

Cinétique des réactions complexes

Dans le chapitre 2 (*Cinétique chimique*), nous avons présenté quelques lois d'évolution des espèces chimiques durant une réaction. Les situations présentées ne sont cependant pas toujours aussi simples et un grand nombre de réactions chimiques rencontrées au laboratoire, dans l'industrie ou dans les systèmes biologiques, mettent en jeu des processus beaucoup plus complexes. Ainsi, la réaction de combustion du dihydrogène dans le dioxygène met en jeu plusieurs dizaines d'étapes élémentaires différentes et un grand nombre d'espèces chimiques présentes transitoirement durant la transformation.

L'objectif du présent chapitre est de montrer que, dans de nombreux cas, la cinétique des réactions complexes peut commodément se ramener aux lois simples présentées dans le chapitre 2, moyennant quelques approximations dont nous nous montrerons l'intérêt et le domaine de validité. Dans ce cadre, l'outil de programmation Python sera mobilisé pour aider à la compréhension des approximations réalisées et à la résolution de cas complexes. Nous terminerons cette présentation des lois cinétiques des réactions complexes par la catalyse dont l'importance ne saurait être sous-estimée en raison de l'étendue de son champ d'application, en chimie biologique et dans les procédés mis en œuvre dans l'industrie chimique notamment.

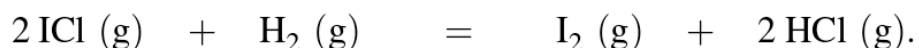
1 Réactions complexes

L'analyse cinétique des réactions chimiques rencontrées au laboratoire ou dans les processus naturels amène rapidement à la conclusion que la plupart d'entre elles ne peuvent se ramener à une seule étape élémentaire, soit qu'elles ne possèdent pas une loi de vitesse d'ordre simple, soit qu'elles donnent lieu à la formation de différents produits. Ces réactions complexes appelées aussi réactions composées ou par stades sont constituées de plusieurs étapes élémentaires organisées de façons très variées. Les différentes étapes élémentaires constituent le **mécanisme réactionnel** ou **schéma mécanistique** de la réaction.

1.1 Types de réactions complexes

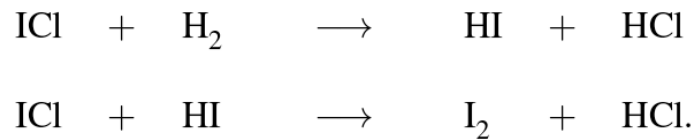
Analyse d'un exemple

Considérons la réaction du chlorure d'iode sur le dihydrogène :



L'analyse cinétique montre que cette réaction est du premier ordre en chacun des réactifs et possède une loi de vitesse d'ordre deux ($r = k[\text{ICl}][\text{H}_2]$), ce qui traduit une différence entre la

stœchiométrie de la transformation et la loi cinétique du processus. Si cette transformation s'effectue en un acte élémentaire, la loi de vitesse doit être du troisième ordre ($r = k[\text{ICl}]^2[\text{H}_2]$). L'écart entre la loi de vitesse prévue et celle observée a conduit à proposer un schéma mécanistique faisant intervenir deux étapes élémentaires bimoléculaires :



Nous observons que la loi de vitesse de la transformation du chlorure d'iode avec le dihydrogène en chlorure d'hydrogène et diiode suit celle de la première étape élémentaire du processus, aspect sur lequel nous reviendrons dans ce chapitre.

En généralisant, il est possible de conclure à la présence d'une réaction composée en présence de quatre indices :

- la **stœchiométrie de l'équation-bilan** fait intervenir plus de deux réactifs ; en raison de la rareté des actes élémentaires trimoléculaires (voir chapitre 6, *Substitutions nucléophiles et β -éliminations*), la majorité des réactions chimiques dont la stœchiométrie fait intervenir trois espèces ou plus se produit nécessairement *via* une séquence de deux étapes élémentaires au moins ;
- l'**expression de la loi de vitesse** ; l'absence de correspondance entre la stœchiométrie de la réaction chimique et la loi de vitesse permet de conclure à l'existence de plus d'une étape élémentaire ;
- l'**existence d'espèces transitoires** détectables seulement pendant la réaction chimique ; lorsque l'existence d'une espèce chimique transitoire est avérée, le schéma mécanistique de la réaction doit prendre en compte leur existence ;
- le **nombre de liaisons formées et rompues** lors de la transformation chimique ; de même que les actes élémentaires n'impliquent qu'exceptionnellement plus de deux espèces chimiques, la probabilité de rupture simultanée de plusieurs liaisons est très réduite. Si l'équation-bilan suppose la rupture de plus de deux liaisons, il est raisonnable de considérer que le processus de transformation fait intervenir plus d'une étape élémentaire.

La réaction du chlorure d'iode sur le dihydrogène satisfait à deux de ces conditions : si la réaction s'effectue en une seule étape élémentaire, cela suppose la rupture de trois liaisons covalentes (et la formation de trois autres liaisons) et une loi de vitesse d'ordre global trois.

Typologie des réactions complexes

Les réactions complexes sont classées en deux grands types : les réactions en **séquence ouverte** et les réactions en **séquence fermée**.

- les réactions en séquence ouverte correspondent à une série d'étapes élémentaires réalisées toujours selon le même ordre (d'où le terme de séquence). Les séquences peuvent être linéaires (formation d'un produit unique) ou ramifiées (plusieurs produits). L'équation-bilan d'une réaction chimique en séquence linéaire est la somme des équations-bilans des étapes élémentaires.

- les réactions en séquence fermée correspondent à un processus au cours duquel le produit final résulte d'une série d'étapes élémentaires répétées de manière cyclique. Les réactions en séquence fermée sont également appelées **réactions en chaîne** ; c'est le cas des réactions de combustion (dihydrogène, hydrocarbures. . .), ou de polymérisation.

1.2 Réactions en séquence ouverte

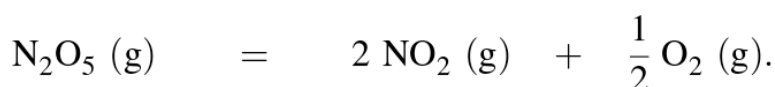
Réactions consécutives

Ces réactions se déroulent selon une séquence d'étapes élémentaires distinctes au cours desquelles le produit de la première étape élémentaire est le réactif pour une étape suivante :



Les étapes élémentaires peuvent être mono ou bimoléculaires.

Exemple : la réaction de décomposition du pentaoxyde de diazote :



La première étape, monomoléculaire, correspond à la rupture d'une liaison azote-oxygène :



La deuxième étape correspond à la rupture d'une liaison azote-oxygène :



La troisième étape, bimoléculaire, correspond à la rupture de deux liaisons azote-oxygène et formation d'une liaison azote-oxygène :



Dans les réactions consécutives, il peut se produire des phénomènes de rétroaction (voir figure 8.1) : un des produits de la séquence interagit avec une étape de manière positive (accélération) ou négative (inhibition). La rétroaction est très fréquente dans les réactions chimiques présentes dans les systèmes biologiques.

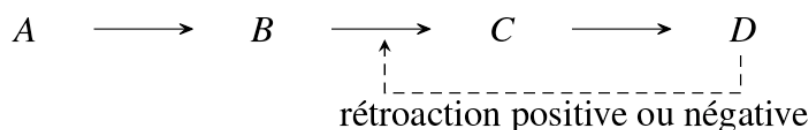
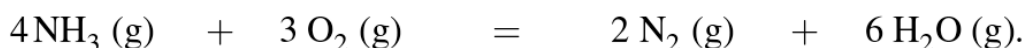
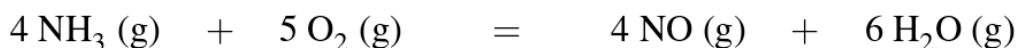


FIGURE 8.1 – Rétroaction dans une séquence linéaire de réactions

Réactions parallèles

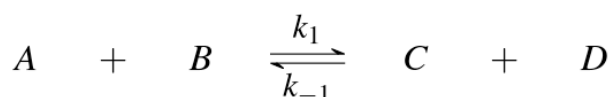
Lorsqu'un réactif peut conduire de manière indépendante à deux produits, on se trouve en présence de **réactions parallèles**. Ainsi l'ammoniac peut être oxydé par le dioxygène en oxyde d'azote ou diazote selon deux séquences différentes de réactions dont les équations-bilans sont :



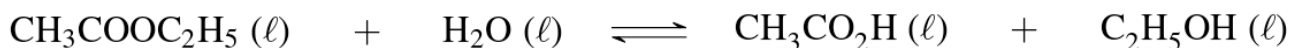
Dans ces deux réactions chimiques, les actes élémentaires qui composent chaque séquence et leurs surfaces d'énergie potentielle sont différents. Cette situation correspond à la réalisation simultanée de deux réactions chimiques indépendantes au sein d'un même système et se rencontre fréquemment. L'analyse cinétique des réactions parallèles ne présente pas de difficulté particulière et peut généralement être traitée au moyen des outils présentés dans le chapitre 2 (*Cinétique chimique*).

Réactions opposées

Les réactions examinées jusqu'à présent ont toutes été considérées comme totales. Dans certaines situations, la réaction de formation d'espèces chimiques *C* et *D* à partir de *A* et *B* avec une constante de vitesse k_1 peut s'accompagner de la réaction de *C* sur *D* pour redonner *A* et *B* avec une constante de vitesse notée k_{-1} .



Ces **réactions opposées** aboutissent à des situations d'équilibre chimique. Un exemple de ce type de situation est la réaction d'hydrolyse des esters en milieu acide :



ou encore la dimérisation du dioxyde d'azote en tétraoxyde de diazote :



En toute rigueur, lors du déroulement de toute étape élémentaire thermique, la réaction opposée se produit également et devrait théoriquement être prise en compte dans l'analyse cinétique du système considéré. Cependant, les conditions montrent que la vitesse de cette réaction inverse est souvent négligeable devant la vitesse de la réaction directe, tout particulièrement lorsque le taux d'avancement de la réaction est encore faible ou lorsque la constante d'équilibre de la réaction est très grande.

Il existe enfin des transformations chimiques qui font intervenir simultanément les différents types de processus évoqués ci-dessus. Ainsi la réaction du 2-chloro-2-méthylpropane en milieu aqueux (voir figure 8.2) conduit à un mélange de produit de substitution (2-méthylpropan-2-ol) et de produit d'élimination (méthylpropène). Le mécanisme est une composition de réactions opposées, consécutives et parallèles.

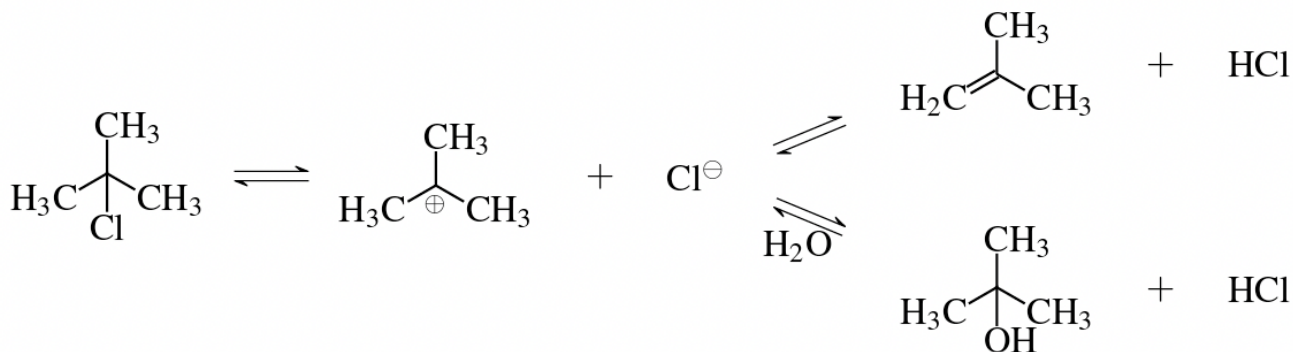


FIGURE 8.2 – Réaction du 2-chloro-2-méthylpropane en milieu aqueux

Leur analyse cinétique détaillée ne sera pas envisagée ici.

1.3 Réactions en séquence fermée

Les réactions en séquence fermée correspondent à une série d'étapes élémentaires au cours desquelles une espèce chimique formée dans une étape élémentaire peut être régénérée à l'issue d'une étape ultérieure du processus et entrer de nouveau en réaction. Au cours de la réaction, une suite d'actes élémentaires se répète de manière cyclique puisque les espèces chimiques réagissantes sont renouvelées. Considérons une séquence simple constituée de deux étapes élémentaires (voir figure 8.3) :

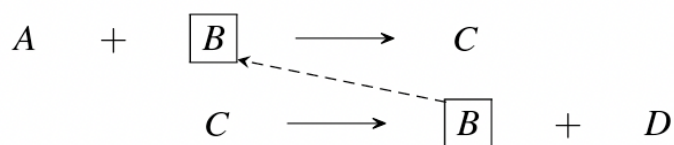


FIGURE 8.3 – Exemple d'une séquence fermée

L'espèce chimique A réagit dans une première étape élémentaire avec B pour donner C . Dans une deuxième étape élémentaire, C conduit au produit D et régénère l'espèce chimique B . Celle-ci peut alors de nouveau réagir avec A en répétant la séquence; le bilan est la transformation de A en D . Dans les réactions en séquence fermée, l'équation-bilan de la réaction chimique est généralement différente de la somme des équations-bilans des étapes élémentaires.

On distingue les **réactions en chaîne linéaire** dans lesquelles chaque cycle consomme et produit le même nombre d'espèces réactives et les **réactions en chaîne ramifiée** dans lesquelles chaque cycle produit plus d'espèces réactives qu'il n'en consomme (voir figure 8.4) :

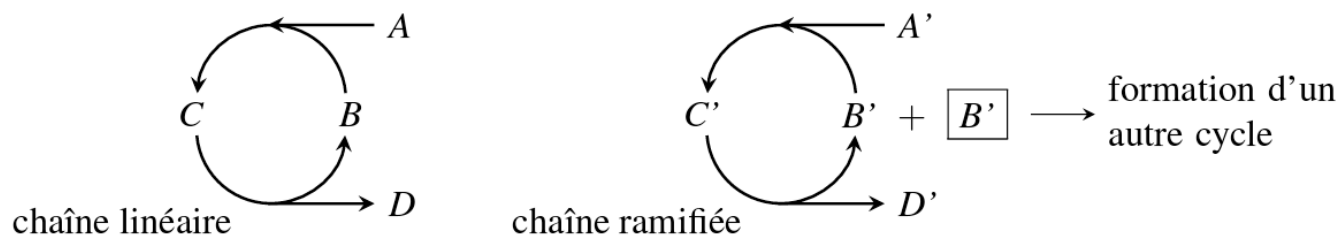
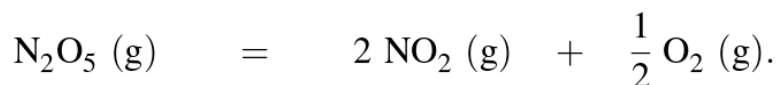


FIGURE 8.4 – Processus des chaînes linéaires et ramifiées

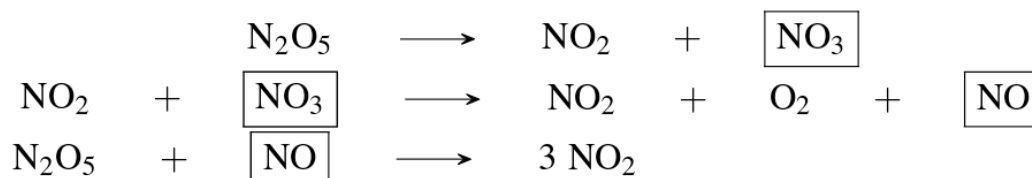
La cinétique des réactions en chaîne ramifiée ne sera pas examinée dans ce cours.

1.4 Intermédiaires réactionnels

Le chapitre 6 (*Substitutions nucléophiles et β -éliminations*) a été l'occasion de présenter un premier type d'intermédiaire réaction : les carbocations. Nous examinons maintenant des situations plus diverses. Considérons la décomposition du pentaoxyde de diazote, d'équation-bilan :



Le mécanisme suivant en trois étapes élémentaires rend compte des observations expérimentales. Deux espèces chimiques interviennent dans ce mécanisme mais elles ne se trouvent pas dans l'équation-bilan de la réaction.



Le trioxyde d'azote NO_3 est produit lors de la première étape élémentaire et il réagit avec le dioxyde d'azote dans la deuxième étape, laquelle produit le monoxyde d'azote NO qui réagit dans la troisième étape avec le pentaoxyde de diazote. Ces deux espèces chimiques qui n'apparaissent pas dans l'équation-bilan portent le nom générique d'**intermédiaire réactionnel**.

Définition

Un **intermédiaire réactionnel** peut être une molécule, un ion ou un radical. Il ne figure ni parmi les réactifs ni parmi les produits de l'équation-bilan d'une réaction, mais est présent dans le milieu réactionnel pendant le déroulement de la réaction. L'intermédiaire réactionnel est produit d'une étape et réactif pour une ou des étapes suivantes au cours d'une séquence d'actes élémentaires.

Dans la décomposition du pentaoxyde de diazote, les deux espèces chimiques NO_3 et NO apparaissent instables dans les conditions de la réaction puisqu'elles réagissent avec une autre espèce. Ce caractère instable des intermédiaires réactionnels n'est cependant pas une notion absolue, mais relative aux conditions (température, solvant, nature des autres espèces chimiques présentes) dans lesquelles l'espèce chimique considérée se trouve au cours de la réaction. Ainsi le monoxyde d'azote NO , lorsqu'il est isolé, est stable ; c'est un gaz qui se liquéfie à -159°C à pression ordinaire ; cependant, comme il réagit avec le pentaoxyde de diazote, il est instable dans les conditions de la réaction. Le trioxyde d'azote NO_3 est instable et n'a pu être isolé, c'est une espèce chimique toujours transitoire dont la présence peut être détectée au moyen de méthodes physico-chimiques, en général des spectroscopies.

De même dans la réaction du chlorure d'iode avec le dihydrogène, l'iodure d'hydrogène, espèce chimique stable lorsqu'elle est isolée, est ici un intermédiaire réactionnel. Le caractère transitoire des intermédiaires réactionnels rencontrés dans les réactions chimiques varie en fonction de leur stabilité thermodynamique et des conditions dans lesquelles ils se trouvent placés lors de la séquence d'actes élémentaires. Aussi la durée de vie des intermédiaires réactionnels s'échelonne sur un très grand domaine de temps, de quelques microsecondes à plusieurs heures.

Atomes et radicaux

Les atomes et les radicaux sont produits par rupture **homolytique** d'une liaison covalente. Le terme homolytique signifie que, lors de cette rupture, les électrons de la liaison covalente se partagent entre les deux fragments, chacun possédant un électron célibataire (non apparié). Celui-ci est symbolisé par un point ($\bullet$). La rupture de la liaison peut être initiée par apport d'énergie thermique (thermolyse) ou photochimique (photolyse).



En présence d'un rayonnement ultraviolet approprié, le dibrome se dissocie de façon homolytique (voir figure 8.5) :

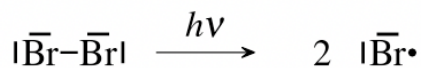


FIGURE 8.5 – Dissociation homolytique d'une molécule de dibrome

Une grande diversité d'atomes et de radicaux intervient dans des réactions chimiques. Dans le cas des radicaux, l'électron non apparié peut être porté par des atomes variés : carbone (ex : radical méthyle $\text{CH}_3\bullet$), soufre (ex : radical thiophénoxy $\text{C}_6\text{H}_5-\text{S}\bullet$), oxygène (ex : radical phénoxy $\text{C}_6\text{H}_5-\text{O}\bullet$)...

La présence de radicaux carbonés comme intermédiaires réactionnels a été mise en évidence par PANETH en 1929 au moyen de l'expérience représentée figure 8.6. Des vapeurs de tétraméthylplomb ($\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$) entraînées par un courant de diazote passent dans un tube chauffé localement à 450°C ; on constate, à distance du point de chauffage, la formation d'un anneau de plomb métallique issu de la décomposition du tétraméthylplomb sans apparition de produit dans le piège (tube refroidi qui condense toutes les vapeurs) de sortie du tube.

Dans un second temps, le miroir de plomb ayant été formé, le point de chauffage est déplacé en amont du tube : on constate alors l'apparition d'un second miroir de plomb et, simultanément, la disparition du premier miroir ainsi que la production de tétraméthylplomb dans le piège de sortie du tube.

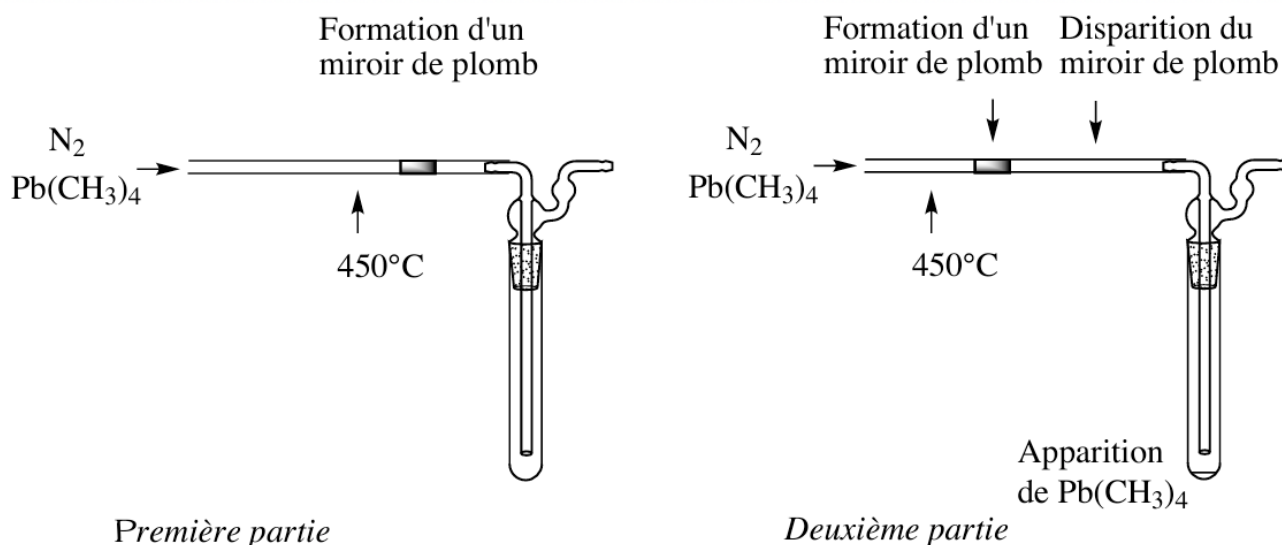


FIGURE 8.6 – Expérience des miroirs de PANETH

L'interprétation proposée par PANETH fait intervenir la réaction de décomposition du tétraméthylplomb en plomb métallique et des radicaux méthyle :



Les radicaux méthyle obtenus se recombinent pour donner de l'éthane :



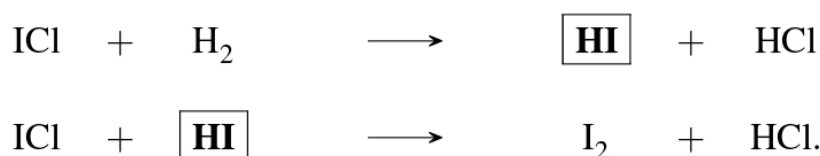
Dans la seconde partie de l'expérience, les radicaux formés lors du chauffage réagissent avec le miroir de plomb déposé plus loin dans le tube pour redonner le tétraméthylplomb :



L'existence de radicaux méthyle est corroborée par une autre expérience dans laquelle le premier miroir de plomb est remplacé par un miroir de zinc et la deuxième partie de l'expérience est répétée. Les espèces chimiques en phase gazeuse issues de la décomposition du tétraméthylplomb en passant sur le miroir de zinc conduisent à la disparition de celui-ci et à la formation de diméthylzinc ($\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$) dans le piège de sortie.

Molécules

Les molécules peuvent jouer le rôle d'intermédiaires réactionnels, ainsi dans la réaction du chlorure d'iode avec le dihydrogène, la molécule d'iodure d'hydrogène apparaît dans la première étape élémentaire du mécanisme et est consommée dans la suivante.



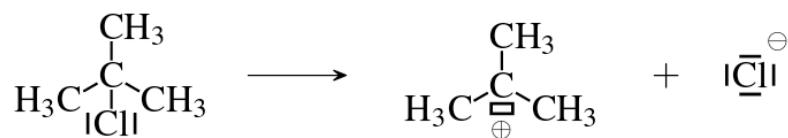
Ions

Ils sont produits par rupture **hétérolytique** d'une liaison covalente au cours de laquelle les électrons de la liaison restent associés. Il se forme une espèce cationique et une espèce anionique.

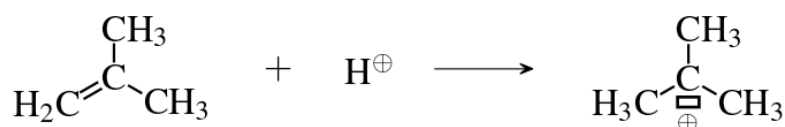


Lorsque la charge positive est portée par un atome de carbone, on parle de carbocation, de carbanion si la charge portée par l'atome est négative. La présence d'une autre espèce chimique (catalyseur) peut être nécessaire pour effectuer cette dissociation.

Exemple 1 : formation d'un carbocation par rupture d'une liaison carbone-halogène.



Exemple 2 : formation d'un carbocation par protonation d'un alcène.



À la différence des radicaux susceptibles d'intervenir dans des réactions réalisées en phase gazeuse ou en solution, les intermédiaires réactionnels ioniques ne sont généralement produits qu'en solution.

1.5 Mécanisme réactionnel et diagrammes d'énergie potentielle

Le **mécanisme réactionnel**, ou **schéma mécanistique**, d'une réaction chimique est la séquence des actes élémentaires par lesquels les réactifs sont transformés en produits. Dans le cas de réactions complexes, il est d'usage d'utiliser un seul diagramme d'énergie potentielle afin de repérer les différentes espèces chimiques (réactifs, intermédiaires et produits). Nous avons vu précédemment que la coordonnée de réaction d'un acte élémentaire dans un diagramme $E_p = f(CR)$ n'est pas une variable simple, mais composée.

Dans le cas d'un diagramme où se trouvent portées plusieurs étapes élémentaires successives, la signification physique de la coordonnée de réaction est encore plus réduite. Chaque étape élémentaire possède sa coordonnée de réaction propre (variable ou composition de variables géométriques) et les actes élémentaires successifs d'une séquence impliquent en général des liaisons chimiques différentes.

La représentation des intermédiaires réactionnels sur des diagrammes d'énergie potentielle fait apparaître différentes situations. L'intermédiaire réactionnel peut être plus haut en énergie que le réactif (voir figure 8.7) :

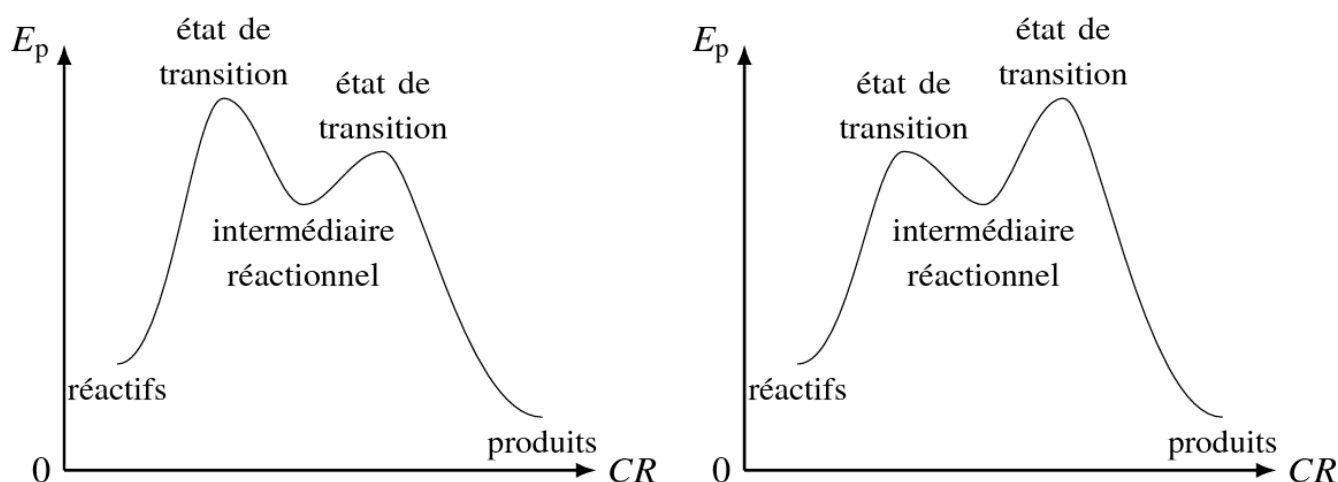


FIGURE 8.7 – $E_p = f(CR)$ pour un IR plus haut en énergie que les réactifs

Ceci correspond à une situation fréquemment rencontrée, par exemple pour la réaction de décomposition du pentaoxyde de diazote, l'intermédiaire trioxyde d'azote (NO_3) est plus haut en énergie que le pentaoxyde de diazote ; ou encore, le carbocation issu de la protonation d'un alcène est plus haut en énergie que les réactifs. On parle dans ce cas d'un **intermédiaire réactionnel instable**.

L'intermédiaire réactionnel peut aussi être plus bas en énergie que le réactif (voir figure 8.8) :

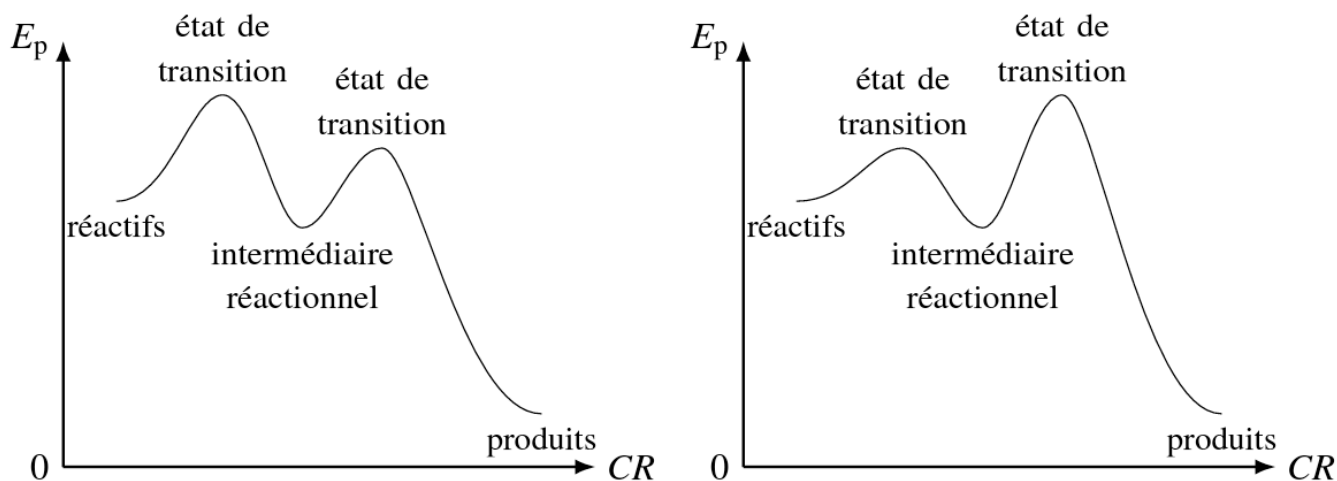


FIGURE 8.8 – $E_p = f(CR)$ pour un IR plus bas en énergie que les réactifs

Ainsi que cela est représenté sur les figures 8.7 et 8.8, lors d'une réaction par stades, les états de transition peuvent être d'énergie très variée. Le point commun entre ces différents diagrammes énergétiques est que l'intermédiaire réactionnel correspond toujours à un **minimum local d'énergie** sur un diagramme d'énergie potentielle.

L'existence de plusieurs réactions se déroulant de manière simultanée au sein d'un même système amène parfois à comparer les cinétiques des étapes élémentaires. Deux règles sont utilisées pour effectuer ces comparaisons de manière rigoureuse :

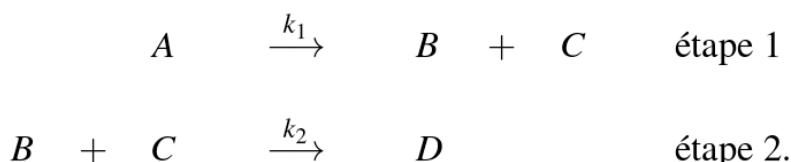
- la constante de vitesse est le critère de comparaison des étapes élémentaires (la vitesse ne peut être utilisée en raison des termes de concentration présents dans son expression) ;
- la comparaison doit porter sur des constantes de vitesse de même dimension.

Une notion très utile pour effectuer la comparaison d'étapes élémentaires est la **durée de vie moyenne** d'une espèce réactive (notée τ) appelée également **temps caractéristique**. Dans le cas d'une réaction d'ordre un dont la constante de vitesse est k_1 , l'évolution au cours du temps de la concentration d'une espèce chimique X est une loi de décroissance exponentielle ($[X] = [X]_0 \exp(-k_1 t)$) ; le temps caractéristique de l'espèce chimique X est alors $\tau_1 = \frac{1}{k_1}$.

À une réaction du premier ordre rapide (caractérisée par une constante de vitesse élevée) correspond une faible durée de vie moyenne des espèces chimiques. Or nous avons vu que, dans le cas d'un acte élémentaire, la constante de vitesse est liée à l'énergie d'activation, laquelle renvoie à la différence d'énergie potentielle entre l'état initial et l'état de transition. Il est ainsi possible d'associer le temps caractéristique d'une espèce chimique et sa position sur un diagramme énergétique ; plus l'énergie potentielle d'une espèce chimique est élevée, plus son temps caractéristique est faible. Ceci permet de comprendre pourquoi les expériences sur les espèces chimiques au voisinage de l'état de transition nécessitent des méthodes très rapides (10^{-12} s – 10^{-15} s, spectroscopie femtoseconde), alors que les espèces chimiques situées dans les minima d'énergie peuvent être observées au moyen de méthodes plus « lentes » (de 10^{-6} s à 1 s, spectroscopies classiques UV-visible, IR...).

2 Lois cinétiques des systèmes complexes

Les systèmes complexes que nous nous proposons d'analyser maintenant sont constitués d'au minimum deux étapes élémentaires qui peuvent être organisées de façons variées (réactions consécutives, parallèles, opposées. . .). Dans toutes les situations examinées par la suite nous considérerons que la loi de vitesse des étapes élémentaires s'exprime comme un produit de la constante de vitesse par le monôme des concentrations des réactifs (ceci constitue la loi de VAN'T HOFF). Ainsi dans la séquence simple suivante constituée de deux étapes élémentaires :



La première étape élémentaire, monomoléculaire, possède une loi de vitesse du premier ordre ($r_1 = k_1[A]$). La deuxième étape élémentaire, bimoléculaire, possède une loi de vitesse du deuxième ordre ($r_2 = k_2[B][C]$).



Si le solvant participe à une étape élémentaire bimoléculaire, la loi de vitesse de cette étape est du premier ordre en raison de la dégénérescence d'ordre. La concentration en solvant reste à peu près constante durant la réaction.

2.1 Méthode d'établissement des lois cinétiques

Considérons le cas présenté ci-dessus, le tableau d'avancement est :

A	B	C	D
$n_o - \xi_1$	$\xi_1 - \xi_2$	$\xi_1 - \xi_2$	ξ_2

avec ξ_1 avancement pour l'étape 1 et ξ_2 avancement pour l'étape 2. Comme $v_i = \frac{1}{V} \frac{d\xi_i}{dt}$, dans l'hypothèse d'une réaction effectuée à volume constant, cela conduit aux expressions suivantes pour A et D :

$$\frac{d[A]}{dt} = -r_1 \quad \text{et} \quad \frac{d[D]}{dt} = r_2.$$

Dans le cas de B et C, l'expression est :

$$\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{V} \left[\frac{d\xi_1}{dt} - \frac{d\xi_2}{dt} \right] = r_1 - r_2.$$

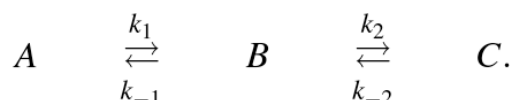
La méthode de détermination des lois d'évolution temporelle des espèces chimiques dans un processus cinétique complexe est la suivante :

- **décomposer** le système en une série d'étapes élémentaires (c'est-à-dire proposer un mécanisme réactionnel) ;

- **appliquer** les lois de vitesse (du premier ou du deuxième ordre) à chaque espèce de chaque étape élémentaire (réactif et produit). L'espèce X d'une étape élémentaire est affectée d'une vitesse d'apparition, de disparition ou des deux types simultanément selon le cas ;
- **sommer**, pour chaque espèce, les vitesses de formation ou de disparition pour l'ensemble des étapes élémentaires ;
- **résoudre** le système d'équations différentielles afin d'obtenir les lois de vitesse pour les différentes espèces chimiques.

Si $r_{(X)} > 0$, il y a globalement apparition de l'espèce X , si $r_{(X)} < 0$, il y a globalement disparition de l'espèce X .

Considérons le système plus complexe suivant dans lequel chaque étape élémentaire est de molécularité 1 :



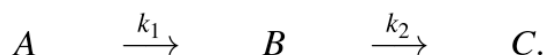
En appliquant cette règle aux composés A , B et C , on établit le système d'équations différentielles suivant :

$$\begin{aligned} \frac{d[A]}{dt} &= -r_1 + r_{-1} &= -k_1[A] + k_{-1}[B] \\ \frac{d[B]}{dt} &= r_1 - r_{-1} - r_2 + r_{-2} &= k_1[A] - k_{-1}[B] - k_2[B] + k_{-2}[C] \\ \frac{d[C]}{dt} &= r_2 - r_{-2} &= k_2[B] - k_{-2}[C] \end{aligned}$$

Ce système d'équations différentielles linéaires possède des solutions analytiques et peut être résolu au moyen de méthodes mathématiques (utilisation de matrices ou méthode de la transformée de LAPLACE, nous examinons plus loin un système cinétique de ce type, voir le paragraphe *Contrôle cinétique-contrôle thermodynamique*). Nous commençons avec un système cinétique plus simple dont la résolution analytique ne présente pas de difficulté.

2.2 Analyse cinétique du système $A \rightarrow B \rightarrow C$

Ce système cinétique a été examiné pour la première fois en 1866 par HARCOURT et ESSON. Il constitue le système de réactions complexes consécutives le plus simple à étudier.



Les conditions initiales sont : $[A] = [A]_0$; $[B] = 0$ et $[C] = 0$ à $t = 0$.

Le système d'équations différentielles est :

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] \quad \frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] \quad \frac{d[C]}{dt} = k_2[B].$$

La résolution de la première équation différentielle conduit à l'expression connue :

$$[A] = [A]_o \cdot \exp(-k_1 t). \quad (8.1)$$

La vitesse de formation de B est donnée par l'équation :

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1 [A]_o \cdot \exp(-k_1 t) - k_2 [B].$$

Par intégration, somme de la solution de l'équation homogène et de la solution particulière de l'équation non homogène, cette équation donne :

$$[B] = [A]_o \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)]. \quad (8.2)$$

La variation de $[C]$ au cours du temps est trouvée en considérant l'équation de conservation de la matière :

$$[A] + [B] + [C] = [A]_o \quad \text{alors} \quad [C] = [A]_o - [A] - [B]$$

d'où il vient :

$$[C] = \frac{[A]_o}{k_2 - k_1} [k_2(1 - \exp(-k_1 t)) - k_1(1 - \exp(-k_2 t))]. \quad (8.3)$$

La figure 8.9 montre le tracé en fonction du temps de $[A]$, $[B]$ et $[C]$.

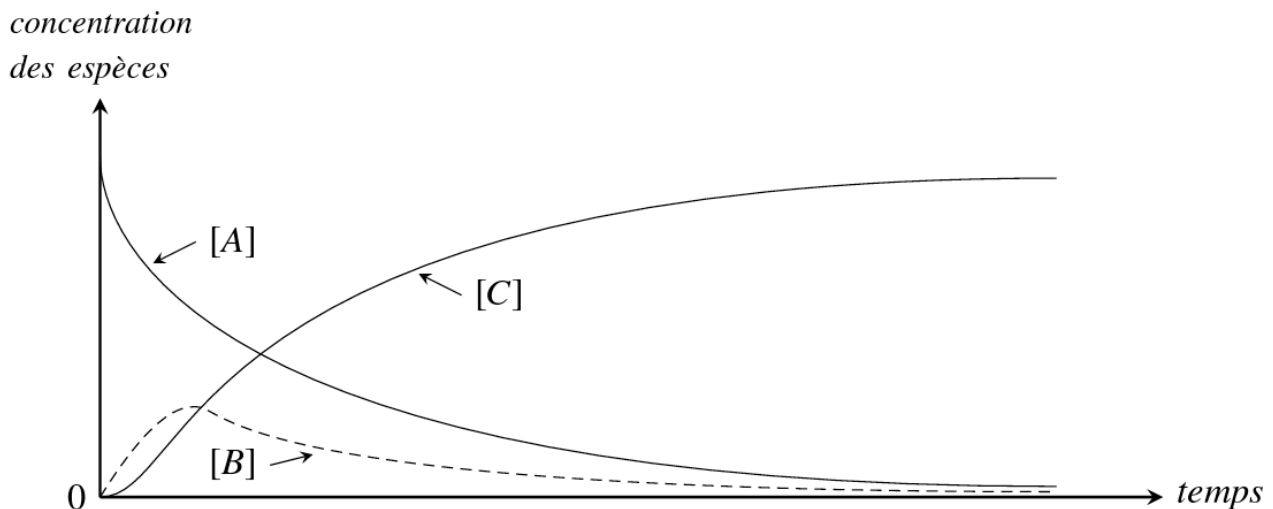


FIGURE 8.9 – Concentrations $[A]$, $[B]$, et $[C]$ en fonction du temps pour le système $A \rightarrow B \rightarrow C$

- l'évolution de $[A]$ au cours du temps est celle d'un système du premier ordre déjà analysé dans le chapitre 2 (*Cinétique chimique*);
- l'évolution de $[B]$ en fonction du temps permet de distinguer deux périodes : une augmentation de $[B]$ (vitesse positive) jusqu'à une valeur maximale suivie d'une décroissance (vitesse négative);
- l'évolution de $[C]$ dépend également de deux périodes précédentes :
 - pour $[B] < [B]_{\max d}$, la vitesse de formation de C croît au court du temps,
 - pour $[B] > [B]_{\max d}$, la vitesse de formation de C reste positive mais décroît.

La courbe $[C] = f(t)$ possède une forme caractéristique appelée **sigmoïde**. La valeur de $[B]_{\max d}$ peut être calculée en utilisant l'égalité des vitesses de formation et de disparition de B , soit $k_1[A] = k_2[B]$; il vient alors :

$$k_1[A]_o \cdot \exp(-k_1 t_{\max d}) = \frac{[A]_o \cdot k_1 k_2}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 t_{\max d}) - \exp(-k_2 t_{\max d})]$$

ce qui conduit à :

$$t_{\max d} = \frac{1}{k_2 - k_1} \ln \left(\frac{k_2}{k_1} \right). \quad (8.4)$$

À $t_{\max d}$, l'égalité des vitesses ($k_1[A](t_{\max d}) = k_2[B](t_{\max d})$) se traduit par :

$$k_2[B]_{\max d} = k_1[A]_o \cdot \exp(-k_1 t_{\max d}).$$

En posant $x = \frac{k_2}{k_1}$ et en remplaçant $t_{\max d}$ dans l'équation 8.4, il vient :

$$\frac{[B]_{\max d}}{[A]_o} = \frac{1}{x} \exp \left(\frac{\ln x}{1 - x} \right).$$

On obtient une expression de $\frac{[B]_{\max d}}{[A]_o}$ qui ne dépend que du rapport $\frac{k_2}{k_1}$

$$\frac{[B]_{\max d}}{[A]_o} = x \left(\frac{x}{1 - x} \right).$$

La table 8.1 montre que plus le rapport $\frac{k_2}{k_1}$ est élevé, plus la valeur de $\frac{[B]_{\max d}}{[A]_o}$ est faible.

$\frac{k_2}{k_1}$	2	5	10	20	50	100	200	500
$\frac{[B]_{\max d}}{[A]_o}$	0,25	0,134	0,077	0,043	0,018	0,009	0,005	0,002

TABLE 8.1 – Valeurs de $\frac{[B]_{\max d}}{[A]_o}$ en fonction du rapport $\frac{k_2}{k_1}$

À partir de l'expression de $t_{\max}$ (équation 8.4), il est possible de calculer le taux d'avancement volumique χ (avec $\chi = \frac{x}{x_{\max d}}$) pour les valeurs de $t_{\max d}$ en fonction du rapport $\frac{k_2}{k_1}$. En prenant comme hypothèse que la réaction est totale, $\chi = \frac{x}{[A]_o}$, d'où :

$$\chi = \frac{[A]_o - [A]_o \cdot \exp(-k_1 t_{\max d})}{[A]_o} = 1 - \exp(-k_1 t_{\max d}).$$

En utilisant l'expression de $t_{\max d}$ et avec $x = \frac{k_2}{k_1}$, on obtient :

$$\chi = 1 - x \left(\frac{1}{1 - x} \right).$$

Quelques valeurs représentatives sont portées dans la table 8.2

$\frac{k_2}{k_1}$	2	5	10	20	50	100	200	500
χ à $[B]_{\max d}$	0,500	0,331	0,225	0,146	0,077	0,045	0,026	0,012

TABLE 8.2 – Valeurs de χ à $[B]_{\max d}$ en fonction du rapport $\frac{k_2}{k_1}$

Cette table montre que $[B]_{\max d}$ est atteint d'autant plus précocement que $\frac{k_2}{k_1}$ est élevé. Ainsi lorsque $\frac{k_2}{k_1} = 50$, $[B]_{\max d}$ est atteint pour un taux d'avancement volumique de 8 %.

2.3 Approximation des états stationnaires

L'étude des réactions complexes amène rapidement le chimiste à des systèmes d'équations différentielles dont la solution analytique ne peut être aisément déterminée ou n'existe pas. Ainsi, un système aussi simple que :



possède des solutions analytiques très complexes. Dans certains cas, l'emploi de méthodes numériques s'avère nécessaire pour déterminer les lois d'évolution temporelle des espèces (un exemple d'utilisation de ces méthodes numériques est donné à la fin de ce chapitre).

D'autre part, les études de cinétique macroscopique conduisent le plus souvent à la détermination de l'évolution en fonction du temps des concentrations du premier réactif et du dernier produit de la séquence réactionnelle. Ainsi le cinéticien, en étudiant une séquence du type :



n'aura accès expérimentalement qu'aux lois d'évolution $[A] = f(t)$ et $[D] = g(t)$ en général. Dans la plupart des cas les lois d'évolution de $[B]$ et de $[C]$ restent difficilement accessibles, surtout lorsque B et C sont des intermédiaires instables, présents en faible concentration devant A et D .

Ces deux raisons ont conduit les physico-chimistes à élaborer des solutions approchées s'appuyant sur des hypothèses simples qui permettent d'obtenir une représentation satisfaisante des phénomènes, bien que les équations obtenues au moyen de ces approximations ne possèdent pas la rigueur d'une analyse complète. L'approximation la plus largement employée en cinétique chimique est l'**hypothèse** ou l'**approximation des états stationnaires** (A.E.S.) initialement proposée par CHAPMAN en 1913 puis développée par BODENSTEIN en 1922.

Système $A \rightarrow B \rightarrow C$

Revenons sur le système cinétique étudié par HARCOURT et ESSON :



Nous avons vu que la fonction $[A] = f(t)$ correspond à une décroissance du premier ordre. Dans le cas de $[B] = g(t)$, la table 8.1 indique que la concentration $[B]_{\max d}$ dépend du rapport $\frac{k_2}{k_1}$. Les valeurs portées dans la table 8.2 montrent que lorsque $\frac{k_2}{k_1} > 20$, $[B]_{\max d}$ varie dans des proportions assez faibles (inférieure à 4 % rapportée à $[A]_o$).

Limitons nous maintenant aux cas pour lesquels $\frac{k_2}{k_1} \geq 20$ et comparons les deux étapes : la table 8.3 indique que pour la plus grande partie du déroulement de la réaction, la concentration en B est faible ($< 4\%$) et à peu près constante ($r_1 - r_2 \approx 0$).

$k_2/k_1 \backslash \chi$	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9
20	0,041	0,037	0,026	0,016	0,005
50	0,018	0,014	0,010	0,006	0,002
100	0,009	0,007	0,005	0,003	0,001

TABLE 8.3 – $\frac{[B]}{[A]_o}$ en fonction de χ pour $\frac{k_2}{k_1} \geq 20$

Puisque $k_2 \gg k_1$, cela signifie que B est beaucoup plus réactif que A ($\tau_2 \ll \tau_1$). Cette différence de réactivité des deux espèces explique la faible concentration de B dans le milieu réactionnel durant la réaction et sa valeur à peu près constante tout au long du processus (voir les valeurs de la table 8.3 et la figure 8.9, page 435). En effet dès que B est formé, il réagit pour donner C et ne s'accumule pas dans le milieu.

Définition

L'**approximation des états stationnaires** pose comme hypothèse que, très rapidement après le début de la réaction, la concentration des espèces intermédiaires X instables d'une séquence de réactions atteint une valeur stationnaire $[X]_{\text{stat}}$ faible, qui varie peu durant le déroulement de la transformation chimique. Ceci se traduit par :

$$\frac{d[X]_{\text{stat}}}{dt} = 0.$$



Cette hypothèse permet d'éliminer algébriquement les concentrations (généralement difficiles à mesurer) des espèces instables dans les équations de vitesse. Elle autorise la résolution de manière approchée de systèmes cinétiquement très complexes.

L'application de cette hypothèse au système $A \rightarrow B \rightarrow C$ conduit à une résolution plus aisée du système d'équations :

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] \quad (8.5)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] \quad (8.6)$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[B] \quad (8.7)$$

Comme d'après l'hypothèse des états stationnaires $\frac{d[X]_{\text{stat}}}{dt} = 0$, l'équation 8.6 devient :

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] = 0 \quad \text{soit :} \quad [B] = \frac{k_1}{k_2}[A].$$

Les variations de $[B]$ et de $[C]$ au cours du temps s'en déduisent :

$$[B] = [A]_o \frac{k_1}{k_2} \cdot \exp(-k_1 t) \quad (8.8)$$

$$[C] = [A]_o \left[1 - \left(1 + \frac{k_1}{k_2} \right) \exp(-k_1 t) \right]. \quad (8.9)$$

Ces solutions approchées des équations (8.8) et (8.9) sont à comparer aux solutions exactes des équations (8.2) et (8.3). Il apparaît que (8.2) tend vers (8.8) à deux conditions :

- $k_2 \gg k_1$: cette première condition correspond à la différence de réactivité entre les deux espèces chimiques A et B . L'intermédiaire B est beaucoup plus réactif que A ; de ce fait, la concentration en $[B]$ reste faible durant la plus grande partie de la transformation chimique. L'équation (8.8) indique que $[B]$ décroît durant la réaction ; cependant, en raison de la faible valeur de $[B]$, l'approximation $\frac{d[B]}{dt} = 0$ demeure raisonnable.
- $t \gg \frac{1}{k_2}$: cette deuxième condition correspond à une application de l'A.E.S. au-delà du temps nécessaire à la formation de B en quantité suffisante pour que l'approximation $\frac{d[B]}{dt} = 0$ soit possible.

Dans ces conditions les équations (8.3) et (8.9) tendent vers la même expression du type :

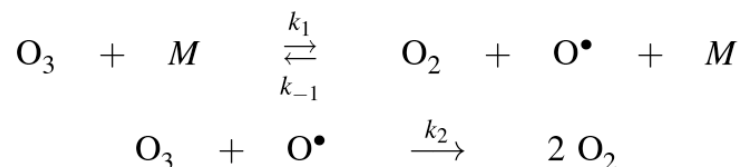
$$[C] = [A]_o \cdot [1 - \exp(-k_1 t)]$$

Ce qui correspond à une loi de croissance du premier ordre.

Exercice résolu

Décomposition de l'ozone

BENSON a proposé la séquence mécanistique suivante pour expliquer la décomposition de l'ozone (O_3) :



(M est une molécule partenaire de choc).

Donner l'expression de la vitesse de décomposition de l'ozone en appliquant l'A.E.S à l'espèce instable $\text{O}^\bullet$.

Réponse :

Le système d'équations différentielles est :

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{O}_3]}{dt} &= -k_1[\text{O}_3][M] + k_{-1}[\text{O}_2][M][\text{O}^\bullet] - k_2[\text{O}_3][\text{O}^\bullet] \\ \frac{d[\text{O}_2]}{dt} &= 2k_2[\text{O}_3][\text{O}^\bullet] + k_1[\text{O}_3][M] - k_{-1}[\text{O}_2][M][\text{O}^\bullet]. \end{aligned}$$

En appliquant l'A.E.S. pour l'espèce $\text{O}^\bullet$, $\frac{d[\text{O}^\bullet]}{dt} = 0$, il vient :

$$k_1[\text{O}_3][M] - k_{-1}[\text{O}_2][M][\text{O}^\bullet] - k_2[\text{O}_3][\text{O}^\bullet] = 0.$$

La concentration à l'état stationnaire de $\text{O}^\bullet$ est donnée par :

$$[\text{O}^\bullet] = \frac{k_1[\text{O}_3][M]}{k_{-1}[\text{O}_2][M] + k_2[\text{O}_3]}.$$

La vitesse de décomposition de l'ozone est alors :

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = \frac{2k_1k_2[\text{O}_3]^2[M]}{k_{-1}[\text{O}_2][M] + k_2[\text{O}_3]}.$$

Les résultats expérimentaux sont en accord avec cette loi de vitesse.

Validité de l'approximation

L'approximation des états stationnaires pose comme hypothèse $\frac{d[X]_{\text{stat}}}{dt} = 0$, mais cette relation ne se trouve évidemment pas vérifiée lorsque la réaction commence, puisque B n'est pas encore formé; un délai est nécessaire pour que la concentration de l'espèce intermédiaire atteigne sa valeur stationnaire. Cet intervalle de temps appelé **période d'induction** correspond à $[B] < [B]_{\text{max}}$ et donc à la phase de croissance de la vitesse de formation de C (voir figure 8.10).

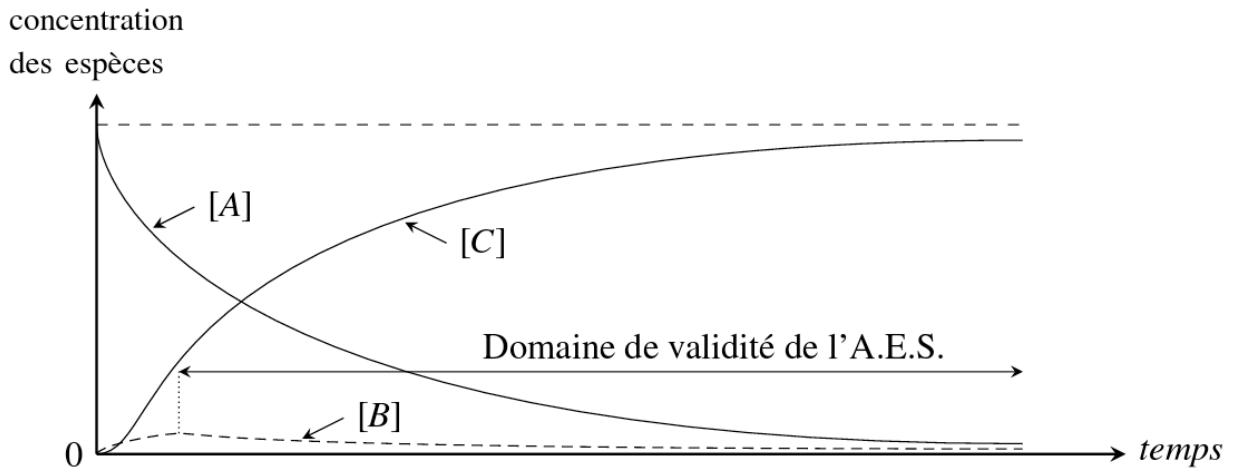


FIGURE 8.10 – Concentrations $[A]$, $[B]$, et $[C]$ en fonction du temps, dans l'A.E.S.

La table 8.3 montre que la période d'induction est d'autant plus courte (en termes de taux d'avancement volumique) que le rapport $\frac{k_2}{k_1}$ est élevé (lorsque $\frac{k_2}{k_1} = 100$, cette période d'induction est achevée pour un taux d'avancement volumique de 4,5 %). L'approximation des états stationnaires ne permet d'obtenir des valeurs fiables de concentration pour B et C en fonction du temps que lorsque $[B] > [B]_{\max d}$.

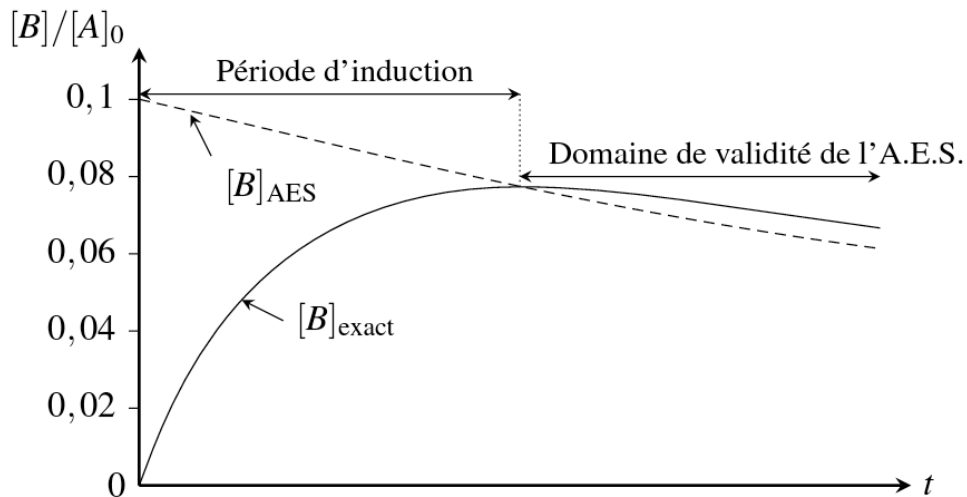


FIGURE 8.11 – $[B]_{\text{AES}}$, et $[B]_{\text{exact}}$ en fonction du temps, pour $\frac{k_2}{k_1} = 10$ au début de la réaction

Durant la période d'induction, il existe une importante différence entre les valeurs exactes et les valeurs obtenues au moyen de l'A.E.S., différence d'autant plus grande que le taux d'avancement volumique χ tend vers zéro. Les figures 8.11 et 8.12 montrent que l'écart entre la valeur exacte et la valeur approchée des concentrations en $[B]$ et $[C]$, très important pour la période d'induction, devient négligeable ensuite.

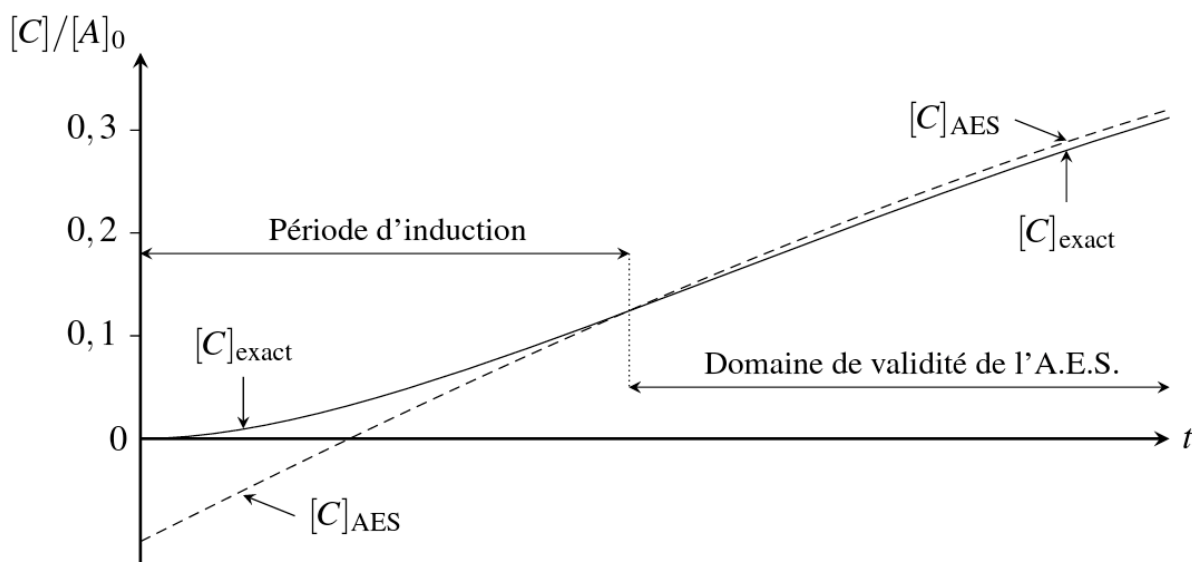


FIGURE 8.12 – $[C]_{\text{AES}}$, et $[C]_{\text{exact}}$ en fonction du temps, pour $\frac{k_2}{k_1} = 10$ au début de la réaction. En résumé, l'A.E.S. est une approximation qui conduit à des résultats tout à fait satisfaisants pour $[B] = f(t)$, et $[C] = f(t)$ lorsque $\frac{k_2}{k_1} \geq 20$ et après la période d'induction.



L'A.E.S. correspond à une **situation de découplage des étapes élémentaires successives** : les étapes de constante de vitesse élevée (dont le temps caractéristique est faible) suivent (s'adaptent) en un temps très court aux étapes de constante de vitesse faible (dont le temps caractéristique est élevé).

2.4 Étape cinétiquement déterminante

L'approximation des états stationnaires permet de surmonter les difficultés liées à une analyse cinétique complète d'une séquence d'étapes élémentaires. La méthode ou l'approximation de l'**étape cinétiquement déterminante** (E.C.D.) permet également de déterminer rapidement la loi de vitesse approchée d'un processus complexe comprenant plusieurs intermédiaires réactionnels. Reprenons le système de HARCOURT et ESSON :



Considérons une situation analogue à celle de l'A.E.S. avec un intermédiaire réactionnel B pour lequel $k_2 \gg k_1$, exprimé en temps caractéristique $\tau_2 \ll \tau_1$. Comme $k_2 \gg k_1$, dans l'équation (8.3) le terme $\exp(-k_2 t)$ est négligeable devant $\exp(-k_1 t)$ et l'équation devient :

$$[C] = [A]_0 [1 - \exp(-k_1 t)]$$

ce qui est la loi de vitesse d'une réaction du premier ordre. La vitesse de formation de B à partir de A est alors appelée **l'étape cinétiquement déterminante** de la réaction chimique $A \rightarrow C$ soit :

$$r = k_1 [A]. \quad (8.10)$$

Dans une situation inverse, c'est-à-dire avec $k_2 \ll k_1$, le terme $\exp(-k_1 t)$ est négligeable devant $\exp(-k_2 t)$ et l'équation (8.3) se ramène à :

$$[C] = [A]_0 [1 - \exp(-k_2 t)]$$

ce qui est encore une loi de vitesse d'une réaction du premier ordre ; la vitesse de formation de C à partir de B est dans ce cas l'étape cinétiquement déterminante de la réaction chimique $A \rightarrow C$ soit :

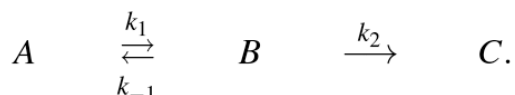
$$r = k_2 [B]. \quad (8.11)$$

Dans une réaction chimique constituée de deux ou trois **étapes élémentaires du premier ordre**, l'étape cinétiquement déterminante est celle possédant la constante de vitesse la plus faible.



La règle précédente ne peut être généralisée : si le nombre d'étapes élémentaires est plus important, la seule comparaison des constantes de vitesse des étapes est insuffisante et la détermination de l'E.C.D. suppose une analyse détaillée du processus.

Considérons maintenant un autre système cinétique simple du type :



Les équations différentielles de ce système sont :

$$\begin{aligned} \frac{d[A]}{dt} &= -k_1 [A] + k_{-1} [B] \\ \frac{d[B]}{dt} &= k_1 [A] - k_{-1} [B] - k_2 [B] \\ \frac{d[C]}{dt} &= k_2 [B]. \end{aligned}$$

L'utilisation de l'A.E.S. appliquée à B permet d'obtenir la loi de vitesse approchée de la réaction :

$$r = \frac{k_1 k_2 [A]}{k_{-1} + k_2}. \quad (8.12)$$

L'A.E.S. suppose que $r_{(B)} = 0$, ce qui peut être vérifié dans deux situations :

1. $\tau_2 \ll \tau_{-1}$ (ou $k_2 \gg k_{-1}$)

Le temps caractéristique de l'étape de formation de C à partir de B est beaucoup plus faible que le temps caractéristique de l'étape de reconversion de B en A . En ce cas, la vitesse de la réaction $A \rightarrow C$ est la vitesse de formation de B à partir de A , soit :

$$r = k_1 [A]. \quad (8.13)$$

La première étape de la réaction $A \rightarrow C$ est alors l'étape cinétiquement déterminante du processus. Lorsque $k_2 \gg k_{-1}$, l'équation (8.12) se ramène à l'équation (8.13).

2. $\tau_2 \gg \tau_{-1}$ (ou $k_2 \ll k_{-1}$)

Le temps caractéristique de l'étape de formation de C à partir de B est beaucoup plus grand que le temps caractéristique de l'étape de reconversion de B en A . L'étape $B \rightarrow C$ devient alors l'étape cinétiquement déterminante de la réaction et la loi de vitesse du processus est :

$$r = k_2[B]. \quad (8.14)$$

Comme $k_2 \ll k_{-1}$, l'étape $B \rightarrow C$ ne perturbe pas l'étape $A \rightleftharpoons B$, il est raisonnable de poser comme hypothèse que $r_1 \approx r_{-1}$, auquel cas la concentration de B est donnée par :

$$[B] = \frac{k_1}{k_{-1}}[A] = K_1[A].$$

Ce type de situation cinétique est appelée un **pré-équilibre rapide** de constante K_1 .

L'équation précédente conduit à :

$$r = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}[A]. \quad (8.15)$$

Ici encore la condition $k_2 \ll k_{-1}$ permet de ramener l'équation (8.12) à l'équation (8.15).



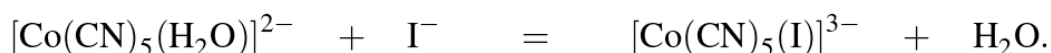
Cette dernière situation se rencontre fréquemment en chimie et son analyse cinétique est simplifiée lorsque les étapes élémentaires équilibrées sont rapides devant les autres étapes. Le temps caractéristique des étapes équilibrées étant faible, les équilibres se trouvent vérifiés tout au long du processus réactionnel et s'adaptent rapidement aux conditions de concentration imposées par les étapes de temps caractéristique élevé.

Dans une séquence d'étapes élémentaires dont certaines sont du deuxième ordre, il est nécessaire de prendre en compte les termes de concentration des espèces impliquées dans les étapes du deuxième ordre afin d'effectuer la comparaison de constantes de vitesse homogènes. La modification de la concentration de ce type d'espèce peut entraîner un changement d'étape cinétiquement déterminante (voir exercice ci-dessous).

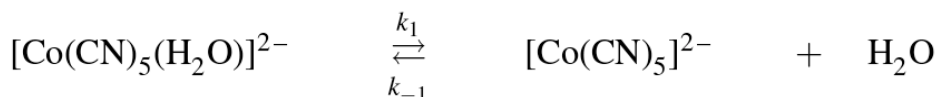
Exercice résolu

Réaction des ions iodure avec les complexes du cobalt

Les ions iodure et le complexe du cobalt $[\text{Co}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ réagissent en solution aqueuse selon la stœchiométrie :



Les étapes élémentaires du mécanisme sont :



En appliquant l'approximation des états stationnaires à l'intermédiaire $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{2-}$, montrer que l'étape cinétiquement déterminante dépend des conditions de la réaction.

Réponse :

L'approximation des états stationnaires à l'intermédiaire $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{2-}$ permet d'écrire :

$$k_1 [[\text{Co}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}] - k_{-1} [[\text{Co}(\text{CN})_5]^{2-}] - k_2 [[\text{Co}(\text{CN})_5]^{2-}] [\text{I}^-] = 0.$$

H_2O (solvant) n'intervient pas dans l'équation de vitesse (il est inclus dans k_{-1}) :

$$[[\text{Co}(\text{CN})_5]^{2-}] = \frac{k_1 [[\text{Co}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}]}{k_{-1} + k_2 [\text{I}^-]}.$$

L'expression de la vitesse de formation de $[\text{Co}(\text{CN})_5(\text{I})]^{3-}$ est donc :

$$r = k_2 [[\text{Co}(\text{CN})_5]^{2-}] [\text{I}^-] = \frac{k_1 k_2 [[\text{Co}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}] [\text{I}^-]}{k_{-1} + k_2 [\text{I}^-]}.$$

Deux situations limites sont envisageables :

- la concentration en ions iodure est faible, alors $k_{-1} \gg k_2 [\text{I}^-]$, le terme $k_2 [\text{I}^-]$ est négligeable devant k_{-1} ; l'équation de vitesse devient : $r = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [[\text{Co}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}] [\text{I}^-]$.

La deuxième étape est cinétiquement déterminante, puisque $\frac{k_1}{k_{-1}}$ correspond à la constante d'équilibre de la première étape élémentaire, la réaction globale est du deuxième ordre ;

- la concentration en ions iodure est élevée, alors $k_{-1} \ll k_2 [\text{I}^-]$, le terme k_{-1} est négligeable devant $k_2 [\text{I}^-]$ et l'équation de vitesse devient : $r = k_1 [[\text{Co}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}]$. En ce cas, la première étape est cinétiquement déterminante et la réaction globale est du premier ordre.

3 La catalyse

L'étude de la catalyse a commencé dès les débuts de la chimie moderne. En 1812, G.S. KIRCHHOFF observe que l'hydrolyse de l'amidon en sucre est accélérée en présence d'un acide, lequel est retrouvé inchangé à la fin de la réaction ; à la même époque, le procédé industriel d'oxydation du dioxyde de soufre en trioxyde de soufre pour la préparation de l'acide sulfurique est mis au point grâce à une catalyse par les oxydes d'azote. La notion de catalyse a été proposée par J.J. BERZELIUS en 1835, puis discutée et approfondie durant le demi-siècle qui a suivi ; vers la fin du XIX^e siècle, les travaux de W. OSTWALD établissent la notion moderne de catalyse.

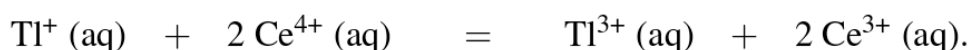
On distingue la **catalyse homogène** et la **catalyse hétérogène**. Dans la catalyse homogène, toutes les espèces chimiques appartiennent à la même phase (gazeuse ou liquide) ; dans la catalyse hétérogène, le catalyseur se trouve en général sur une phase solide, les réactifs et les produits sont dans une phase liquide ou gazeuse. La catalyse est mise en œuvre dans de nombreux procédés industriels (plus de 85 % des réactions chimiques) pour la préparation de produits de fort tonnage tels que l'acide sulfurique, l'acide nitrique, l'ammoniac, la pétrochimie ou encore en chimie des polymères, mais également dans des synthèses d'espèces élaborées à haute valeur ajoutée (principes actifs de médicaments par exemple).

Les **enzymes** (polypeptides macromoléculaires) constituent un cas particulier de catalyseurs présents dans les systèmes biologiques qui permettent, dans des conditions de température, de pression et de milieu (solvant, pH...) proches des conditions ambiantes (300 K, 1 bar), la réalisation des milliers de réactions chimiques du métabolisme cellulaire. Comme exemple de l'efficacité de ces catalyseurs biologiques, on peut citer la formation de l'ammoniac (NH₃) à partir du diazote atmosphérique. Cette transformation chimique est réalisée dans l'industrie en présence de fer comme catalyseur, à une température comprise entre 380 et 450 °C et sous une pression de 100 à 250 bar, alors que certaines bactéries (*Nitrobacter*) produisent l'ammoniac à partir du diazote atmosphérique à pression et température ordinaires au moyen d'un enzyme contenant du fer et du molybdène.

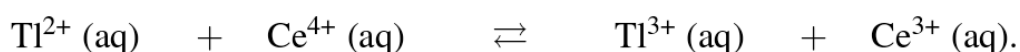
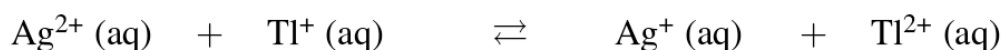
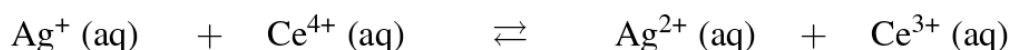
3.1 Mise en évidence du phénomène de la catalyse

Réaction en solution

Les ions thallium(I) réagissent avec les ions cérium(IV) selon l'équation-bilan :



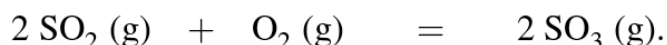
Cette réaction évolue spontanément quoique très lentement dans le sens de formation des ions thallium(III) et cérium(III) ; elle devient très rapide en présence d'ions argent(I), même en très faible quantité. Cette accélération de la réaction d'oxydoréduction est due à l'intervention des ions argent(II) dans le processus ; la réaction directe des ions thallium(I) sur les ions cérium(IV) est remplacée par une séquence de trois étapes élémentaires successives :



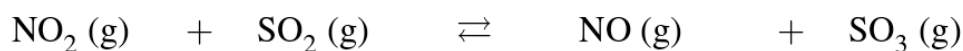
L'équation-bilan de ces trois étapes correspond à la réaction de deux ions cérium(IV) sur un ion thallium(I) pour donner deux ions cérium(III) et un ion thallium(III), les ions argent aux degrés d'oxydation(I) ou (II) n'apparaissent pas dans l'équation-bilan du processus global en raison de la régénération de l'ion argent(I) par réduction de l'ion argent(II) au cours de la deuxième étape élémentaire de la séquence.

Réaction en phase gazeuse

Le dioxyde de soufre est oxydé par le dioxygène en trioxyde de soufre selon l'équation-bilan :



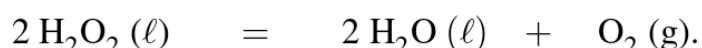
Bien que cette réaction possède une constante d'équilibre de l'ordre de 10^{34} à $T = 298 \text{ K}$, un mélange de dioxyde de soufre et de dioxygène est cinétiquement stable et, pour s'effectuer avec une vitesse raisonnable, cette réaction est catalysée par l'ajout d'une très faible quantité de monoxyde d'azote (NO) ou de dioxyde d'azote (NO_2) dans la phase gazeuse. L'analyse de la réaction chimique dans ces nouvelles conditions montre qu'elle s'effectue selon une séquence de deux étapes élémentaires :



Cette méthode a longtemps été utilisée dans l'industrie pour la préparation du trioxyde de soufre, précurseur de l'acide sulfurique (Procédé aux chambres de plomb désormais remplacé par une catalyse hétérogène avec du pentaoxyde de vanadium V_2O_5).

Réaction sur solide

Le peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée) se décompose lentement en eau et dioxygène :



Cette réaction est accélérée en présence d'un fil de platine. Lorsque le fil est remplacé par un morceau de platine présentant une surface de contact élevée avec la solution (mousse de platine, platine platiné), la vitesse de la réaction augmente encore.

3.2 Caractéristiques de la catalyse

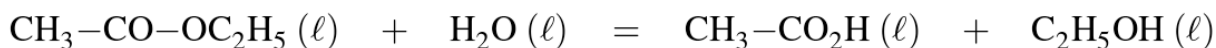
Définition

Définition

On appelle **catalyseur** toute espèce chimique capable d'accélérer la vitesse d'une réaction chimique thermodynamiquement spontanée sans apparaître dans les produits de la réaction.

Cette définition nécessite quelques précisions :

1. Le terme catalyseur est généralement réservé aux espèces chimiques qui accélèrent la vitesse d'une réaction chimique, le terme d'**inhibiteur** aux espèces qui produisent un ralentissement. Une réaction chimique accélérée par un de ses produits est appelée réaction **autocatalytique** (**autoinhibée** lorsqu'un produit ralentit la réaction). Comme exemple de réaction autocatalytique, citons l'hydrolyse d'un ester :



l'acide carboxylique, produit de l'hydrolyse, catalyse la réaction d'hydrolyse ; la vitesse initialement très faible augmente au cours du temps, passe par un maximum, puis diminue de nouveau pour s'annuler lorsque l'avancement est maximal.

2. La notion de catalyseur ne doit pas être confondue avec celle d'**initiateur** : l'initiateur est une entité physique ou chimique responsable de l'accélération d'une réaction chimique ; il subit une destruction au cours du processus d'initiation. Ainsi le rayonnement ultraviolet joue un rôle d'initiateur dans la réaction du dibrome sur le dihydrogène et disparaît lors de la première étape du processus ; ou encore, le peroxyde de benzoyle ($\text{C}_6\text{H}_5\text{--CO--O--O--CO--C}_6\text{H}_5$) se décompose par chauffage pour donner deux radicaux ($\text{C}_6\text{H}_5\bullet$) qui initient une réaction en chaîne. Ces radicaux $\text{C}_6\text{H}_5\bullet$ disparaissent au cours de l'étape élémentaire suivante de la réaction en chaîne.
3. Ainsi que le montre l'exemple de la réaction des ions thallium(I) avec les ions cérium(IV), les ions argent(I) qui catalysent cette transformation n'apparaissent pas dans l'équation-bilan de la transformation chimique ; de ce fait, ils sont également absents de l'expression de la constante d'équilibre de la réaction :

$$K_T^\circ = \frac{[\text{Ce}^{3+}]^2[\text{Ti}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]^2[\text{Ti}^+]}$$

Cependant, les ions argent(I) sont un des réactifs de la première étape élémentaire du processus, aussi la concentration en ions argent(I) intervient dans la loi de vitesse de la première étape du processus :

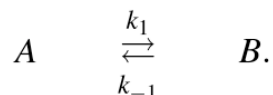
$$r_1 = k_1[\text{Ce}^{4+}][\text{Ag}^+]$$

Cette situation est généralisable : en catalyse homogène, la concentration en catalyseur intervient dans la loi de vitesse de certaines étapes élémentaires sans apparaître dans l'expression de la constante d'équilibre de la réaction.

4. Du fait de sa régénération au cours du processus catalytique, un catalyseur exerce en théorie son effet sur une réaction chimique sans limitation de durée, jusqu'à ce que l'avancement de la réaction soit maximal. En pratique, cependant, le catalyseur possède une durée de vie limitée (de quelques heures à quelques années). Cette désactivation du catalyseur ne provient pas du mécanisme de la catalyse, mais d'effets physiques (température) ou chimiques (impuretés, réactions secondaires non renversables). Dans certaines situations, le catalyseur peut être réactivé.

Aspect macroscopique de la catalyse

Considérons une réaction chimique en solution au cours de laquelle une espèce chimique A est transformée en une espèce chimique B en une seule étape élémentaire monomoléculaire :

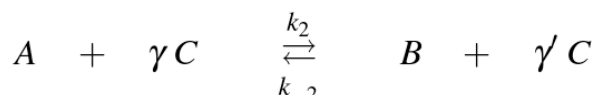


À l'équilibre, le système n'évolue pas macroscopiquement et la vitesse nette de cette transformation chimique est nulle, les vitesses r_1 (sens direct) et r_{-1} (sens inverse) sont égales. Si les concentrations de A et de B dans cet équilibre sont notées $[A]_{\text{éq}}$ et $[B]_{\text{éq}}$, nous avons :

$$k_1[A]_{\text{éq}} = k_{-1}[B]_{\text{éq}} \quad \text{soit :} \quad \frac{[B]_{\text{éq}}}{[A]_{\text{éq}}} = \frac{k_1}{k_{-1}}.$$

Le rapport des constantes de vitesse des processus direct et inverse est la constante d'équilibre de la réaction : $K_{\text{éq}}$.

L'effet d'un catalyseur ne s'exerce que sur la vitesse des réactions directe et inverse, sa présence n'affecte pas la position de l'équilibre. Si la réaction précédente est catalysée par une espèce chimique notée C avec un ordre γ dans le sens direct et γ' dans le sens inverse, la réaction chimique est alors :



les réactions dans les sens direct et inverse possèdent des constantes de vitesse k_2 et k_{-2} , différentes de k_1 et k_{-1} . À l'équilibre, l'égalité des vitesses ($r_2 = r_{-2}$) impose :

$$k_2[A]_{\text{éq}}[C]_{\text{éq}}^{\gamma} = k_{-2}[B]_{\text{éq}}[C]_{\text{éq}}^{\gamma'} \quad \text{soit :} \quad \frac{k_2}{k_{-2}} = \frac{[B]_{\text{éq}}[C]_{\text{éq}}^{\gamma'}}{[A]_{\text{éq}}[C]_{\text{éq}}^{\gamma}}.$$

La constante d'équilibre $K_{\text{éq}}$ n'étant pas modifiée par l'introduction du catalyseur, cette condition impose $\gamma = \gamma'$. Cette égalité indique que le catalyseur modifie dans le même rapport les constantes de vitesse des réactions directe et inverse. Ainsi l'ion oxonium (H_3O^+) catalyse la déshydratation des alcools en alcènes et l'hydratation des alcènes en alcools selon le mécanisme présenté figure 8.18 :

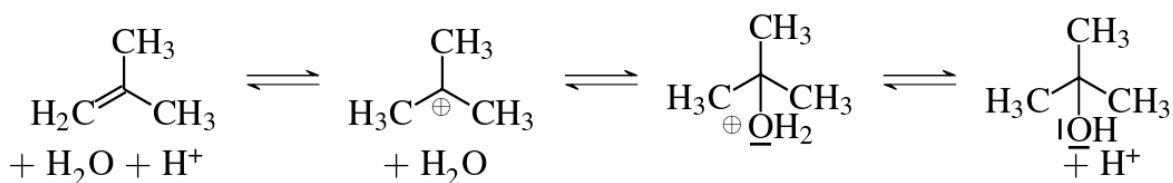


FIGURE 8.18 – Catalyse par les ions oxonium de la transformation des alcènes en alcools (réaction directe) et des alcools en alcènes (réaction inverse)

La présence de l'ion oxonium qui accélère la réaction de formation du 2-méthylpropan-2-ol à partir du méthylpropène, accélère dans le même rapport la transformation inverse du méthylpropène en 2-méthylpropan-2-ol.

Aspect microscopique de la catalyse

L'analyse de l'équation d'ARRHENIUS (cf chapitre 2, *Cinétique chimique*) a montré qu'une réaction chimique est d'autant plus rapide que les actes élémentaires sont plus fréquents (influence de la concentration et de la température), plus efficaces en termes d'énergie des liaisons (influence de l'énergie d'activation, elle-même reliée à la différence d'énergie potentielle entre l'état initial et l'état de transition) et plus efficaces en termes de géométrie (influence du facteur préexponentiel).

Pour examiner l'effet d'un catalyseur, comparons les constantes de vitesse d'une même réaction catalysée ou non qui vérifient toutes les deux la relation d'ARRHENIUS :

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

Les concentrations en espèces chimiques et la variable température étant fixées, nous nous intéressons aux deux grandeurs qui interviennent dans les expressions de k en présence ou non du catalyseur : l'énergie d'activation E_a et le facteur préexponentiel A (pour les besoins de la comparaison, nous supposons que les constantes de vitesse des réactions non catalysée et catalysée sont de même dimension ; ceci n'est en réalité pas le cas). L'analyse de la fonction $k = f(A, E_a)$ montre qu'il existe deux possibilités pour augmenter la constante de vitesse k :

- soit en abaissant l'énergie d'activation E_a :
 - si E_a diminue, $\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ augmente et k également, à T et A constants ;
- soit en augmentant le facteur préexponentiel A :
 - si A augmente, k augmente à T et E_a constantes.

Bien que l'énergie d'activation d'ARRHENIUS ne puisse être assimilée exactement et en toutes situations à la différence d'énergie potentielle entre les réactifs et l'état de transition, il existe une relation étroite entre ces deux grandeurs et nous pouvons considérer qu'à toute diminution de l'énergie d'activation d'ARRHENIUS doit correspondre une diminution de la différence d'énergie potentielle entre l'état initial et le complexe activé.

L'introduction du catalyseur dans le système en réaction modifie le nombre de variables qui déterminent la forme de l'hypersurface d'énergie potentielle. Cette réorganisation du profil réactionnel en présence d'un catalyseur rend possible une voie d'évolution du système chimique différente de celle empruntée en l'absence de catalyseur ; elle peut prendre plusieurs aspects, énergétique ou géométrique :

- **aspect énergétique** : le catalyseur peut changer la différence d'énergie potentielle entre l'état initial et l'état de transition, soit en abaissant l'énergie du complexe activé, soit en élevant l'énergie de l'état initial ;
- **aspect géométrique** : le catalyseur peut augmenter la probabilité d'avoir un choc efficace si sa présence rapproche le système chimique de la géométrie optimale pour la formation ou la rupture des liaisons chimiques au cours de l'acte élémentaire.

En pratique, les deux effets sont difficiles à distinguer. L'effet énergétique d'un catalyseur est illustré sur la réaction de déshydratation thermique du 2-méthylpropan-2-ol (voir figure 8.19) :

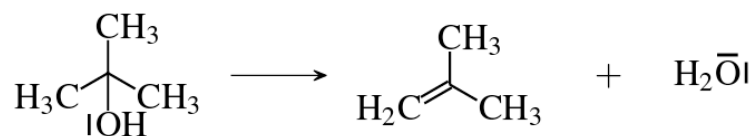


FIGURE 8.19 – Réaction de déshydratation thermique du 2-méthylpropan-2-ol

Cette réaction possède une énergie d'activation d'ARRHENIUS de $271 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ en phase gazeuse. En présence de bromure d'hydrogène en quantité catalytique, l'énergie d'activation d'ARRHENIUS n'est plus que de $127 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Le mécanisme proposé pour expliquer cette modification de l'énergie d'activation fait intervenir un choc entre une molécule de 2-méthylpropan-2-ol et une molécule de bromure d'hydrogène, choc au cours duquel la liaison H-Br se scinde pour former simultanément H_2O avec la fonction alcool et une nouvelle molécule de H-Br avec un atome d'hydrogène d'un carbone en α , régénérant ainsi l'espèce catalytique H-Br (voir figure 8.20).

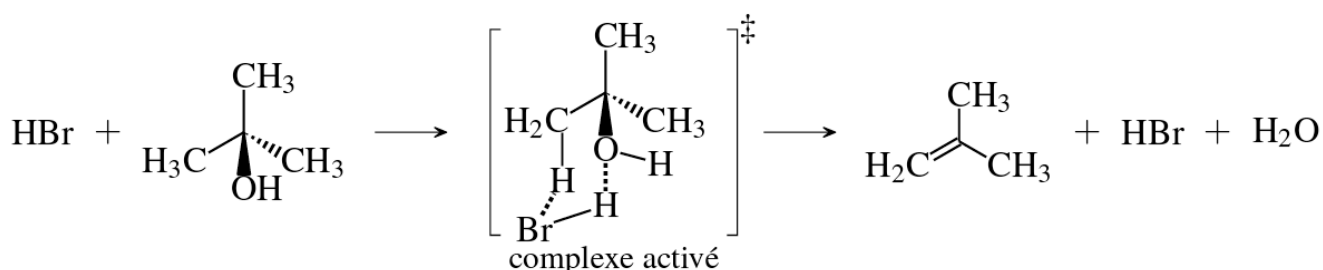


FIGURE 8.20 – Mécanisme supposé de la déshydratation thermique du 2-méthylpropan-2-ol catalysée par HBr en phase gazeuse

Cette modification du profil énergétique dans le cas de la réaction catalysée se traduit par une courbe $E_p = f(CR)$ dans laquelle la hauteur du « col » est moins élevée que dans la réaction non catalysée (voir figure 8.21) :

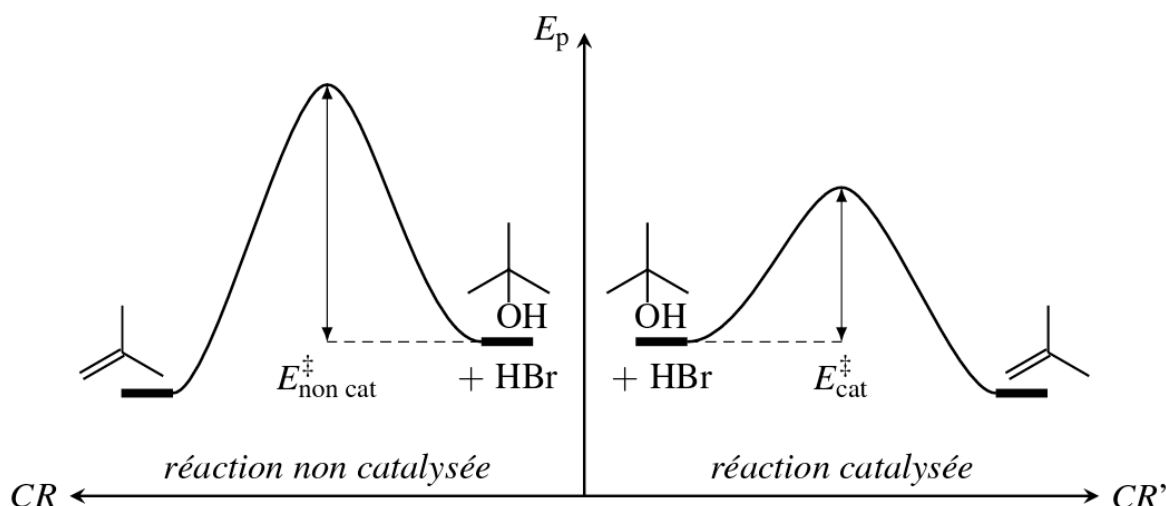


FIGURE 8.21 – Graphes d'énergie potentielle en fonction de la coordonnée réactionnelle pour la réaction de déshydratation thermique du 2-méthylpropan-2-ol catalysée et non catalysée (afin de simplifier la représentation, l'énergie potentielle des réactifs est placée à la même valeur pour la réaction en présence ou non de catalyseur ; il en est de même pour l'énergie potentielle des produits)

Précisons qu'en raison de la réorganisation du profil réactionnel due à la présence du catalyseur, les courbes $E_p = f(CR)$ en présence et en l'absence du catalyseur possèdent nécessairement des abscisses différentes, nous notons CR l'abscisse du graphe pour la réaction sans catalyseur et CR' l'abscisse du graphe pour la réaction avec catalyseur.

Dans la plupart des cas, le catalyseur modifie le mécanisme réactionnel en permettant une transformation par une voie plus complexe mais plus rapide, car comportant au moins une étape élémentaire à faible énergie d'activation (voir figure 8.22) :

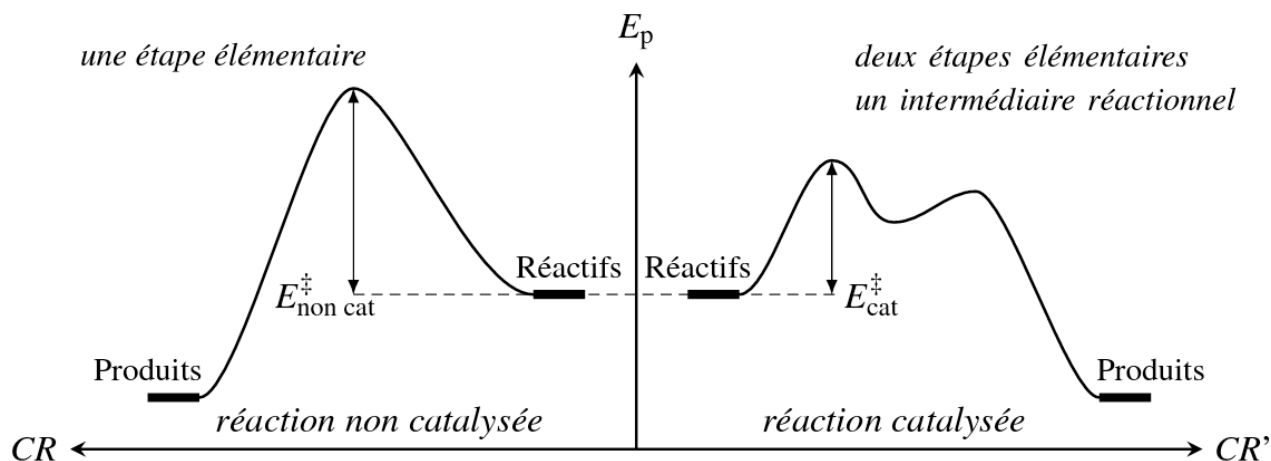
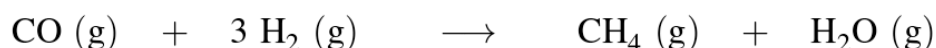


FIGURE 8.22 – Graphes $E_p = f(CR)$ pour une réaction catalysée et non catalysée (afin de simplifier la représentation, l'énergie potentielle des réactifs est placée à la même valeur)

Sélectivité des catalyseurs

Dans les cas simples évoqués au 3.1, l'évolution du système chimique initial est univoque et le phénomène de catalyse accélère l'unique processus thermodynamiquement spontané. Il existe cependant de nombreux systèmes chimiques capables d'évoluer selon plusieurs réactions spontanées. Ainsi le mélange de monoxyde de carbone et de dihydrogène peut évoluer selon les voies suivantes :

1. la conversion en méthane :



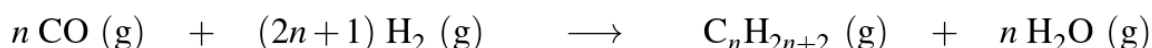
cette réaction est observée à 320 °C sous 25 bar en présence d'oxyde de nickel déposé sur alumine ;

2. la conversion en méthanol :



cette réaction est observée à 225 °C sous 50 bar en présence de cuivre dispersé dans l'oxyde de zinc et l'alumine ;

3. la conversion en hydrocarbure (Procédé FISHER-TROPSCH) :



cette réaction est observée entre 200 et 350 °C sous 10 à 25 bar en présence d'un catalyseur à base de fer et de cobalt.

Les catalyseurs présentés favorisent une voie d'évolution parmi plusieurs possibles, on parle dans ce cas de **sélectivité**. Cependant, tous les catalyseurs ne présentent pas au même degré la même sélectivité. Certaines espèces chimiques telles que l'ion oxonium (H_3O^+) sont capables de catalyser de nombreuses réactions chimiques et, de ce fait, sont des catalyseurs peu sélectifs. D'autres, comme les métaux de transition, peuvent présenter une sélectivité élevée.

Pour le chimiste, la sélectivité d'un catalyseur est une propriété aussi intéressante que l'augmentation de la constante de vitesse elle-même. Ainsi une étape de la synthèse industrielle de la DOPA, principe actif d'un médicament contre la maladie de PARKINSON, est une hydrogénation réalisée en présence d'un catalyseur à base de rhodium (voir figure 8.23). Seule la double liaison de la molécule est réduite pour donner très majoritairement (97 %) un stéréoisomère parmi les deux possibles.

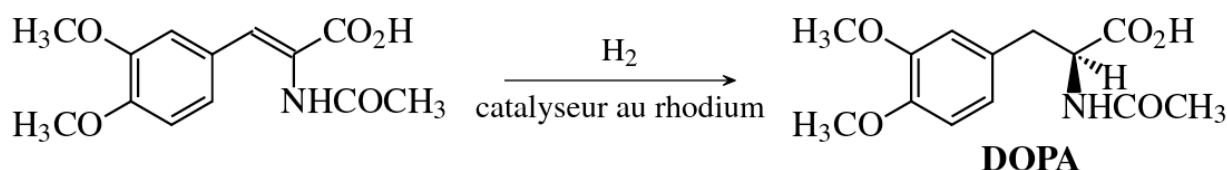


FIGURE 8.23 – Réaction d'hydrogénation catalytique stéréosélective

Caractères particuliers de la catalyse hétérogène

La catalyse hétérogène ou catalyse de surface présente des caractéristiques remarquables :

- comme le phénomène se déroule à l'interface, il est important d'obtenir, pour une masse donnée de catalyseur, une surface maximale. Cela nécessite des processus d'élaboration particuliers qui permettent d'obtenir une aire spécifique (exprimée en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) la plus élevée possible. Les catalyseurs solides sont poreux ou très divisés ; dans ce cas, leur aire spécifique peut atteindre plusieurs centaines de $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$;
- le mécanisme de la réaction chimique en catalyse hétérogène s'effectue sur des centres actifs disposés sur la surface du catalyseur ; ces centres actifs sont des atomes ou des groupes d'atomes. La nature et la densité de ces centres actifs dépendent du mode de formation du catalyseur et sont des caractéristiques aussi importantes que l'aire spécifique ;
- la durée de vie d'un catalyseur solide dépend de celle de ses centres actifs. Leur disparition peut avoir de nombreuses causes : coalescence des grains, encrassement, empoisonnement ; l'encrassement et l'empoisonnement sont parfois réversibles. Dans l'industrie, l'espèce catalytique est le plus souvent déposée sur un support (afin d'augmenter l'aire spécifique) et mélangée à un ou des promoteurs afin d'améliorer la stabilité, la quantité ou la qualité des centres actifs ;
- un avantage essentiel de la catalyse hétérogène est de présenter une grande facilité de séparation d'avec les réactifs et les produits présents dans une autre phase (gazeuse ou condensée).

3.3 La catalyse enzymatique

Les enzymes

La quasi-totalité des réactions chimiques qui s'effectuent dans les cellules requièrent un catalyseur et la majorité des catalyseurs du monde vivant sont des **enzymes**, polymères d'acides-amino (protéines). Chaque réaction biologique est catalysée par une enzyme différente en raison de la grande spécificité des enzymes. Les enzymes possèdent les propriétés générales des catalyseurs, elles sont capables d'accélérer des réactions chimiques et présentent différentes sélectivités. Certaines enzymes accélèrent de manière remarquable les réactions chimiques. Ainsi l'anhydrase carbonique catalyse la réaction de formation de l'acide carbonique à partir du dioxyde de carbone en présence d'eau :



Cette réaction, lente en l'absence de l'enzyme, devient très rapide en présence de l'enzyme qui effectue la réaction de formation de H_2CO_3 entre 10^4 et 10^6 fois par seconde. Une caractéristique remarquable des enzymes est leur aptitude à la catalyse dans des conditions compatibles avec le maintien des systèmes biologiques : milieu aqueux, pH voisin de 7, température dépassant rarement 40 °C...

Les enzymes diffèrent cependant des catalyseurs non biologiques en raison de leurs spécificités, lesquelles peuvent se manifester non seulement vis-à-vis de la réaction catalysée (oxydation, réduction, addition...) mais également vis-à-vis du substrat sur lequel elles agissent. Ainsi la glucose-6-phosphate isomerase catalyse uniquement la réaction d'isomérisation du glucose-6-phosphate en fructose-6-phosphate : l'enzyme n'agit que sur ce substrat et pour ne catalyser que cette seule transformation.

Le processus de reconnaissance moléculaire, et par conséquent de spécificité de l'action enzymatique, se rencontre jusqu'à un niveau de précision remarquable : à titre d'exemple, l'enzyme alcool déshydrogénase de la levure catalyse la réaction d'oxydation de l'éthanol (C_2H_6O) en éthanal (C_2H_4O) et lorsque la réaction est effectuée sur l'éthanol rendu chiral par substitution isotopique, on observe les résultats présentés figure 8.24 :



FIGURE 8.24 – Sélectivité de l'alcool déshydrogénase lors de l'oxydation de l'éthanol

Enfin, une autre caractéristique des enzymes, qui les distingue des catalyseurs rencontrés en chimie, est leur capacité à être régulées. Dans les systèmes biologiques, la catalyse enzymatique peut être déclenchée, arrêtée, ralentie ou accélérée, en fonction du besoin de la cellule. Cette régulation connaît des modalités variées : régulation par le substrat, par de petites molécules qui se lient de manière covalente ou non covalente à l'enzyme (inhibiteur, activateur), ou par la modulation de la quantité d'enzyme présente dans le milieu cellulaire.

L'aptitude d'une enzyme à catalyser une réaction résulte de sa conformation. La chaîne polypeptidique qui constitue la protéine ne possède pas une conformation aléatoire (pelote statistique), mais se replie à l'issue de sa synthèse pour prendre une forme définie. Les groupes fonctionnels hydrophiles (avec des charges positives ou négatives ou capables d'établir des liaisons hydrogène avec le milieu aqueux) sont disposés vers l'extérieur de la protéine (qui possède une forme globulaire) et les groupes apolaires (chaînes hydrocarbonées hydrophobes principalement) sont disposés vers l'intérieur de la protéine afin de limiter leur interaction avec le milieu extérieur aqueux. La molécule prend ainsi une forme qui ne peut se modifier que dans certaines limites (modifications conformationnelles) tant que les conditions du milieu (température, pH...) ne conduisent pas à la dénaturation de la protéine.

Modèle cinétique de MICHAELIS-MENTEN

Le premier modèle cinétique enzymatique a été proposé en 1913 par L. MICHAELIS et M. MENTEN. Dans ce modèle, on note :

- E , l'enzyme ;
- S , le substrat sur lequel agit l'enzyme ;
- P , le produit final de la transformation ;
- ES , l'espèce intermédiaire, appelé complexe enzyme-substrat.

Le système cinétique examiné s'écrit ainsi :



avec k_1 , k_{-1} , k_2 , k_{-2} , les constantes de vitesse des différentes étapes.

Le modèle de MICHAELIS-MENTEN examine la vitesse initiale de la réaction. Dans cette hypothèse, le produit P de la réaction n'est pas encore formé en quantité notable et la quantité de substrat S n'a pas significativement diminué. Ceci a pour conséquence :

- une concentration constante en S au voisinage de $t = 0$ ($[S] \approx [S]_0$);
- la possibilité de négliger la réaction retour $E + P = EP$ (la vitesse de cette étape $k_{-2}[E][P]_0 \approx 0$ puisque $[P]_0 \approx 0$).

Le système cinétique se simplifie alors de la manière suivante :



avec les relations suivantes :

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_2[ES] \quad \text{et} \quad \frac{d[ES]}{dt} = k_1[E][S]_0 - (k_{-1} + k_2)[ES].$$

En appliquant l'approximation des états stationnaires à l'espèce chimique ES de ce système cinétique, on a : $\frac{d[ES]}{dt} = 0$. Il vient alors :

$$k_1[E][S]_0 = (k_{-1} + k_2)[ES] \quad \text{soit :} \quad \frac{[E]}{[ES]} = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1[S]_0}.$$

L'enzyme est un catalyseur de la réaction (elle est régénérée durant la réaction) et existe sous deux formes : l'enzyme libre (E) et l'enzyme engagée dans le complexe enzyme-substrat (ES); la conservation de la matière impose que la quantité totale d'enzyme dans le système (E_{tot}) vaut :

$$E_{\text{tot}} = [E] + [ES] \quad \text{soit :} \quad [ES] = \frac{[E_{\text{tot}}]}{1 + \frac{[E]}{[ES]}}.$$

Enfin, lorsque la quantité de substrat est telle que la totalité de l'enzyme est sous la forme liée au substrat, la vitesse de la réaction est maximale (le catalyseur est saturé par le substrat) et la vitesse de la réaction devient : $V_{\text{max}} = k_2[E_{\text{tot}}]$.

En utilisant ces trois relations, la vitesse initiale de la réaction (v_i) s'écrit :

$$v_i = k_2[ES] = \frac{k_2[E_{\text{tot}}]}{1 + \frac{k_{-1} + k_2}{k_1[S]_0}}$$

et en posant : $K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$, l'équation précédente devient :

$$v_i = \frac{V_{\text{max}}[S]_0}{[S]_0 + K_M}$$

qui est l'équation de MICHAELIS-MENTEN. K_M est appelée la **constante de Michaelis** de l'enzyme, elle possède la dimension d'une concentration et correspond à la concentration en substrat pour laquelle $v_i = V_{\max}/2$. Cette constante traduit l'affinité de l'enzyme pour le substrat (plus K_M est faible, plus l'enzyme possède une affinité élevée pour le substrat). En traçant le graphe $v_i = f([S]_0)$, on obtient une courbe de forme hyperbolique (voir figure 8.25) :

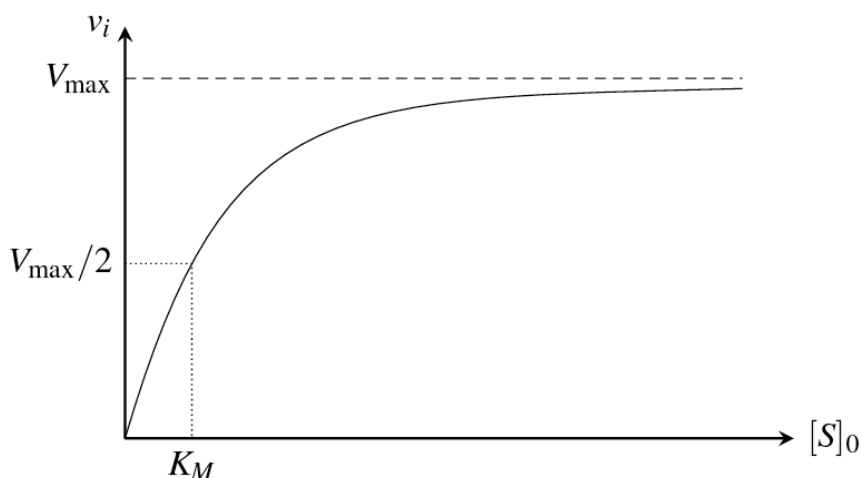


FIGURE 8.25 – Courbe $v_i = f([S]_0)$ et détermination du K_M d'une enzyme

En pratique, pour déterminer la valeur de K_M , on utilise une représentation linéarisée de l'équation de MICHAELIS-MENTEN, par exemple la représentation de LINEWEAVER et BURK : $\frac{1}{v_i} = f\left(\frac{1}{[S]_0}\right)$. Dans cette représentation, la droite obtenue possède une pente qui vaut $\frac{K_M}{V_{\max}}$, l'ordonnée à l'origine vaut $1/V_{\max}$ et l'intersection de la droite avec l'axe des abscisses vaut $-1/K_M$ (voir figure 8.26) :

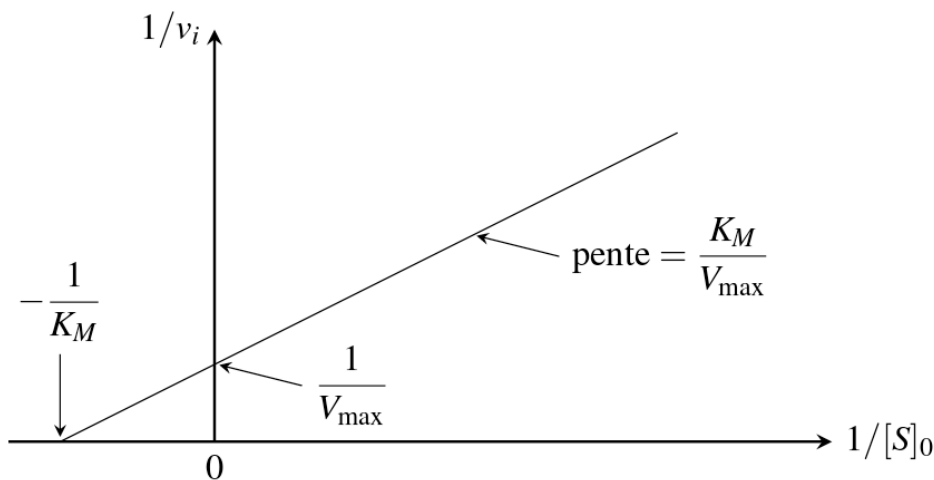


FIGURE 8.26 – Représentation de LINEWEAVER et BURK : $\frac{1}{v_i} = f\left(\frac{1}{[S]_0}\right)$

Interprétation des données

En cinétique enzymatique, on définit la constante catalytique (appelée aussi *turn over number*) d'une enzyme (k_{cat}) comme le rapport de la vitesse maximale de l'enzyme à la concentration en enzyme totale :

$$k_{\text{cat}} = \frac{V_{\text{max}}}{[E]_{\text{tot}}}.$$

Pour les enzymes qui suivent la cinétique de MICHAELIS-MENTEN $k_{\text{cat}} = k_2$ (cette égalité n'est pas vérifiée pour les enzymes qui ne relèvent pas d'une cinétique michaelienne). k_{cat} renseigne sur le nombre de molécules de substrat que l'enzyme convertit en produit par unité de temps pour un site actif de l'enzyme dans des conditions de saturation.

Enfin, l'efficacité catalytique de l'enzyme est donnée par le rapport k_{cat}/K_M , ce qui pour une enzyme qui suit la cinétique de MICHAELIS-MENTEN donne :

$$\frac{k_{\text{cat}}}{K_M} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2}.$$

Ce rapport est maximal lorsque $k_2 \gg k_{-1}$, soit lorsque la formation du produit P de la réaction enzymatique à partir du complexe ES est rapide devant la réaction de décomposition du complexe ES en $E + S$. Dans cette situation, $k_{\text{cat}}/K_M = k_1$, constante de vitesse d'ordre 2 dont la valeur limite ne peut excéder la fréquence de rencontre des espèces E et S dans le milieu. Cette dernière valeur est connue sous le nom de limite contrôlée par la diffusion et est de l'ordre de $10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$. Ainsi, une enzyme dont le rapport k_{cat}/K_M s'approche de cette valeur limite présente une efficacité maximale, c'est-à-dire que chaque rencontre entre l'enzyme et le substrat conduit à une réaction de transformation de S en P . Le tableau 8.4 donne les valeurs de K_M , k_{cat} et k_{cat}/K_M pour quelques enzymes.

Enzyme	Substrat	K_M / $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	k_{cat} / s^{-1}	k_{cat}/K_M / $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$
Uréase	$\text{NH}_2 - \text{CO} - \text{NH}_2$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^4$	$4,0 \cdot 10^5$
Anhydrase carbonique	CO_2	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^6$	$8,3 \cdot 10^7$
Catalase	H_2O_2	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^7$	$4,0 \cdot 10^8$
Superoxyde dismutase	$\text{O}_2^{\bullet -}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^6$	$2,8 \cdot 10^9$

TABLE 8.4 – Valeurs de K_M , k_{cat} et k_{cat}/K_M pour quelques enzymes

Les valeurs indiquées dans le tableau 8.4 montrent qu'une enzyme comme la superoxyde dismutase (qui réduit les ions superoxyde $\text{O}_2^{\bullet -}$, très toxiques pour les cellules en raison de la grande réactivité de cette espèce) est à la limite de l'efficacité catalytique possible pour une enzyme.

Modèles mécanistiques de la catalyse enzymatique

Historiquement, le premier modèle proposé pour expliquer l'action catalytique de l'enzyme est celui d'E. FISHER en 1894, connu sous le nom de modèle clé-serrure. L'enzyme possède une structure tridimensionnelle au sein de laquelle se trouve une zone appelée site actif. La forme

de ce site, complémentaire de celle du substrat, permet à ce dernier de venir se positionner sur l'enzyme comme une clé dans une serrure. Ce premier modèle est aujourd'hui abandonné, la complémentarité de l'enzyme et du substrat ne permet d'expliquer que le processus de reconnaissance entre l'enzyme et son substrat, mais pas le phénomène de la catalyse.

Le modèle actuellement admis pour expliquer le fonctionnement des enzymes est celui proposé par D. KOSHLAND en 1958, appelé modèle de l'adaptation induite (ou ajustement induit). Dans ce modèle, la structure tridimensionnelle de l'enzyme n'est pas le complémentaire exact du substrat, mais le complémentaire de l'état de transition de la réaction catalysée. L'énergie libérée lors de la formation du complexe enzyme-substrat induit un changement de conformation de l'enzyme qui s'adapte alors au substrat. La modification conformationnelle de l'enzyme permet au système enzyme + substrat d'atteindre avec une moindre dépense d'énergie l'état de transition de la réaction en utilisant de nombreuses interactions faibles (liaisons hydrogène, interactions coulombiennes, interaction de VAN DER WAALS).

Pour expliquer la spécificité des enzymes, notamment leur stéréospécificité, nous pouvons reprendre le schéma 5.28, page 276 présenté dans le chapitre 5, *Configuration et conformation des molécules*. Ce schéma compare l'interaction de deux énantiomères **M** et **M*** avec une molécule **N** chirale.

En appliquant ce schéma à l'action de l'enzyme alcool déshydrogénase sur l'éthanol, nous pouvons comprendre l'origine de la spécificité de l'enzyme indiquée plus haut (figure 8.19). L'enzyme (polymère d'acides α -aminés) est une molécule chirale de grande taille, et se comporte vis-à-vis de l'éthanol comme la molécule **N** de la figure 5.28.

Lors de la réaction catalysée par l'enzyme, l'éthanol vient se fixer sur une partie de la protéine appelé **site actif** (il s'agit de la zone de la protéine où se déroule la réaction, ici l'oxydation de l'éthanol). Comme la protéine est une molécule chirale, elle dispose de la capacité lors de l'interaction avec l'éthanol à distinguer entre les deux atomes d'hydrogène portés par l'atome de carbone fonctionnel de l'éthanol comme représenté figure 8.27 :

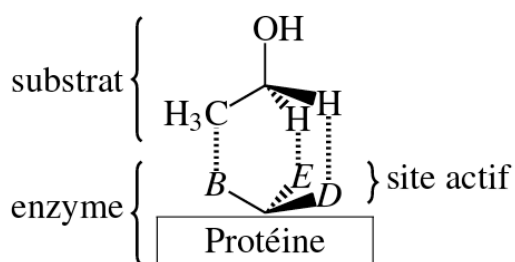


FIGURE 8.27 – Processus de reconnaissance enzymatique

Au sein du site actif, la reconnaissance du groupe méthyle pourra par exemple s'effectuer au moyen d'interactions hydrophobes, stabilisantes. Dans le cas d'autres substrats, d'autres interactions interviennent (coulombienne, liaison hydrogène. . .) pour positionner le substrat sur l'enzyme en vue de la formation du complexe **ES**; la spécificité de l'enzyme pour son substrat est liée à la diversité de nature et au nombre d'interactions qu'il est possible d'établir entre eux.

Lorsque le substrat s'est positionné au sein du site actif, celui-ci peut alors discriminer entre les deux atomes d'hydrogène de l'atome de carbone fonctionnel de l'éthanol pour enlever spécifiquement l'un d'eux ; dans le cas de l'alcool déshydrogénase, l'atome d'hydrogène placé

vers l'arrière est enlevé lors de la réaction d'oxydation. Ce modèle d'interaction enzyme-substrat expliquant la sélectivité des enzymes est d'application très générale.

Le site actif de l'enzyme est constitué par la réunion dans la même zone de la protéine de groupes fonctionnels portés par les chaînes latérales des α -amino acides. Ces chaînes latérales peuvent porter des groupes acides ($-\text{COOH}$), basiques ($-\text{NH}_2$), des fonctions alcool ($-\text{CH}_2\text{OH}$), etc. C'est le positionnement de ces différents groupes fonctionnels et leur interaction avec le substrat qui permet l'action catalytique de l'enzyme.