 \gg v_{-1}$, on obtient pour la vitesse initiale : $v_i = \frac{k_2[E]_0}{1 + \left(\frac{k_2}{k_1}\right) \frac{1}{[S]_0}}$

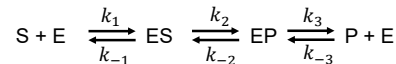
La forme de l'équation est ici encore identique à l'équation de "Michaelis-Menten", et K_M tend vers k_2/k_1 .

Catalyse enzymatique - Mécanisme de Michaelis-Menten

Remarque:

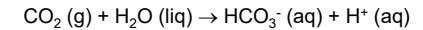
Le modèle de Michaelis-Menten est souvent trop simple pour refléter la complexité des processus enzymatiques. Il est en particulier souvent nécessaire de considérer :

- la réversibilité du processus (P peut se lier à l'enzyme),
- la formation de divers complexes successifs.



Exercice / exemple

Une enzyme (carbonique anhydrase) catalyse l'hydratation du CO_2 dans les globules rouges selon :



La vitesse initiale de la transformation (à $T=274 \text{ K}$ et à $\text{pH}=7.1$) est reportée dans le tableau ci-dessous:

$[\text{CO}_2]$ (10^{-3} M)	Vitesse ($10^{-3} \text{ M}\cdot\text{s}^{-1}$)
1.25	2.78×10^{-2}
2.50	5.00×10^{-2}
5.00	8.33×10^{-2}
20.0	1.67×10^{-1}

1. La transformation peut-elle être représentée par un mécanisme de type Michaelis-Menten ?
2. Déterminer v_{max} et K_M

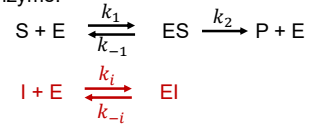
Réponse: $v_{max} = 2.5 \times 10^{-4} \text{ M}\cdot\text{s}^{-1}$; $K_M = 1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$

Catalyse enzymatique – Inhibition compétitive

Des substances, qualifiées d'inhibiteur I , présentes dans le milieu réactionnel sont susceptibles d'inhiber l'efficacité du catalyseur. Les inhibiteurs interviennent notamment dans la régulation des processus in vivo ou la conception de médicaments.

Inhibition compétitive

L'inhibiteur est en compétition avec le substrat pour se fixer sur le site actif de l'enzyme.



L'équilibre enzyme/inhibiteur est caractérisé par la constante thermodynamique de dissociation:

$$K_{EI} \equiv \frac{[E][I]}{[EI]} = \frac{k_{-i}}{k_i}$$

En appliquant l'AEQS sur EI (ou de façon équivalente en supposant que l'équilibre $E+I \leftrightarrow EI$ est vérifié à chaque instant) :

$$\frac{d[EI]}{dt} = k_i[E][I] - k_{-i}[EI] \approx 0 \Leftrightarrow \frac{[E]}{[EI]} = \frac{k_{-i}}{k_i[I]} \Leftrightarrow \frac{[E]}{[EI]} = \frac{K_{EI}}{[I]}$$

En appliquant l'AEQS sur ES:

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1[E][S] - k_{-1}[ES] - k_2[ES] \approx 0$$

$$\frac{[E]}{[ES]} = \left(\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \right) \times \frac{1}{[S]} \Leftrightarrow \frac{[E]}{[ES]} = \frac{K_M}{[S]}$$

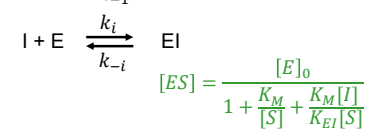
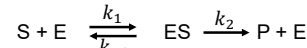
La conservation de l'enzyme impose : $[ES] + [E] + [EI] = [E]_0$

$$[ES] \left(1 + \frac{[E]}{[ES]} + \frac{[EI]}{[ES]} \right) = [E]_0 \Leftrightarrow [ES] \left(1 + \frac{[E]}{[ES]} + \frac{[EI]}{[E]} \times \frac{[E]}{[ES]} \right) = [E]_0$$

$$[ES] \left(1 + \frac{K_M}{[S]} + \frac{[I]}{K_{EI}} \times \frac{K_M}{[S]} \right) = [E]_0 \quad [ES] = \frac{[E]_0}{1 + \frac{K_M}{[S]} + \frac{K_M[I]}{K_{EI}[S]}}$$

33

Catalyse enzymatique – Inhibition compétitive



La production de P fixe la vitesse v de la transformation $S \rightarrow P$:

$$v = \frac{d[P]}{dt} = v_2 = k_2[ES] = \frac{k_2[E]_0}{1 + \frac{K_M}{[S]} + \frac{K_M[I]}{K_{EI}[S]}}$$

Au voisinage du temps initial t_0 : $[S] \approx [S]_0$

$$v_i = \frac{k_2[E]_0}{1 + \frac{K_M}{[S]_0} \left(1 + \frac{[I]}{K_{EI}} \right)}$$

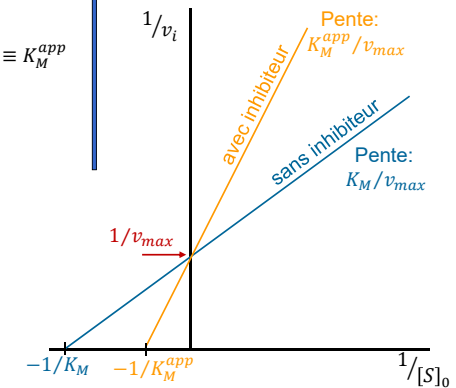
$$v_i = \frac{v_{max}}{1 + \frac{K_M}{[S]_0} \left(1 + \frac{[I]}{K_{EI}} \right)}$$

Pour une quantité initiale fixée d'inhibiteur (avec $[I] \gg [E]_0$, soit $[I] \approx [I]_0$):

$$K_M \left(1 + \frac{[I]_0}{K_{EI}} \right) = cte \equiv K_M^{app}$$

et $v_i = \frac{v_{max}}{1 + \frac{K_M^{app}}{[S]_0}}$

Représentation de Lineweaver-Burk



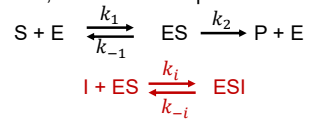
L'équation de v_i a une forme identique à celle de "Michaelis-Menten". Pour une inhibition compétitive, la vitesse initiale maximale v_{max} est inchangée. La présence de l'inhibiteur augmente K_M^{app} .

34

Catalyse enzymatique – Inhibition incompétitive

Inhibition incompétitive

L'inhibiteur se lie au complexe enzyme substrat, limitant ainsi la production de P.



L'équilibre $I+ES \leftrightarrow ESI$ est caractérisé par la constante thermodynamique de dissociation:

$$K_{ESI} \equiv \frac{[ESI][I]}{[ESI]} = \frac{k_{-i}}{k_i}$$

En appliquant l'AEQS sur ESI (ou de façon équivalente en supposant que l'équilibre $ES+I \leftrightarrow ESI$ est vérifié à chaque instant) :

$$\frac{[ES]}{[ESI]} = \frac{k_{-i}}{k_i[I]} \Leftrightarrow \frac{[ES]}{[ESI]} = \frac{K_{ESI}}{[I]}$$

En appliquant l'AEQS sur ES:

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1[E][S] - k_{-1}[ES] - k_2[ES] + \underbrace{k_{-i}[ESI] - k_i[ES][I]}_{\text{Somme nulle d'après l'AEQS sur ESI}} \approx 0$$

$$\frac{[E]}{[ES]} = \left(\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \right) \times \frac{1}{[S]} \Leftrightarrow \frac{[E]}{[ES]} = \frac{K_M}{[S]}$$

La conservation de l'enzyme impose : $[ES] + [E] + [ESI] = [E]_0$

$$[ES] \left(1 + \frac{[E]}{[ES]} + \frac{[ESI]}{[ES]} \right) = [E]_0 \Leftrightarrow [ES] \left(1 + \frac{K_M}{[S]} + \frac{[I]}{K_{ESI}} \right) = [E]_0$$

La production de P fixe la vitesse v de la transformation $S \rightarrow P$:

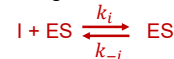
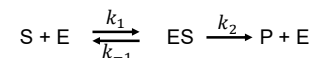
$$v = \frac{d[P]}{dt} = v_2 = k_2[ES] = \frac{k_2[E]_0}{1 + \frac{K_M}{[S]} + \frac{[I]}{K_{ESI}}}$$

Au voisinage du temps initial t_0 ($[S] \approx [S]_0$) et pour une quantité initiale fixée d'inhibiteur (avec $[I] \gg [E]_0$, soit $[I] \approx [I]_0$) :

$$v_i = \frac{k_2[E]_0}{1 + \frac{K_M}{[S]_0} + \frac{[I]}{K_{ESI}}}$$

35

Catalyse enzymatique – Inhibition incompétitive



$$v_i = \frac{k_2[E]_0}{1 + \frac{K_M}{[S]_0} + \frac{[I]}{K_{ESI}}} = \frac{v_{max}}{1 + \frac{K_M}{[S]_0} + \frac{[I]}{K_{ESI}}}$$

La vitesse initiale v_i peut être exprimée sous la forme de l'équation de Michaelis-Menten:

$$v_i = \frac{v_{max}}{1 + [I]/K_{ESI} + K_M/[S]_0}$$

$$v_i = \frac{v_{max}}{1 + [I]/K_{ESI} + \frac{K_M}{[S]_0}}$$

$$v_i = \frac{v_{max}}{1 + \left(\frac{K_M}{[S]_0} + \frac{[I]}{K_{ESI}} \right)}$$

$$v_i = \frac{v_{max}}{1 + \left(\frac{K_M}{[S]_0} + \frac{[I]}{K_{ESI}} \right)}$$

En notant : $\begin{cases} v_{max}^{app} = \frac{v_{max}}{1 + [I]/K_{ESI}} & \text{La vitesse maximale apparente diminue lorsque } [I] \text{ augmente} \\ K_M^{app} = \frac{K_M}{1 + [I]/K_{ESI}} & \text{La constante apparente de Michaelis } K_M^{app} \text{ diminue lorsque } [I] \text{ augmente} \end{cases}$

On obtient :

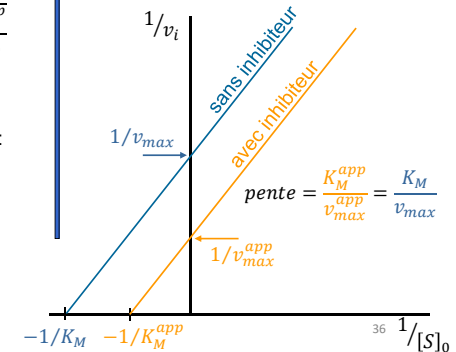
$$v_i = \frac{v_{max}^{app}}{1 + \frac{K_M^{app}}{[S]_0}}$$

Remarque :

Le rapport v_{max}^{app}/K_M^{app} ne dépend pas de $[I]$:

$$\frac{v_{max}^{app}}{K_M^{app}} = \frac{v_{max}}{K_M}$$

Représentation de Lineweaver-Burk



36

Catalyse hétérogène - généralité

De nombreux procédés de synthèse industrielle utilisent des catalyseurs solides. Par exemple :

- La synthèse de NH_3 à partir de N_2 et H_2 en présence de Fe
- Le cracking des pétroles en présence de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ pour la production d'essence
- La synthèse de H_2SO_4 (via SO_3) à partir de SO_2 en présence de Pt

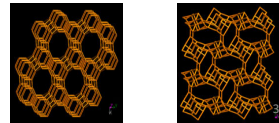
Les catalyseurs (le plus souvent à l'état solide) peuvent diminuer considérablement l'énergie d'activation des réactions. Par exemple, l'énergie d'activation E_a de la réaction $2 \text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$ est de 44 kcal/mol lorsque non catalysée, mais 25 kcal/mol lorsque catalysée par Au et 14 kcal/mol lorsque catalysée par Pt (le facteur A est également modifié).

Lorsqu'une molécule en phase fluide (gaz, liquide) se fixe sur une surface (généralement solide), elle est désignée comme une espèce adsorbée. Pour qu'un catalyseur solide soit efficace, au moins l'un des réactifs doit s'adsorber à sa surface. L'adsorption s'effectue à des positions particulières de la surface appelées sites d'adsorption.

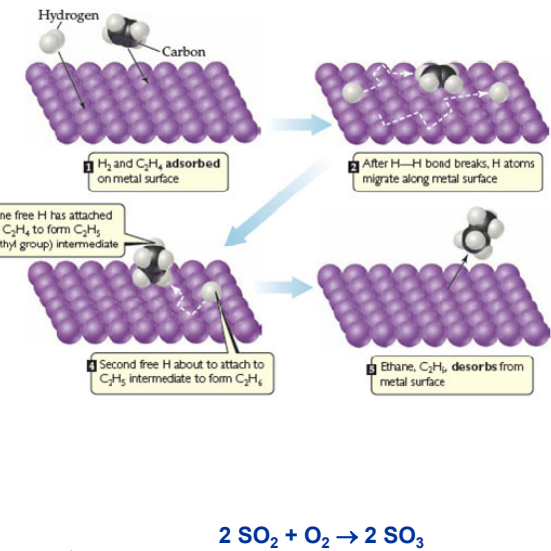
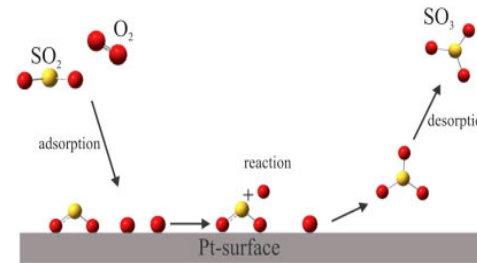
De nombreux catalyseurs sont des métaux de transition disposant d'orbitales *d* vacantes à l'origine de l'adsorption (Fe, Co, Ni, Pd, Pt, Cr, Mn, W, Ag, Cu) ou des oxydes de métaux (Cr_2O_7 , V_2O_5 , ZnO, NiO, Fe_2O_3 , Al_2O_3).

La vitesse de la transformation catalysée dépend du nombre de sites permettant l'adsorption des réactifs, donc de la surface du catalyseur. Pour augmenter la surface exposée, le catalyseur est souvent déposé à la surface d'un support poreux. Les supports utilisés sont souvent des gels de silice (SiO_2), de l'alumine (Al_2O_3), du carbone. Le support peut être inerte ou contribuer à l'activité catalytique.

Exemple : zéolite = aluminosilicate de formule $[\text{Mx/n} \cdot (\text{AlO}_2)_x \cdot (\text{SiO}_2)_y \cdot m\text{H}_2\text{O}]$ où *n* est la valence du cation M, appartenant aux groupes IA (alcalin) ou IIA (alcalino-terreux). Différentes structures cristallines sont obtenues selon la manière dont s'arrangent les tétraèdres SiO_4 et AlO_4 les uns par rapport aux autres.



Catalyse hétérogène - exemple

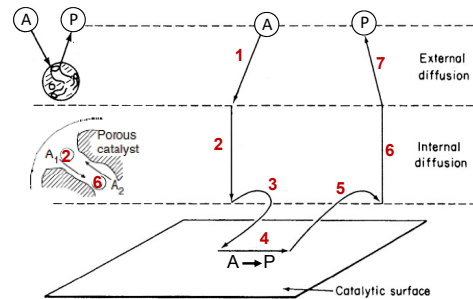


38

Catalyse hétérogène - généralité

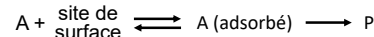
La transformation (ici $\text{A} \rightarrow \text{P}$) peut être décomposée en différentes étapes élémentaires caractéristiques des processus catalysés par un solide :

- Diffusion du réactif A dans le fluide (1) et au voisinage immédiat de la surface poreuse (2),
- Adsorption (et désorption) du réactif A sur la surface (3),
- Transformation de A en P sur la surface (4),
- Désorption (et adsorption) du produit P (5),
- Diffusion du produit P au voisinage immédiat de la surface poreuse (6) et dans le fluide (7).



La description des vitesses de chaque étape est complexe. Dans de nombreux cas, l'une de ces étapes est plus lente que toutes les autres – elle impose alors sa vitesse à l'ensemble de la transformation.

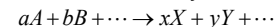
En regroupant les étapes (a) et (b) en un processus global d'adsorption/désorption et supposant que l'étape (c) est l'étape lente, la transformation catalysée peut être représentée de façon simplifiée selon :



39

Catalyse hétérogène - généralité

Le taux de conversion *J* d'une réaction quelconque :



est défini selon (cf. introduction) :

$$J = \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} = \frac{d\xi}{dt}$$

Pour une réaction (catalysée) en phase homogène, la vitesse *v* d'une réaction est définie comme le taux de conversion par unité de volume *V* (cf. introduction) :

$$v = \frac{J}{V} = \frac{1}{V} \left(\frac{1}{v_i} \frac{dn_i}{dt} \right)$$

Pour la catalyse hétérogène d'une réaction, il est utile de caractériser un taux de conversion par unité de surface *A* (vitesse par unité de surface):

$$v_s \equiv \frac{J}{A} = \frac{1}{A} \left(\frac{1}{v_i} \frac{dn_i}{dt} \right)$$

Si *A* est indéterminé, il est également possible de déterminer une vitesse par unité de masse du catalyseur.

Considérons la transformation $\text{A} \rightarrow \text{P}$ à la surface du solide. La vitesse de conversion par unité de surface v_s est proportionnelle au nombre de molécule A adsorbée par unité de surface et donc à la fraction des sites d'adsorption occupés par A. Soit θ_A cette fraction :

$$\theta_A = \frac{\text{nombre de sites occupés par A}}{\text{nombre total de sites}} = \frac{\sigma_A}{\sigma_T}$$

v_s est alors proportionnel à θ_A soit $v_s = k\theta_A$, avec *k* la constante de proportionnalité (constante cinétique) d'unité (SI) $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

Il importe alors de déterminer la variation de θ_A en fonction des conditions du milieu réactif considéré.

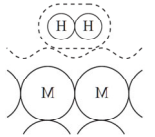
40

Chimisorption et physisorption

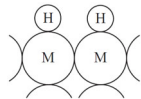
L'adsorption à la surface des solides peut être catégorisée en **adsorption physique (physisorption)** ou **adsorption chimique (chimisorption)**.

Nature des liaisons : l'adsorption physique met en jeu des liaisons faibles (forces de Van der Waals). Lors de l'adsorption chimique, une réaction chimique se déroule à la surface du solide : la molécule est maintenue à la surface du solide par des liaisons chimiques relativement fortes.

Exemple : adsorption de H₂ à la surface des métaux



Adsorption physique

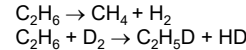


Adsorption chimique dissociative

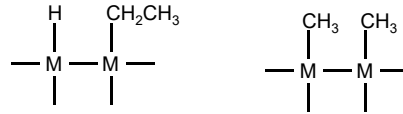
Exemple de réaction lors de la chimisorption :

1. La réaction $H_2 + D_2 \rightarrow 2 HD$ est catalysée par des métaux. L'adsorption de H₂ est alors de nature chimique (dissociative).

2. Les réactions suivantes sont catalysées par des métaux :



L'adsorption de C₂H₆ conduit donc à la rupture de liaison C-H et C-C.



41

Chimisorption et physisorption

Spécificité : la physisorption est non spécifique, contrairement à la chimisorption (spécifique, comme la plupart des réactions chimiques). Par exemple, l'adsorption physique de N₂ est observée sur toutes les surfaces (si T est suffisamment bas). A T ambiante, l'adsorption chimique de N₂ est observée sur Fe, W, Ca, Ti mais pas sur Ni, Ag, Cu ou Pb. O₂ et C₂H₂ s'adsorbent chimiquement sur Au mais pas H₂ et CO₂.

Enthalpie : le plus souvent, $|\Delta H_{chimi}| > |\Delta H_{physi}|$. Les valeurs de ΔH se situent entre -4 et -40 kJ/mol pour la physisorption (ordre de grandeur de $\Delta H_{condensation}$) et entre -40 et -800 kJ/mol pour la chimisorption (ordre de grandeur des énergies de liaison).

Nombre de couches d'adsorption : La chimisorption ne se déroule que pour la première couche d'espèces adsorbées (aucune réaction à la surface du solide est possible au-delà). Pour l'adsorption physique, des couches successives sont envisageables sous l'effet d'interactions intermoléculaires entre espèces adsorbées. Note : ces couches successives physisorbées peuvent également se développer au-dessus d'une première couche chimisorbée.

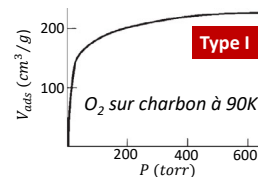
42

Isotherme d'adsorption

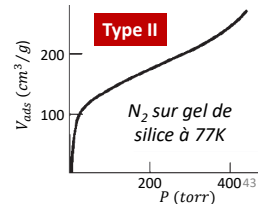
Pour étudier le processus d'adsorption, la quantité de matière n adsorbée est mesurée en fonction de la pression P du gaz en équilibre avec une masse m fixée de solide. La mesure est réalisée à T constant (isotherme). La mesure est renouvelée à différent P afin d'obtenir une série de valeurs n versus P . Une isotherme d'adsorption est la représentation de $n/m = f(P)$ où n/m représente le nombre de moles adsorbées par unité de masse du solide.

Note 1 : les isothermes d'adsorption sont souvent examinées en traçant le volume V_{abs} de gaz adsorbé (corrigé pour 0°C et 1 atm) par unité de masse du solide. Ceci ne modifie pas la forme de la courbe ($V_{abs} \propto n/m$). Deux types d'isothermes sont habituellement observées :

Type I : La quantité adsorbée (ici O₂) augmente avec P puis atteint une valeur limite plateau. Au voisinage de la valeur limite, une monocouche de O₂ est d'ores et déjà adsorbée et ne permet plus une adsorption de O₂ supplémentaire. Les processus opérant par chimisorption suivent des isothermes de type I.



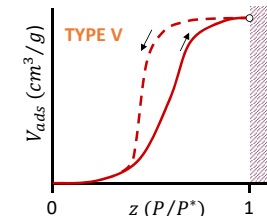
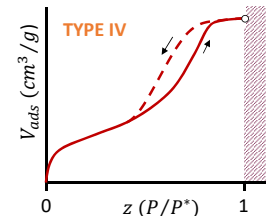
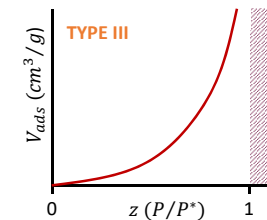
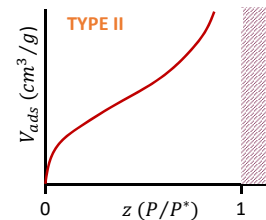
Type II : Après un développement substantiel de la première couche (ici de N₂), l'augmentation de P provoque la formation d'une seconde couche par condensation, puis d'une troisième, etc ... Les isothermes de type II sont représentatives des processus opérant par physisorption.



Note 2 : lorsque la pression P du gaz excède sa pression de vapeur saturante P^* , le gaz condense spontanément (pour $P > P^*$, la phase condensée est la plus stable). L'isotherme est ainsi souvent examinée en fonction de la pression réduite z du gaz ($z = P/P^*$).

Isotherme d'adsorption

En pratique, les isothermes peuvent prendre des formes variées, dépendant de la porosité du solide et la nature des interactions gaz/surface.



1. Pour des solides macroporeux ($\phi > 20$ nm), $V_{ads} \rightarrow \infty$ lorsque $z \rightarrow 1$ (cf. type II et III). Le processus s'apparente à la condensation.
2. Pour des solides de porosité moyenne ($2.5 < \phi < 20$ nm), V_{ads} tend vers une valeur finie lorsque $z \rightarrow 1$ (cf. type IV et V). Le processus s'apparente à un effet de saturation des pores.
3. Lorsque $z \rightarrow 0$, la pente reflète la force des interactions gaz/solide (forte pour le type II et IV mais faible pour le type III et V).
4. L'hystérésis du type IV et V est liée à de la condensation dans les pores. Elle est fonction de la forme des pores. Le retard observé lors de la désorption est lié à l'effet Kelvin (courbure de la surface).

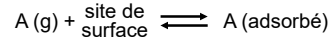
44

Isotherme de Langmuir

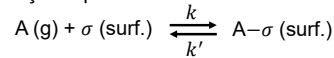
Le modèle d'adsorption le plus simple est le modèle de Langmuir (1918). Il est fondé sur 3 hypothèses :

1. seule une monocouche est susceptible d'être adsorbée,
2. tous les sites d'adsorption sont équivalents et la surface est uniforme,
3. l'adsorption d'une molécule sur un site donné est indépendante du taux d'occupation des sites voisins (donc pas d'interaction entre molécules adsorbées).

L'adsorption est représentée par l'équilibre dynamique:



ou, de façon équivalente :



La vitesse d'adsorption est proportionnelle :

- au nombre de collision de A(g) avec la surface solide, donc de la pression partielle P_A de A.
- au nombre de sites σ_L vacants (donc libre) sur la surface donc de $\sigma_T(1-\theta)$, avec σ_T le nombre total de sites.

La variation du taux de couverture de la surface par adsorption s'exprime donc selon :

$$\left(\frac{d\theta}{dt}\right)_{adsorb} = k\sigma_T(1-\theta)P_A$$

La vitesse de désorption est proportionnelle au nombre de sites occupés, donc à $N\theta$, soit la variation du taux de couverture par désorption:

$$\left(\frac{d\theta}{dt}\right)_{desorb} = k'\sigma_T\theta$$

A l'équilibre, $d\theta/dt = 0$ (adsorption=désorption), soit la valeur du taux de couverture θ à l'équilibre :

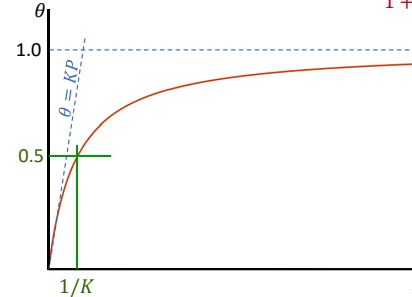
$$\theta = \frac{KP_A}{1+KP_A} \quad \text{avec} \quad K = \frac{k}{k'}$$

Le **coefficient d'adsorption** K est fréquemment noté λ .

Remarque: à l'équilibre, θ ne dépend que de P_A (et de K). En particulier, θ est indépendant du nombre total σ_T de sites disponibles (donc de la surface totale \mathcal{A} du solide ou de façon équivalente de la masse du solide).

Isotherme de Langmuir

Allure de l'isotherme de Langmuir: $\theta = \frac{KP}{1+KP}$



- Lorsque $P \rightarrow \infty$ alors $\theta \rightarrow 1$
- Lorsque $P \rightarrow 0$ alors $\theta \rightarrow KP$

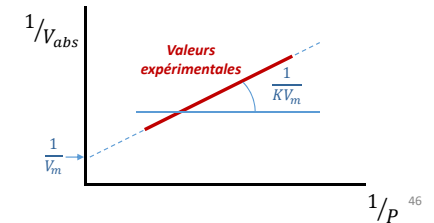
L'allure de l'isotherme de Langmuir ressemble à celles de type I. La forme des isothermes s'accorde ainsi relativement bien aux observations pour de nombreux cas de chimisorption (mais les exceptions sont fréquentes!).

Par définition: $\theta = \frac{\text{nombre de sites occupés}}{\text{nombre total de sites}} = \frac{\sigma_O}{\sigma_T} = \frac{V_{ads}}{V_m}$

ou V_{ads} est le volume de gaz adsorbé (tel que défini précédemment) et V_m le volume adsorbé à haute pression lorsqu'une monocouche couvre la surface. L'expression de Langmuir est alors:

$$V_{abs} = \frac{V_m KP}{1+KP}$$

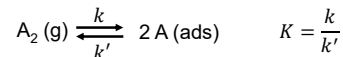
Afin de vérifier qu'un ensemble de valeurs expérimentales ajuste le modèle de Langmuir, il est possible de tracer $1/V_{abs} = f(1/P)$. Une droite est observée si le processus obéit à une isotherme de Langmuir.



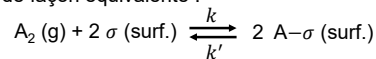
Isotherme de Langmuir

Adsorption dissociative

Soit par exemple l'adsorption d'un gaz selon :



ou, de façon équivalente :



La vitesse d'adsorption est proportionnelle :

- au nombre de collision de A_2 avec la surface solide, donc de la pression partielle P_{A_2} .
- à la probabilité que les 2 fragments se fixent sur 2 sites vacants, donc au carré du nombre de sites vacants.

La variation du taux de couverture θ de la surface par adsorption s'exprime donc selon :

$$\left(\frac{d\theta}{dt}\right)_{adsorb} = kP_{A_2}[\sigma_T(1-\theta)]^2$$

La vitesse de désorption est proportionnelle à la probabilité de rencontre de 2 fragments sur la surface, donc au carré du nombre de sites occupés (ordre 2). La variation du taux de couverture par désorption est donc :

$$\left(\frac{d\theta}{dt}\right)_{desorb} = k'(\sigma_T\theta)^2$$

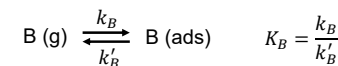
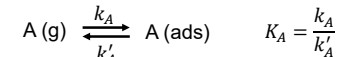
A l'équilibre, $d\theta/dt = 0$ (adsorption = désorption), soit la valeur du taux de couverture θ à l'équilibre :

$$\theta = \frac{(KP_{A_2})^{1/2}}{1+(KP_{A_2})^{1/2}}$$

Isotherme de Langmuir

Adsorption compétitive

Soit par exemple l'adsorption de A et B selon :



et

$$\theta_A = \frac{\text{nombre de sites occupés par A}}{\text{nombre total de sites}} = \frac{\sigma_A}{\sigma_T}$$

$$\theta_B = \frac{\text{nombre de sites occupés par B}}{\text{nombre total de sites}} = \frac{\sigma_B}{\sigma_T}$$

La vitesse d'adsorption de A est proportionnelle :

- au nombre de collision de A avec la surface solide, donc de P_A .
- au nombre de sites vacants sur la surface donc à $\sigma_T(1-\theta_A-\theta_B)$.

La vitesse de désorption est proportionnelle au nombre de sites occupés par A soit $\sigma_T\theta_A$.

A l'équilibre, $d\theta_A/dt = 0$, donc:

$$\left(\frac{d\theta_A}{dt}\right) = \left(\frac{d\theta_A}{dt}\right)_{adsorb} - \left(\frac{d\theta_A}{dt}\right)_{desorb} = 0$$

$$\text{Soit : } k_A P_A (1 - \theta_A - \theta_B) = k'_A \theta_A$$

$$\text{De même pour B : } k_B P_B (1 - \theta_A - \theta_B) = k'_B \theta_B$$

Après réarrangement, le taux de couverture de A et de B à l'équilibre s'exprime selon :

$$\theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B} \quad \theta_B = \frac{K_B P_B}{1 + K_A P_A + K_B P_B}$$

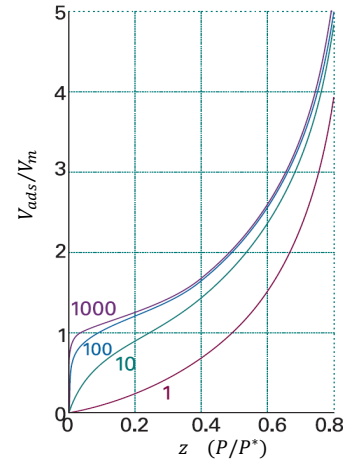
Isotherme BET (Brunauer, Emmett, Teller)

En 1938, Brunauer, Emmett et Teller (BET) ont modifié les hypothèses de Langmuir pour modéliser la forme d'isothermes résultant d'une adsorption physique multicouche. Leurs travaux conduits à l'expression suivante de l'isotherme :

$$\frac{V_{ads}}{V_m} = \frac{cz}{(1-z)[1-(1-c)z]} \quad \text{avec } z = \frac{P}{P^*}$$

où V_{abs} est le volume de gaz adsorbé, V_m le volume de gaz adsorbé pour qu'une monocouche couvre la surface (cf. définition précédente), c est une constante (à T fixé) et P^* est la pression de vapeur du gaz considéré (si $P > P^*$ le gaz condense pour former une phase liquide).

L'expression BET ajuste bien de nombreuses observations expérimentales d'isothermes de type II, en particulier pour des pressions intermédiaires.



Allure des isothermes BET pour différentes valeurs de c .

49

Isotherme BET (Brunauer, Emmett, Teller)

L'étude expérimentale des isothermes d'adsorption vise à mesurer V_{ads} (c -à-d $n_{adsorbé}/m_{solide}$) en fonction de P (donc z).

L'expression de l'isotherme BET peut être réarrangée sous la forme:

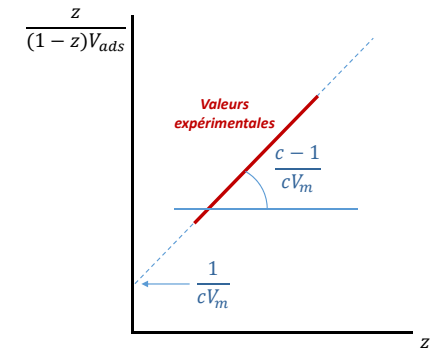
$$\frac{z}{(1-z)V_{ads}} = \frac{1}{cV_m} + \frac{c-1}{cV_m}z$$

L'isotherme obéit à l'expression BET si :

$$\frac{z}{(1-z)V_{ads}} = f(z)$$

est une droite. La détermination de la pente et de l'ordonnée à l'origine permet finalement de déterminer c et V_m .

Lorsque la valeur de V_m est déterminée à l'aide de l'isotherme BET, le nombre de molécules nécessaire à la formation d'une monocouche est connue et la surface du solide peut être estimée (en estimant la surface occupée par une molécule adsorbée).



50

Isotherme d'adsorption

Exercice / exemple

Les données ci-dessous reportent le volume de CO adsorbé sur un échantillon de charbon actif à 273 K. Les volumes reportés sont corrigés pour 1 atm (1.013×10^5 Pa).

P (kPa)	V_{ads} (cm ³)
13.3	10.2
26.7	18.6
40.0	25.5
53.3	31.5
66.7	36.9
80.0	41.6
93.3	46.1

Montrer que le volume adsorbé ajuste une isotherme de Langmuir et calculer la valeur de K et V_m .

Réponse: $V_m = 110 \text{ cm}^3$; $K = 8.0 \times 10^{-3} \text{ kPa}^{-1}$

Les données ci-dessous reportent le volume de N₂ adsorbé sur un échantillon de TiO₂ à 75 K. Les volumes reportés sont corrigés pour 1 atm (1.013×10^5 Pa). A T=75K, la pression de vapeur de N₂ est de $P^*=76 \text{ kPa}$.

P (kPa)	V_{ads} (mm ³)
0.160	601
1.87	720
6.11	822
11.7	935
17.0	1050
21.9	1150
27.3	1250

Montrer que le volume adsorbé ajuste une isotherme BET et calculer la valeur de c et V_m .

Réponse: $V_m = 810 \text{ mm}^3$; $c = 310$

51

Catalyse hétérogène

Le mécanisme de la catalyse hétérogène dépend de l'adsorption d'au moins un réactif. Cette adsorption provoque la modification du réactif dans une configuration « favorable » à la réaction. Cette modification prend souvent la forme d'une dissociation. Une adsorption chimique du réactif à la surface du catalyseur est ainsi le plus souvent nécessaire. Le processus d'adsorption des réactions catalysées est ainsi décrit le plus souvent par des isothermes de type « Langmuir ».

L'expression de l'isotherme de Langmuir pour un gaz A,

$$\theta = \frac{KP_A}{1 + KP_A} \quad (\text{ici } K \text{ en } \text{pression}^{-1})$$

exprime le taux de couverture de la surface en équilibre avec la pression partielle de A (P_A). Pour un gaz (à T fixé), la concentration est proportionnelle à P_A (cf. la loi des gaz parfait) donc, de façon équivalente :

$$\theta = \frac{K[A]}{1 + K[A]} \quad (\text{ici } K \text{ en } \text{concentration}^{-1})$$

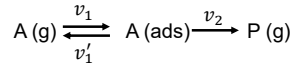
L'isotherme de Langmuir est fondée sur l'équilibre adsorption ↔ désorption d'un gaz sur un solide. Très fréquemment, l'adsorption d'un soluté d'une phase liquide en contact avec une phase solide peut être exprimée par une relation similaire. En effet, lorsque l'adsorption du soluté est proportionnelle à sa concentration et que le processus d'adsorption/désorption proportionnelle au nombre de sites vacants/occupés sur la surface alors, pour un soluté A :

$$\theta = \frac{K[A]}{1 + K[A]}$$

52

Catalyse hétérogène – vitesse de réaction

Soit le processus unimoléculaire en phase gazeuse $A \rightarrow P$ et le mécanisme de la transformation catalysée :



Le nombre de mole du produit P formé par unité de temps est proportionnel au nombre de sites occupés par A :

$$\frac{dn_P}{dt} \propto \sigma_T \theta_A$$

La variation de la concentration est donc proportionnelle à :

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dn_P}{dt} \propto \frac{\sigma_T}{V} \theta_A$$

σ_T/V représente le nombre total de sites σ_T à la surface du solide par unité de volume V du milieu réactionnel.

Le nombre total de sites σ_T dépend de la quantité de catalyseur présente dans le milieu ainsi que des caractéristiques de celui-ci :

$$\frac{\sigma_T}{V} = \left(\frac{m}{V}\right) \times \left(\frac{\sigma_T}{\mathcal{A}}\right) \times \left(\frac{\mathcal{A}}{m}\right)$$

Concentration massique du catalyseur dans le milieu
 Nombre de sites par unité de surface du catalyseur
 Surface spécifique (surface par unité de masse du catalyseur)

$$\text{Soit : } \frac{d[P]}{dt} \propto \theta_A \frac{m \sigma_T \mathcal{A}}{V \mathcal{A} m}$$

Pour un milieu réactionnel donné (concentration du catalyseur fixée), la production de P est proportionnelle à θ_A soit :

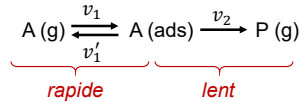
$$v_2 \equiv \frac{d[P]}{dt} = k_2 \theta_A$$

où k_2 est la constante cinétique de l'étape 2 (constante de proportionnalité), fonction de la concentration massique du catalyseur dans le milieu et de ses caractéristiques.

53

Catalyse hétérogène – vitesse de réaction

Si l'étape 2 est l'étape lente du mécanisme :



La vitesse de la transformation globale $A \rightarrow P$ est imposée par l'étape lente :

$$v \cong v_{\text{lent}} = v_2 = k_2 \theta_A$$

L'établissement de l'équilibre $A(g) \leftrightarrow A(\text{ads})$ est rapide devant l'étape 2 – l'équilibre est donc (quasi) vérifié à chaque instant. Le taux de couverture θ_A peut donc être exprimé à l'aide de l'isotherme de Langmuir soit, après substitution :

$$v = k_2 \frac{K[A]}{1 + K[A]}$$

- Lorsque $[A]$ est faible, c'est-à-dire $K[A] \ll 1$ (soit $[A] \ll 1/K$), v tend vers :

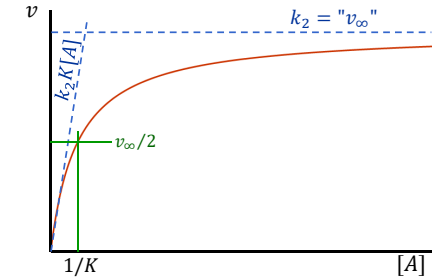
$$v = k_2 K[A]$$

La vitesse de la transformation est d'ordre 1 en A.

- Lorsque $[A]$ est grand, c'est-à-dire $K[A] \gg 1$ (soit $[A] \gg 1/K$), v tend vers :

$$v = k_2 \equiv v_\infty$$

La vitesse est d'ordre 0 en A. La surface du catalyseur est totalement couverte par A ($\theta_A = 1$). La concentration de A est alors sans influence sur la vitesse de la transformation.

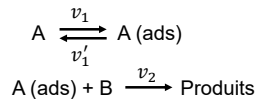


54

Catalyse hétérogène – mécanisme de Eley-Rideal

Soit la transformation $A+B \rightarrow$ Produits (P) où A, B et P sont dans la phase fluide (gaz ou solution).

Le mécanisme de Eley-Rideal suppose que la transformation catalysée se déroule selon :



L'étape 2 implique la collision de B dans la phase fluide avec A adsorbé à la surface du catalyseur. La vitesse de l'étape 2 est donc proportionnelle au nombre de sites occupés par A et à la concentration de B :

$$v_2 = k_2 \theta_A [B]$$

où k_2 est la constante cinétique de l'étape 2 (constante de proportionnalité), fonction de la concentration massique du catalyseur dans le milieu et de ses caractéristiques (cf. précédemment).

Si la réaction 2 est l'étape lente du mécanisme, la vitesse de la transformation $A+B \rightarrow P$ est imposée par l'étape 2 ($v \cong v_{\text{lent}} = v_2$). L'équilibre 1 (étapes rapides) est donc (quasi) vérifié à chaque instant. Le taux de couverture θ_A peut donc être exprimé à l'aide de l'isotherme de Langmuir soit, après substitution :

$$v = k_2 \frac{K[A][B]}{1 + K[A]}$$

- Lorsque $[A]$ est faible ($[A] \ll 1/K$), v tend vers :

$$v = k_2 K[A][B]$$

La vitesse de la transformation est d'ordre 1 en A et en B.

- Lorsque $[A]$ est grand ($[A] \gg 1/K$), v tend vers :

$$v = k_2 [B]$$

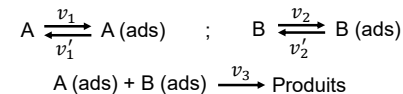
La vitesse est d'ordre 0 en A. La surface du catalyseur est totalement couverte par A ($\theta_A = 1$). La concentration de A est alors sans influence sur la vitesse de la transformation et la vitesse ne dépend que de $[B]$.

55

Catalyse hétérogène – mécanisme de Langmuir-Hinshelwood

Soit la transformation $A+B \rightarrow$ Produits (P) où A, B et P sont dans la phase fluide (gaz ou solution).

Le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood suppose que la réaction catalysée se déroule selon :



Les molécules adsorbées (ici A et B) peuvent "diffuser" de sites en sites à la surface du solide et provoquer une réaction lorsque celles-ci sont sur 2 sites voisins. La vitesse de l'étape 3 est donc proportionnelle au nombre de rencontre par unité de temps entre A et B sur la surface. La fréquence de ces "collisions" est proportionnelle au produit $(n_A/\mathcal{A})(n_B/\mathcal{A})$, lui-même proportionnel au produit $\theta_A \theta_B$, soit :

$$v_3 = k_3 \theta_A \theta_B$$

où k_3 est la constante de proportionnalité, fonction de la concentration massique du catalyseur dans le milieu et de ses caractéristiques (cf. précédemment).

Si la réaction 3 est l'étape lente du mécanisme, les équilibres 1 et 2 (étapes rapides) restent (quasi) vérifiés à chaque instant. Les taux de couverture θ_A et θ_B peuvent donc être exprimés à l'aide de l'isotherme de Langmuir (cf. adsorption compétitive) soit, après substitution :

$$v \cong v_{\text{lent}} = v_3 = k_3 \frac{K_A K_B [A][B]}{(1 + K_A [A] + K_B [B])^2}$$

56

Catalyse hétérogène – mécanisme de Langmuir-Hinshelwood

Particularité de l'expression de Langmuir-Hinshelwood (LH) :

$$v = k_3 \frac{K_A K_B [A][B]}{(1 + K_A [A] + K_B [B])^2}$$

1. Si B est fortement adsorbé ($K_B [B] \gg 1 + K_A [A]$) alors :

$$v = k_3 \frac{K_A [A]}{K_B [B]}$$

La vitesse de la transformation est d'ordre 1 en A mais d'ordre -1 en B. Le réactif B inhibe la réaction ! En effet, si B est plus fortement adsorbé que A, le nombre de sites occupés par A tend vers 0, et donc de même pour le produit $\theta_A \theta_B$. La vitesse est maximale lorsque les réactifs A et B ont des adsorptions similaires ($K_A \sim K_B$)

2. Si [B] est imposée dans le milieu réactionnel, v ne dépend que de [A].

Pour [A] faible ($K_A [A] \ll 1 + K_B [B]$), v tend vers :

$$v = \frac{k_3 K_A K_B [B]}{(1 + K_B [B])^2} [A] = \text{const.} \times [A]$$

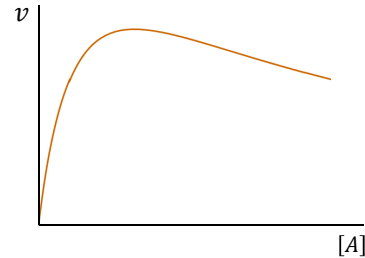
La vitesse de la transformation est proportionnelle à A (ordre 1 en A).

Pour [A] grand ($K_A [A] \gg 1 + K_B [B]$), v tend vers :

$$v = \left(\frac{k_3 K_B [B]}{K_A} \right) \frac{1}{[A]} = \text{const.} \times \frac{1}{[A]}$$

La vitesse est inversement proportionnelle à A (ordre -1 en A).

Allure de la vitesse de la réaction catalysée $A+B \rightarrow$ produits selon le mécanisme LH avec [B] fixé.



57

Catalyse hétérogène

La grande majorité des transformations catalysées suivent un mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood (LH) et les mécanismes de type Eley-Rideal (ER) sont plutôt exceptionnels.

Ces 2 mécanismes (LH et ER) doivent être considérés comme des cas limites idéaux. Les réactions catalysées se situent entre ces 2 mécanismes idéaux et présentent souvent des caractéristiques de chacun.

Les expressions de vitesse proposées pour les transformations catalysées selon les mécanismes LH et ER supposent que la réaction à la surface est l'étape lente du mécanisme. Cette situation est fréquente mais pas systématique. Il arrive par exemple que les produits de la réaction restent fortement adsorbés sur la surface – les produits concourent alors avec les réactifs pour l'occupation des sites de surface. La désorption des produits peut ainsi devenir l'étape cinétique déterminante du mécanisme. De même, les conditions du milieu limitent parfois l'apport des réactifs par diffusion dans la phase fluide et donc la vitesse de la transformation à la surface du solide.

58