

TB2	Chapitre C8	Catalyse
Cours		

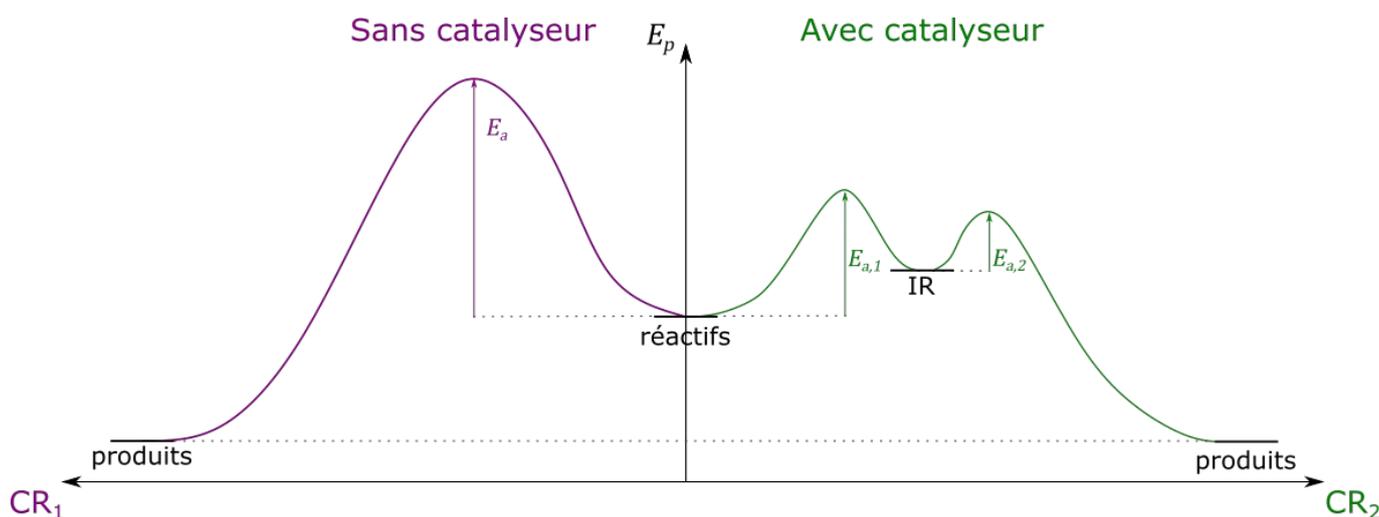
I – Principe de la catalyseur

A – Rôle du catalyseur

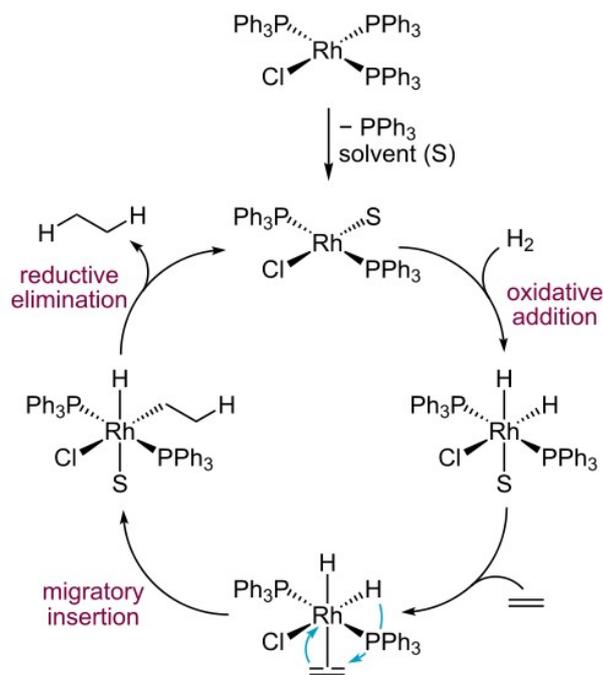
- ✗ Dans plusieurs chapitres précédents nous avons évoqué le fait que plusieurs espèces chimiques peuvent avoir le rôle de catalyseur, mais sans jamais le définir complètement. C'est l'objet de ce chapitre.
- ✗ Il faut revenir au début des années 1800 pour que le chimiste suédois Berzelius propose une définition de la catalyse.

Un **catalyseur** est une espèce chimique présente dans le milieu qui change la vitesse d'une réaction sans en changer la thermodynamique et qui ne prend pas part au bilan.

- ✗ Cette définition nous apprend plusieurs choses :
 - Le catalyseur ne change pas la thermodynamique : il ne peut pas permettre de faire une réaction impossible thermodynamiquement. L'état initial et l'état final sont inchangés.
 - Il ne fait pas parti du bilan, ce qui implique qu'il est consommé à un moment, mais qu'il est régénéré à un étape ultérieure dans le mécanisme.
 - Si la catalyseur diminue la vitesse de la réaction on parle plutôt **d'inhibiteur**.
 - Il est possible que le catalyseur fasse parti des produits de la réaction, on parle alors de réaction **autocatalysée**.
 - Le catalyseur change le mécanisme de la réaction, elle ne passe plus par les même étapes. Ce nouveau mécanisme présente un nouveau profil réactionnel et des énergies d'activation plus faibles :



- ✗ Comme le catalyseur est régénéré en fin de réaction, il est possible de le réutiliser pour recommencer la réaction, et ce à l'infini en théorie. C'est pourquoi on introduit souvent le catalyseur en quantité très faible par rapport au réactifs. On parle de quantité catalytique.
- ✗ Les catalyseurs sont donc réutilisés un grand nombre de fois, on peut écrire des **cycles catalytiques** pour rendre compte de cette réutilisation et pour mettre en évidence le fait qu'ils sont utilisés un grand nombre de fois.



- ✗ On peut définir plusieurs paramètres qui permettent de définir l'efficacité et la durée de vie d'un catalyseur :
 - Le TOF (Turn Over Frequecnie) : nombre de cycle que fait un catalyseur en une seconde.
 - Le TON (Turn Over Number) : nombre de tour réalisables par le catalyseur.

B – Différents types de catalyse

- ✗ Il existe différents types de catalyses, et donc de catalyseurs qui ont tous leurs avantages et leurs inconvénients.
- ✗ La catalyse homogène : le catalyseur et les substrats sont dans la même phase.
 - Grand nombre de catalyseurs différents avec une bonne sélectivité.
 - TON et TOF assez faibles
- ✗ La catalyse hétérogène : le catalyseur et les substrats sont dans des phases différentes. Souvent le catalyseur est un support solide sur lequel se déroule la réaction.
 - Très simple d'utilisation et facile à récupérer
 - Sélectivité assez faible, peu de catalyseurs différents
 - TOF faible
- ✗ La catalyse enzymatique : le catalyseur est une enzyme au sein duquel la réaction peut avoir lieu.
 - Très grande sélectivité
 - TON et TOF très grands
 - Très cher et conditions opératoires très particulières
- ✗ Dans ce chapitre, nous allons détailler le fonctionnement et les équations liées à la catalyse enzymatique.

II – Catalyse enzymatique

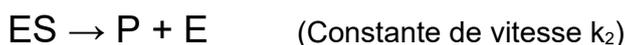
A – Sites actifs d'un enzyme

- ✗ La majorité des réactions chimiques qui se passent en milieu biologiques sont catalysées par des enzymes. Mais il est aussi possible d'utiliser des enzymes en milieu de laboratoire pour catalyser des réactions chimiques.
- ✗ Les enzymes sont des espèces biochimiques très efficace qui on une activité dans des conditions opératoires très spécifiques (température, pression, pH, *etc.*). Les enzymes sont des catalyseurs extrêmement efficaces, très sélective des substrats et qui permettent de faire des réactions énantio et régiosélective. C'est un catalyse très efficace en laboratoire, mais peu transposable à l'industrie du fait des concentrations opératoires très restrictives.
- ✗ Un enzyme est une protéine avec une activité catalytique. C'est donc une très grande molécule qui peut avoir un grand nombre de sites actifs, mais du fait de la structure particulière des enzymes, les sites actifs sont très spécifique et ne reconnaisse qu'un seul type de substrats.
- ✗ Le repliement d'une enzyme conduit à une structure conformationnelle très précisément définie (appelée conformation **native**). Au sein de cette structure, le site actif est une région particulière dont l'arrangement spatiale permet à l'enzyme de fixer spécifiquement le substrat et de catalyser la réaction chimique.

B – Modèle de Michaelis-Menten

- ✗ La fixation du substrat se fait par des interactions de différentes natures (interactions de Van der Waals, liaison H, liaisons covalentes, *etc.*) cela conduit à un complexe enzyme substrat qui entre en jeu dans le mécanisme de la réaction.

Le mécanisme le plus simple que l'on peut obtenir pour une réaction d'un substrat S, en un produit P, catalysée par une enzyme E est modélisée par le mécanisme suivant, faisant intervenir le complexe enzyme-substrat ES :



On se place dans les conditions suivantes :

- L'enzyme est introduite en quantité catalytique ($[E]_0 \ll [S]_0$)

On définit la vitesse de la réaction comme :

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_2 \cdot [ES]$$

On applique l'AEQS a ES :

$$\frac{d[ES]}{dt} = 0 = v_1 - v_{-1} - v_2$$

$$\Leftrightarrow 0 = k_1 \cdot [E] \cdot [S] - k_{-1} [ES] - k_2 [ES]$$

Or la conservation de la matière nous donner :

$$[E]_0 = [E] + [ES] \Leftrightarrow [E] = [E]_0 - [ES]$$

Ainsi :

$$0 = k_1([E]_0 - [ES]) \cdot [S] - k_{-1}[ES] - k_2[ES]$$

Soit :

$$[ES] = \frac{k_1[E]_0 \cdot [S]}{k_1[S] + k_{-1} + k_2} = \frac{[E]_0 \cdot [S]}{[S] + \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}}$$

Finalement :

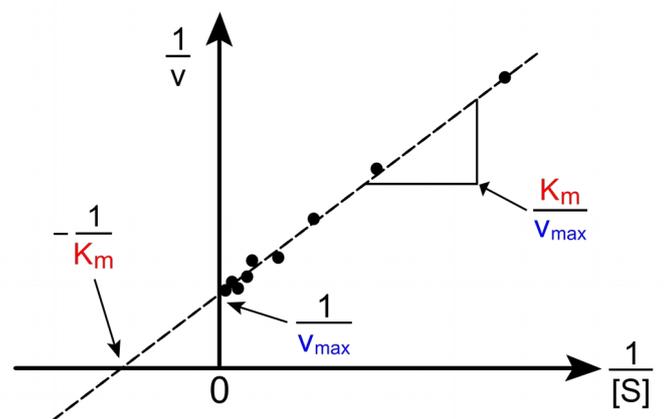
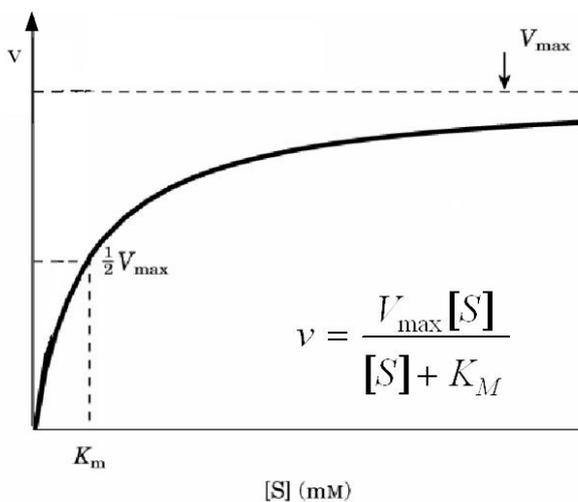
$$v = \frac{k_2 \cdot [E]_0 \cdot [S]}{[S] + \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}} = \frac{v_{\max} \cdot [S]}{[S] + K_M} \quad \text{Avec : } v_{\max} = k_2 \cdot [E]_0 \quad \text{et } K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$$

× On appelle cette équation l'équation de **Michaelis-Menten** où :

- v_{\max} traduit l'efficacité de la conversion de S en P
- K_M mesure l'affinité de l'enzyme pour le substrat : plus K_M est faible plus l'enzyme a d'affinité pour le substrat.

× On peut étudier la courbe qui donne $v = f([S])$ ou $1/v = f(1/[S])$:

$$v = \frac{v_{\max} \cdot [S]}{[S] + K_M} \quad \text{sinon : } \frac{1}{v} = \frac{1}{v_{\max}} + \frac{K_M}{v_{\max} \cdot [S]}$$



→ Ces courbes permettent de retrouver les valeurs de v_{\max} et K_M .

Note : si on regarde au début de la réaction on peut faire l'approximation que $[S] = [S]_0$ et le remplacer dans les équations de la vitesse.