

Chapitre Cinétique C-4 Catalyse

***** Comment accélérer un processus chimique *****

A- Généralités

Définition

Modification du mécanisme, profil réactionnel

Catalyse homogène, exemple de loi cinétique

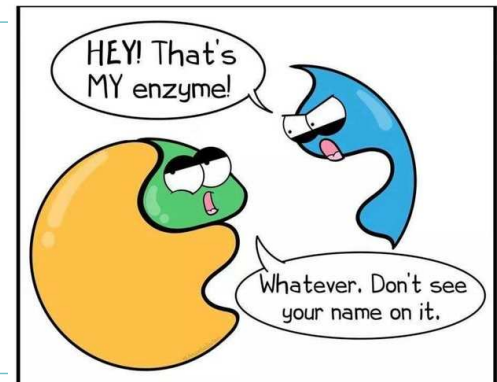
Catalyse hétérogène (pas de connaissances exigibles)

B- Catalyse enzymatique

Présentation, sélectivité, vocabulaire

Modèle de Michaelis Menten

Cas d'un mécanisme avec inhibiteur



Competitive Inhibitors: If it fits, it sits.

A- Généralités

1-Définition

Un **catalyseur** est une substance qui accélère une réaction et se retrouve inchangé à la fin.

- Il n'apparaît pas dans l'équation bilan
- Il est consommé puis régénéré à la fin. Il suffit donc en général d'en mettre peu.
- Il ne change pas l'équilibre : pour une réaction équilibrée, un catalyseur accélère les deux sens et ne change pas la constante d'équilibre (et donc les proportions à l'équilibre)

1

On différencie deux types de catalyse :

- **Catalyse homogène** : le catalyseur et les réactifs sont dans la même phase, liquide en général (ex : H^+ pour l'estérification), rarement gazeux en pratique (ex « indésirable »: les CFC catalysent la décomposition de O_3).
- **Catalyse hétérogène**: il y a au minimum deux phases et le catalyseur est en général un solide, de grande surface spécifique.

Le catalyseur superpose un **autre mécanisme** microscopique pour la réaction bilan, **en plus** du mécanisme sans catalyse (*qui peut toujours se produire, le catalyseur n'empêche rien!*). En général, le nombre d'étape augmente mais elles sont nettement plus rapides que dans le mécanisme initial (sinon, la catalyse n'a pas d'intérêt...). La vitesse v du bilan est alors la somme des deux vitesses :

$$v = v_{\text{mécanisme catalysé}} + v_{\text{mécanisme non catalysé}} \approx v_{\text{mécanisme catalysé}}$$

En pratique, dans une étude cinétique, on considère seulement le mécanisme avec catalyseur, c'est le plus efficace (*sinon, on ne catalyserait pas !*)

Cas fréquent de catalyse :

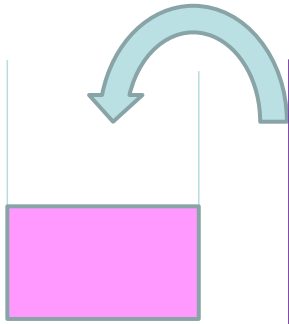
- Catalyse acide :
- Catalyse basique :
- Catalyse redox :
- Catalyse enzymatique :

2

2- Observation qualitative de la catalyse

- Exemple de catalyse redox** : oxydation des ions tartrate par l'eau oxygénée.

La réaction bilan est : $T^{2-} + 5 H_2O_2 \rightarrow 4CO_2 + 6 H_2O + 2HO^-$
 Elle est totale mais lente. Observer l'effet d'un ajout d'ions cobalt Co^{2+} .



- Tartrate double de sodium et potassium NaKT (contient les ions T^{2-})
 - Peroxyde d'hydrogène H_2O_2
 - $T=70^\circ C$
 Puis ajout de $CoCl_2$, qui contient l'ion $Co(II)$, Co^{2+}

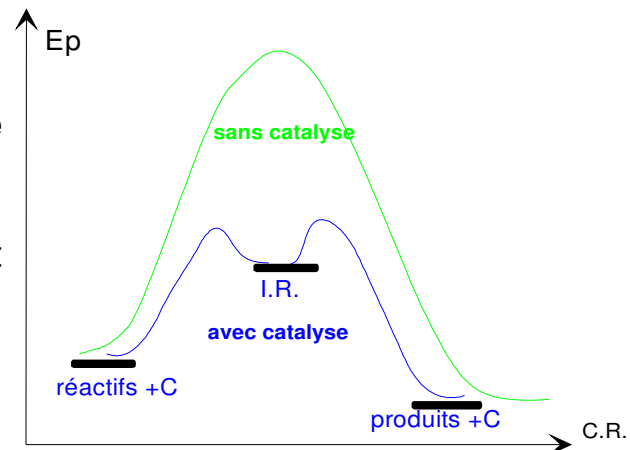
Observations :

Expliquer et commenter en faisant intervenir le couple redox Co^{3+} (vert)/ Co^{2+} (rose)

Condition nécessaire à la catalyse redox : ordre des potentiels standards d'oxydoréduction

3- Profil réactionnel d'une catalyse homogène

Dans l'exemple ci-contre, un processus en une seule étape sans catalyse est superposé à un processus en deux étapes avec un catalyseur C , conduisant au même bilan. L'énergie d'activation avec catalyseur est nettement abaissée, la vitesse augmente.



4- Etude cinétique du cas précédent

* réaction simple, sans catalyseur, une étape:

$A \rightarrow B$ constante de vitesse k \Rightarrow vitesse de réaction non catalysée : $v_{nc} =$

* même réaction bilan avec un catalyseur C , en deux étapes :

(1) $A + C \rightleftharpoons I.R.$ constantes de vitesse k_1 (direct) et k'_1 (inverse)
 (2) $I.R. \rightarrow B + C$ constante de vitesse k_2

Vitesse v_c de la réaction catalysée: $v_c = -\frac{d[A]}{dt} = +\frac{d[B]}{dt}$ d'où $v_c =$

A.E.Q.S. à l'I.R. : $0 =$ $\Rightarrow [I.R.] =$

d'où la vitesse : $v_c =$

- v_c est donc proportionnelle à $[C]$, de la forme $k_c[A][C]$
- la catalyse est efficace à condition que $k_c \cdot [C] \gg k$. Alors, $v = v_{nc} + v_c \approx$

5- Cas de la catalyse hétérogène (culturel, non exigible)

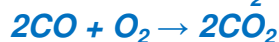
La réaction se fait à la surface du catalyseur **C**. On distingue **5 étapes** :

- 1) Diffusion des réactifs vers **C**
- 2) Adsorption des réactifs sur la surface de **C** = fixation chimique (chimisorption) ou physique (physisorption)
- 3) Réaction bilan, sur le catalyseur : **Réactifs adsorbés** → **Produits adsorbés**
- 4) Désorption des produits
- 5) Diffusion des produits dans l'ensemble du milieu

2) et 3) sont souvent les étapes limitantes. Le catalyseur est souvent un métal de transition sous forme complexe (cf cours de 2A sur les complexes)

Exemple du pot d'échappement catalytique, sur les voitures

Le catalyseur est à base de métaux nobles (**Pt, Rh..**) déposés sur un support en céramique. Il catalyse les combustions complètes et élimine certains résidus (oxyde de carbone, d'azote, hydrocarbures imbrulés, suies) selon :



A la sortie du pot d'échappement on ne devrait donc (théoriquement...) rejeter que **N₂, CO₂ et H₂O**.

Toutefois, le catalyseur n'est efficace qu'au-dessus d'environ 400 °C, température atteinte après quelques kilomètres de conduite (=> inefficace au démarrage et sur les trajets courts). La température élevée provoque de plus une réaction parasite qui crée du **N₂O**, puissant gaz à effet de serre, qui s'ajoute au **CO₂**. Ces catalyseurs sont aussi coûteux et fragiles. En particulier, il existe des poisons de catalyseurs : substances qui s'adsorbent définitivement à la surface (ex: le plomb pour le pot catalytique, d'où la généralisation de l'essence sans plomb).⁵

B- Catalyse enzymatique

1-Présentation, vocabulaire, caractère sélectif

Une **enzyme** est un **catalyseur ultra spécifique**, qui ne catalyse qu'une seule réaction chimique bien précise. C'est le type de catalyse générale des processus biologiques.

Les enzymes sont des macromolécules (protéines) qui fonctionnent grâce à la **reconnaissance de forme**. C'est ce qui est responsable de la spécificité. Seul le « bon » **substrat** (= réactif) peut venir « s'emboîter » sur le site actif de la bonne enzyme (comme une clé dans une serrure).

- ✓ Les enzymes sont actives dans des **conditions fixées de pH et de température**.
- ✓ Le nom de l'enzyme se termine par le suffixe « **ase** »
- ✓ Dans certains cas, une autre molécule (coenzyme) est nécessaire pour activer ou déclencher le processus.
- ✓ On appelle **inhibiteur** une substance qui empêche le fonctionnement de l'enzyme (en bloquant son site actif).

La réaction bilan s'écrit schématiquement :

Le **substrat S** doit d'abord se fixer sur l'enzyme pour former un **complexe enzyme substrat**. La réaction chimique se produit ensuite et le **produit P** est enfin libéré par l'enzyme qui est régénérée.

- Exemple de catalyse enzymatique : effet de la levure de bière (qui contient de la peroxydase) sur l'eau oxygénée



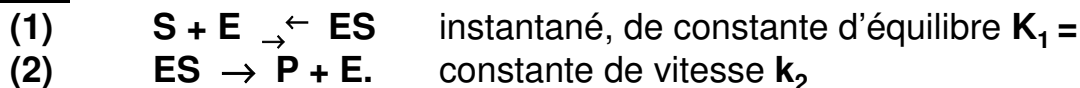
2- Modèle de Michaélis-Menten

On note **S** le substrat, **P** le produit et **E** l'enzyme. Le bilan est $S \rightarrow P$
L'intermédiaire réactionnel sera noté **ES**, c'est le complexe enzyme-substrat

Exprimer la conservation de l'enzyme. On notera $[E]_0$ sa concentration initiale.

a) Hypothèse du pré-équilibre rapide

Mécanisme :



- Quelle est la concentration en enzyme libre dans ces conditions? Exprimer $[ES]$ en fonction de K_1 et $[E]_0$
- Que vaut alors la vitesse du processus ?

7

- Justifier que la vitesse maximale (aussi appelée « activité » de l'enzyme) est $v_{\max} = k_2[E]_0$.

Cette vitesse dépend-t-elle de la concentration en substrat ?

- On appelle constante de Michaelis K_M la concentration de substrat pour que la vitesse soit $\frac{1}{2} v_{\max}$. Exprimer K_M
- Expression de la vitesse en fonction de v_{\max} et K_M :

- On suppose maintenant que $v = v_{\max}$ Quel est alors l'ordre de la réaction?

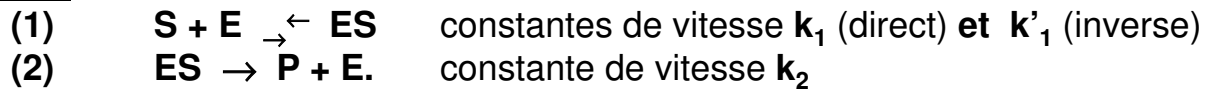
Expression de $[S]_{(t)}$ si $v = v_{\max}$:

Représenter $[S]_{(t)}$ et discuter de la validité de ces conditions

8

b) Etude plus complète avec application de l'A.E.Q.S

Mécanisme :



- On prend maintenant en compte les vitesses de l'étape (1). En appliquant l'AEQS à **ES**, exprimer la vitesse **v** de la réaction en fonction des constantes, de **[S]** et de **[E]₀** (attention, pas de **[E]**)

- Quelle est la vitesse maximale **v_{max}**?
- On pose la constante de Michaélis : **K_M = (k'₁ + k₂)/k₁**. A quoi est-t-elle homogène ?
- Exprimer la vitesse **v** en fonction de **v_{max}**, **K_M** et de **[S]**

9

- Si **[S]=K_M**, que vaut la vitesse?
- Donner l'allure de la courbe **v** en fonction de **[S]**

c) Pour conclure, on cherche toujours à mettre v sous la forme :

3- Linéarisations possibles

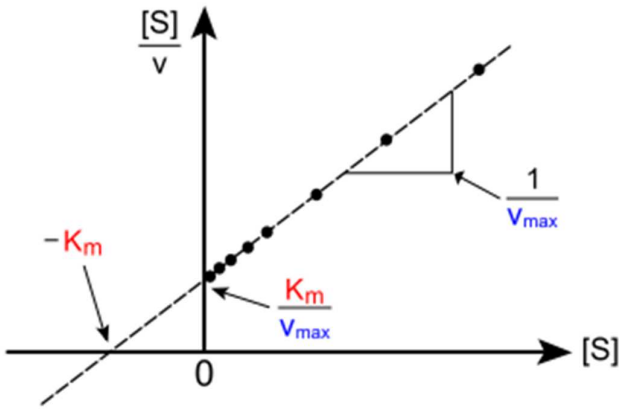
L'objectif est ici de déterminer **v_{max}** et **K_M** par linéarisation

- a) Montrer que le tracé de **1/v** en fonction de **1/[S]** permet d'accéder aux valeurs de **v_{max}** et **K_M**. (= linéarisation de Lineweaver-Burke) et donner son allure.

Préciser les coordonnées du point d'intersection avec l'axe des abscisses

10

b) Autre linéarisation : justifier le tracé ci-dessous



4- Inhibition du processus enzymatique

Un inhibiteur est une espèce qui empêche le bon déroulement de la réaction enzymatique. Il peut agir de différentes manières :

- En se fixant à la place du substrat sur l'enzyme (Inhibiteur compétitif). Il empêche **S** de se fixer sur **E**.
- En se fixant sur le complexe **ES** et en empêchant la libération du produit **P** (Inhibiteur incompétitif).
- En se fixant indifféremment sur **E** et **ES** et en empêchant la réaction sur **E**. (Inhibiteur non compétitif).

11

Le mécanisme à prendre en compte sera fourni dans les énoncés.

- *Trois expériences avec une concentration d'inhibiteur compétitif variable sont menées. On obtient les linéarisations ci-contre. Pour quelle expérience a-t-on le plus d'inhibiteur?*

