
LC12

OPTIMISATION DES CINÉTIQUES DE RÉACTION

RÉMY DASSONNEVILLE - AURÉLIEN ELOY
18 novembre 2013

Bibliographie

- Mesplède, 100 manipulations de chimie
- Microméga, Terminale S
- Sirius, Terminale S
- Dulaurans, Terminale S

Prérequis

- Réactions d'oxydoréduction, estérification, hydrolyse
- Constantes de réaction
- Facteurs cinétiques

Rapports du jury

C'est une nouvelle leçon qui englobe les anciennes LC07 et LC08.

Table des matières

I	Notion de catalyse	2
I.1	Expérience introductive	2
I.2	Définition	2
I.3	Propriétés	3
I.3.1	Rôle purement cinétique du catalyseur	3
I.3.2	Mode d'action du catalyseur	3
I.3.3	Spécificité et sélectivité du catalyseur	4
II	Catalyse homogène	4
II.1	Définition	4
II.2	Influence de la concentration : Optimisation	4
II.3	Applications industrielles	4
III	Catalyse hétérogène	5
III.1	Définition	5
III.2	Influence de la surface de contact entre la catalyseur et les réactifs : Optimisation	5
III.3	Applications industrielles	5
IV	Catalyse enzymatique	6
IV.1	Définition	6
IV.2	Principe clé-serrure	6
IV.3	Diverses applications	6

Introduction

Lors de cours précédents, nous avons vu qu'il existait une vitesse finie de réaction et que des facteurs expérimentaux comme la concentration des réactifs, la température ou la lumière jouaient sur cette vitesse de réaction. Cependant, ces facteurs ne sont pas uniquement cinétique. De plus, augmenter la température coûte de l'argent (et ce n'est pas très bon pour l'environnement) et surtout on risque de déplacer l'équilibre ou dégrader les substances chimiques. Et pour certaines réactions (quand il n'y a pas de solvant ou que le réactif est un solvant), on ne peut pas jouer sur la concentration. C'est pourquoi, on va se concentrer aujourd'hui sur un nouveau facteur cinétique (et exclusivement cinétique celui-là), *i.e.* la catalyse! C'est la solution de choix de tous les industriels : c'est rapide, pas trop cher et peu polluant. Tout le monde y gagne! On va donc, dans un premier temps, montrer et parler du phénomène de catalyse. Ensuite, nous verrons différents types de catalyse, des moyens pour optimiser leurs efficacités et des applications industrielles.

I Notion de catalyse

I.1 Expérience introductive

Le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 (ou eau oxygénée) n'est pas stable. Il se dismute par oxydoréduction en eau et en dioxygène au cours d'une réaction spontanée. Il intervient à la fois en tant qu'oxydant suivant le couple $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ et en tant que réducteur dans le couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$. L'équation de la dismutation est alors :



Manip' 1 :

On place dans deux béchers différents un peu d'eau oxygénée à 110 volumes. On les laisse à température ambiante. Dans un seul des béchers, on place un morceau de platine. On y observe un dégagement gazeux. Il y a donc accélération de la réaction en présence de platine.

See : Mesplède ou BUP 635

En absence de platine, nous n'observons aucun dégagement gazeux, signe que l'oxygène n'a pas été formé. Ici le platine sert à accélérer la réaction chimique. De manière générale, nous verrons au cours de cette leçon que différentes réactions chimiques peuvent être accélérées en présence d'une nouvelle espèce, appelée *catalyseur*.

I.2 Définition

Un catalyseur est une espèce chimique qui diminue la durée d'une transformation chimique. On dit alors que la réaction est catalysée. Une propriété très importante des catalyseurs est qu'ils n'interviennent pas dans le bilan final de la réaction. On voit ici que les catalyseurs ont un rôle cinétique et non pas thermodynamique!! Il reste à préciser ce que l'on entend par thermodynamique, ce que l'on verra un peu plus tard.

Il existe différents types de catalyses que nous allons développer au cours de cette (fantastique, soyons fous!) leçon. Ces différentes catalyses sont référencées en fonction de la nature du catalyseur par rapport à celle du milieu réactionnel. Dans notre expérience introductive, le catalyseur est solide alors que le milieu réactionnel est liquide. Ils sont donc sous deux phases différentes. La catalyse est dite alors *hétérogène*. Nous verrons aussi la catalyse *homogène* ainsi que la catalyse *enzymatique*.

De nos jours la catalyse est d'une importance capitale. En effet, environ 90% des procédés industriels ont recours aux catalyseurs. Leur rôle est crucial tant d'un point de vue économique qu'environnemental. Ils permettent d'accélérer des réactions sans avoir à augmenter la température, dont le coût est très important (parce que la rentabilité, c'est pas du tout important pour les industriels, non non!). Ils donnent aussi la possibilité d'avoir des procédés industriels plus respectueux de l'environnement, ce qui est un des principes fondateurs de la chimie verte.

Maintenant que nous avons vu la définition formelle d'un catalyseur, regardons de plus près ses propriétés. Cela nous amènera à définir ensuite les différents types de catalyses mentionnés plus haut.

I.3 Propriétés

I.3.1 Rôle purement cinétique du catalyseur

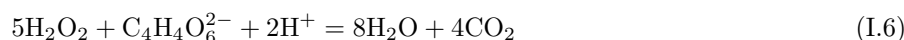
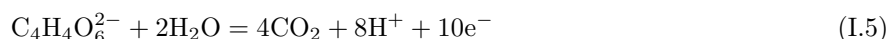
Nous avons déjà mentionné le rôle purement cinétique du catalyseur. Il convient maintenant de développer un peu plus cette notion et de voir ce qu'il se cache derrière.

Les catalyseurs n'accélèrent QUE des réactions qui sont naturellement possibles. Donc un catalyseur s'utilise pour des réactions spontanées. Son rôle est donc bien purement cinétique. On ne peut pas rendre possible des réactions non spontanées. En présence d'un état d'équilibre le catalyseur accélère de la même façon les réactions en sens direct ou inverse. De cette manière, le bilan final de la réaction n'est pas modifié. Le catalyseur a donc un rôle cinétique et pas thermodynamique. Ceci peut être un peu plus précisé de la manière suivante. Nous avons vu précédemment que la température et la concentration des réactifs jouent sur la constante de réaction. Comme le catalyseur n'influe pas sur le bilan de la réaction, la constante de réaction n'est pas modifiée. Donc le catalyseur ne nous permet pas d'avoir un contrôle thermodynamique sur une réaction.

Illustrons cette notion sur l'exemple de la réaction d'estérification. Nous avons vu dans le cours sur les esters que les ions H^+ catalysent cette transformation, mais aussi la réaction inverse (hydrolyse de l'ester). Ainsi, le rendement d'une réaction sera le même avec ou sans catalyseur. En effet, la transformation d'un mélange stœchiométrique d'un alcool primaire et d'un acide carboxylique conduira toujours à un rendement de 66%.

I.3.2 Mode d'action du catalyseur

Intéressons nous maintenant au mode d'action d'un catalyseur. On veut donc répondre à la question : par quel(s) moyen(s) un catalyseur accélère une réaction ? Pour cela, étudions la réaction d'oxydation des ions tartrate $C_4H_4O_6^{2-}$ par l'eau oxygénée. Cette réaction met en jeu les couples redox H_2O_2/H_2O et $CO_2/C_4H_4O_6^{2-}$. Nous avons alors la réaction suivante :



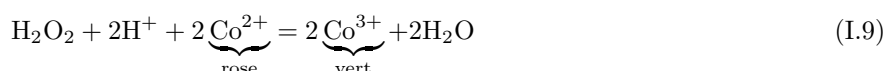
Cette réaction est très lente à température ambiante, mais elle peut être catalysée par les ions cobalt Co^{2+} , de couleur rose en solution aqueuse.

Manip' 2 :

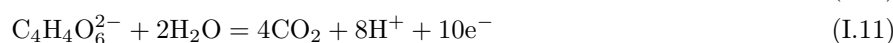
On réalise l'oxydation des ions tartrate par l'eau oxygénée avec du $Co(II)$ comme catalyseur. On observe dans un premier temps que la solution rosit en présence de cobalt, puis devient verte et redevient rose en fin de réaction.

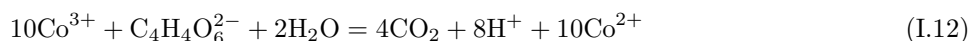
See : Mesplède ou BUP 635

Nous allons maintenant expliquer ce qu'il s'est passé pour mettre en évidence le mode d'action d'un catalyseur. Quand on rajoute des ions cobalt Co^{2+} à la solution, une première réaction se produit, mettant en jeu les couples redox H_2O_2/H_2O et Co^{3+}/Co^{2+} . Nous avons alors la transformation suivante :



C'est une réaction rapide consommant Co^{2+} et produisant Co^{3+} . Ensuite, les ions Co^{3+} sont à leur tour consommés :





Cette réaction rapide explique la formation de CO_2 . Tant que H_2O_2 est présent, Co^{2+} est oxydé en Co^{3+} . La solution devient donc verte. En revanche, quand l'eau oxygénée commence à disparaître, les Co^{3+} vont aussi disparaître puisqu'ils sont réduits en Co^{2+} . La solution redevient rose et nous obtenons le même bilan final qu'en absence de Co^{2+} .

Nous pouvons alors en déduire le mode d'action d'un catalyseur. Dans un premier temps, il est consommé au cours d'une première réaction rapide. Puis il est régénéré au cours d'une deuxième réaction, elle aussi rapide. Au final, il faut retenir que le catalyseur remplace une réaction lente par plusieurs réactions rapides.

I.3.3 Spécificité et sélectivité du catalyseur

La description faite précédemment de la catalyse montre qu'elle est spécifique à une réaction. Par exemple, la formation des esters est catalysée par H^+ , mais ce ne peut pas être cas pour l'oxydation des ions tartrate puisque H^+ est un réactif ! Par ailleurs, la catalyse est aussi sélective. En fonction du catalyseur choisi, un même mélange réactionnel va donner des produits différents. La catalyse est donc sélective et ne peut augmenter la vitesse que d'une réaction bien précise. Dans l'industrie, on aura donc à choisir judicieusement les catalyseurs utilisés pour accélérer une réaction par rapport aux autres.

Maintenant que l'on a vu une définition précise de la catalyse ainsi que de ses propriétés, on va s'intéresser dans la prochaine partie aux différents types de catalyses l'on peut rencontrer, leurs avantages et inconvénients.

II Catalyse homogène

II.1 Définition

La catalyse est dite homogène si le catalyseur et les réactifs sont dans la même phase. C'est par exemple le type de catalyse rencontré lors de l'oxydation des ions tartrate par l'eau oxygénée en présence de Co(II) .

II.2 Influence de la concentration : Optimisation

Un catalyseur accélère d'autant plus une réaction lorsqu'il est très concentré. Plus le catalyseur est introduit en grande quantité dans le milieu réactionnel, plus la réaction sera rapide. Étudions alors l'effet de la concentration du catalyseur sur la vitesse de la réaction. Pour cela, nous allons de nouveau étudier la dismutation de l'eau oxygénée. Cependant, cette fois-ci, au lieu d'utiliser du platine, on fera appel aux ions Fe^{3+} .

Manip' 3 :

On utilise trois béchers différents :

- Dans le premier, on met juste de l'eau oxygénée sans rien. Forcément, il ne se passe rien.
- Dans le second, on le remplit avec de l'eau oxygénée et on y rajoute des ions Fe^{3+} avec une concentration c_1 .
- Dans le dernier, pareil : eau oxygénée et Fe^{3+} , mais avec une concentration $c_2 > c_1$.

See : sûrement le Mesplède

On observe rien dans le premier bécher. Dans les deux derniers, on observe un dégagement gazeux, signe que Fe^{3+} catalyse bien la réaction. Cependant, le dégagement gazeux est bien plus important dans le 3ème bécher. Donc la concentration du catalyseur a bien un effet important sur la vitesse d'une réaction. Cependant, pour avoir des vitesses de réaction « raisonnable », on n'a pas forcément besoin d'utiliser le catalyseur en grande quantité. Comme il est régénéré en fin de réaction, de faibles quantités suffisent.

II.3 Applications industrielles

Une des principales applications industrielles de la catalyse homogène est la synthèse de l'acide éthanoïque CH_3COOH , où le catalyseur utilisé est le triiodure de rhodium RhI_3 . Cela est réalisé suivant la réaction à 180°C sous 1 bar :



Un des intérêts majeurs de la catalyse est que l'on peut réutiliser (recycler) le catalyseur d'une réaction à une autre. On aura donc tendance à récupérer le catalyseur une fois que la réaction est terminée. Cependant, lorsque le catalyseur et les produits sont dans la même phase, cette étape est un peu délicate. Cela nous amène donc à définir un nouveau type de catalyse où le recyclage du catalyseur est souvent beaucoup plus facile !

III Catalyse hétérogène

III.1 Définition

La catalyse est dite hétérogène lorsque les réactifs et le catalyseur sont sous deux phases différentes. Nous avons déjà vu ce cas précédemment avec la dismutation de l'eau oxygénée en présence de platine. Ce type de catalyse est le plus rencontré dans l'industrie, dans le sens où il devient très facile de séparer le catalyseur des réactifs. En effet, la majeure partie du temps, les réactifs sont sous forme liquide ou gazeux (et les produits également) alors que le catalyseur est solide.

Cela nous amène naturellement à nous poser la question de savoir ce qu'il va se passer en fonction de la surface de contact du catalyseur avec le milieu réactionnel ¹.

III.2 Influence de la surface de contact entre la catalyseur et les réactifs : Optimisation

Regardons maintenant l'influence de la surface de contact du catalyseur sur la vitesse de réaction.

Manip' 4 :

On repart avec la dismutation de l'eau oxygénée. On reprend trois béchers.

- On garde le bécher témoin de l'expérience précédente
- On plonge dans le deuxième le morceau de platine utilisé au début de la leçon
- On plonge dans le troisième un morceau de platine ayant une surface de contact plus grande : disque recouvert d'une poudre de platine.

See : Mesplède again

On constate que le dégagement gazeux est plus important dans le bécher contenant le plus grand morceau de platine. Ce qui signifie que plus la surface de contact entre le catalyseur et le milieu réactionnel est grande, plus la réaction ira vite. Cette surface de contact est appelée surface active. Donc pour avoir une surface active maximale, on aura donc tendance à utiliser des catalyseurs solides sous forme divisés : poudre, mousse notamment.

Le principe de la catalyse hétérogène peut s'expliquer facilement à partir d'effets surfaciques. On la décrit comme un phénomène d'adsorption à la surface du catalyseur. Les réactifs viennent se fixer à cette surface et la réaction y a lieu. Une fois la réaction terminée, les produits sont libérés de la surface, c'est la désorption.

III.3 Applications industrielles

La catalyse hétérogène est très utilisée dans l'industrie, notamment pour sa faciliter à récupérer le catalyseur. Étudions maintenant quelques applications de la catalyse hétérogène. Nous allons en particulier mentionner le cas du pot catalytique.

Les moteurs à essence de nos voitures rejettent des gaz à effet de serre très nocifs, notamment du monoxyde de carbone ou du monoxyde d'azote. L'effet des pots catalytiques est de limiter considérablement ces émissions en dégradant environ 95% des polluants. On peut voir schématiquement le pot comme suit. C'est un tube en acier inoxydable dans lequel on trouve un isolant thermique en céramique creusé en nid d'abeille pour augmenter considérablement la surface active (environ 4500 m²). Des métaux précieux comme le platine, le palladium ou le rhodium y sont ensuite déposés. Ces métaux catalysent les réactions suivantes :



Cependant, les pots catalytiques ont quand même quelques limites. Tout d'abord, on doit utiliser une essence sans plomb puisque sinon la surface active diminue. Par ailleurs, l'efficacité des pots catalytiques est maximale à haute température de l'ordre de 300 °C. Ce qui signifie qu'il est inutile dès les premières minutes du démarrage d'une voiture.

Une autre application intéressante est la synthèse de l'ammoniac, souvent utilisé dans des engrais. Cela est réalisé par la combinaison directe de H₂ et N₂, selon le procédé de Haber. La réaction a lieu à 450 °C sous 220 bar. Nous aboutissons à la réaction :



1. On est tous d'accord, le suspens est absolument insoutenable.

Il n'y a pas que dans l'industrie où l'on rencontre des réactions catalysées. Notre corps humain est une vraie usine chimique et nous allons voir dans la section suivante le type de réactions catalysées qui y prennent place.

IV Catalyse enzymatique

IV.1 Définition

La catalyse est dite enzymatique lorsque le catalyseur est une enzyme. Une enzyme est une macro-molécule biologique, c'est donc une protéine. Les protéines sont des enchaînements d'acides aminés. Chaque protéine comporte une cavité où viennent se fixer les réactifs. C'est dans ces cavités, appelées sites actifs, qu'a lieu la catalyse.

Manip' 5 :

On réalise (encore et toujours) la dismutation de l'eau oxygénée, sauf que cette fois-ci on utilise une enzyme : la catalase. On met de l'eau oxygénée en contact avec une tranche de navet. On peut aussi le faire avec un steak ou de la levure.

IV.2 Principe clé-serrure

Les enzymes sont des moyens très efficaces pour accélérer une réaction. Elles sont aussi très sélectives quant aux réactions qu'elles peuvent accélérer. En effet, cela découle de leur mode d'action. Les enzymes possèdent un site actif qui a une forme bien particulière. Pour s'y fixer, un réactif doit avoir une forme exactement complémentaire à l'enzyme pour qu'il y ait catalyse. C'est un mécanisme de clé-serrure : on ne peut ouvrir une porte qu'avec la bonne clé. Vous me direz qu'il est possible de forcer une serrure, mais dans le cas des enzymes c'est un peu plus compliqué. Comme les réactions ont lieu dans les milieux biologiques, il faut des conditions très strictes de pH et de température. Typiquement pour le corps humain, on doit avoir $\text{pH} = 7$ et une température de 37°C . Si on s'éloigne de ces conditions, on détériore l'enzyme et la catalyse ne peut pas avoir lieu.

IV.3 Diverses applications

Plusieurs applications à la chimie du vivant peuvent être développées. Par exemple, si l'on reprend la catalase, cette enzyme se trouve à l'intérieur de notre corps, dans notre foie entre autres. Elle permet donc de dismuter l'eau oxygénée créée par des réactions parasites dans notre corps, qui est aussi toxique.

Une autre application très (très très) importante de la catalyse enzymatique est la fabrication de la bière. En effet, les premières étapes sont réalisées par une catalyse enzymatique : (voir Mesplède, TS)

- on fabrique du malt en faisant germer une céréale (l'orge). Cette étape permet de fabriquer des enzymes tel que l'amylase.
- la saccharification consiste à faire chauffer de l'eau et de mettre le malt broyé afin que les enzymes décomposent l'amidon contenu dans les céréales en glucose.
- une fois la réaction terminée, on porte à ébullition le mélange afin de détruire les enzymes et on incorpore le houblon et les épices.
- on laisse fermenter

Conclusion

Nous avons vu au cours de cette leçon un moyen très important d'accélérer une réaction chimique en la catalysant. Nous avons vu trois types différents de catalyses qui ont toutes des applications très importantes dans l'industrie ou dans la chimie du vivant. Précisons toutes fois que l'on peut trouver des réactions auto-catalytiques (réduction du permanganate par l'acide oxalique). Les catalyseurs de ce type de réaction sont les produits eux-mêmes créés.

Finalement, la catalyse permet d'obtenir plus de produits pour des coûts moindres. Ce n'est donc pas pour rien qu'elle soit autant employée dans l'industrie... C'est un domaine qui est toujours d'actualité puisque le prix Nobel de chimie de 2010 a récompensé des recherches sur la catalyse !