

LC 5 : Catalyseurs

Element imposé : TON, TOF, durée de vie, mise en forme, isotherme, courbe en volcan, une méthode de caractérisation du catalyseur (spectro, microscopie...), une application industrielle

Niveau : L3

Biblio : - Cinétique et catalyse, Scacchi

- Cinétique et catalyse hétérogène, Gilot
- Adsorption and reaction on solid state, Masel
- TI J1255 et J1200

Pré-requis : - Adsorption/chimisorption (L3)

- Introduction à la catalyse hétérogène (L2)
-

Intro péda :

On ne s'intéressera que à de la catalyse hétérogène et catalyseur supporté (ou massique selon l'application industrielle choisit)

Intro :

Catalyseur = substance modifiant la cinétique d'une réaction sans apparaître dans l'équation bilan de la réaction (et ne modifie pas la thermodynamique de la réaction) (graphe Scacchi p. 294)

Rappel : *Catalyseur hétérogène* = dans phase différente que réactifs (souvent solide et réactifs en phase liquide)

I) Obtention d'un catalyseur

(cf Gilot chap 6)

A) Les caractéristiques d'un catalyseurs

(cf TI J1200)

→ Réactivité : acide/base

→ Activité d'un catalyseur : TON, TOF, durée de vie (Scacchi p. 427 et 485)

→ Sélectivité (Scacchi p. 486)

→ Stabilité et résistance mécanique

(→ Courbes en volcan et principe de Sabatier (ou on peut parler de ca dans le III)A) Scacchi p. 488, Masel)

B) Préparation du catalyseur

(cf Scacchi chap 10.2 → catalyseurs massiques et supportés)

(pour catalyseurs supportés uniquement : Gilot p. 106)

→ mise en forme (TI J1255)

II) Caractérisation d'un catalyseur

A) Les isothermes d'adsorption

(Scacchi chap 8.5 ; Masel)

→ Langmuir (rapidement/sur slide : hypothèse, équation des isothermes et allure)

→ BET (hypothèse, équation des isothermes et allure)

→ Présentation des différents types d'isothermes

B) D'autres méthodes pour avoir d'autres informations sur le catalyseur (en fonction de l'EI)

(Scacchi chap 10.7)

- Spectroscopie IR, UV-Vis, RMN
- Spectroscopie de surface : XPS, UPS, Auger
- Spectroscopie du solide
- DRX
- microscopie (TI J1255)

III) Application en industrie (en fonction de l'EI)

(cf TI J1255, Scacchi chap 10)

- Etude de la réaction à catalysée
- Choix du catalyseur (courbe en volcan, coût, sélectivité, mise en forme...)
- Ce qui est utilisé aujourd'hui
- (→ Schéma général raffinerie (TI J1255))

Activité catalytique des métaux de transition

Biblio: Fundamentals of Organometallic Catalysis Steinborn pour avoir ODG, Astruc sur ScholarVox, livres PC

<https://www.masterchimie1.universite-paris-saclay.fr/Cours%20en%20ligne/Chim430-Organometallique-Cours.pdf>

Prérequis : formalisme de Green, décompte d'électron, liaison métal-ligand, complexes

Contenu :

- Réactivité des complexes de transition : Différent DO , règle des 18 électrons, Interaction métal ligand
- Montrer l'affaiblissement de la liaison sur un cycle catalytique : exemple pratique : alcène, CO.
- Étude de CO et de la retrodonation
- TON, TOF
- Procédé Wacker : beaucoup de sujet de concours dessus + Ribeyre
- Affaiblissement de liaison → catalyse réactions avec les alcènes.

Idée de plan :

Introduction : réaction Wilkinson réaction qui ne fonctionnerait pas sans complexe. Importance du rôle du métal, catalyse homogène.

Réactivité qui varie en fonction du DO, versatilité du métal

I. Mesure de l'activité catalytique des complexes

TON, TOF, choix du métal, durée de vie ramené à quantité de catalyseur

Difficilement comparable mais toujours outil pertinent

transition : passage macro à micro : comment agit le complexe

II. Cycle catalytique : exploitation de la versatilité du centre métallique

Exemple phare

III. Activation du substrat par la catalyse métallique