

LC 22 - Catalyse Hétérogène

Niveau: L2

Prérequis

- * Cinétique
- * catalyse
- * Interaction faibles
- * Loi action de masses
- * activité

Bibliographie

- * Scacchi (p339 -

Introduction Pédagogique

- * Cours de niveau L2 car il demande des notions de cinétique et d'avoir du recul en chimie
- * Il vient après un cours sur le principe de la catalyse, les élèves sont donc familiers avec les notions de cinétique et de catalyse
- * On va détailler le mécanisme de la catalyse, par là on aura besoin que les élèves soient familiers avec les interactions faibles
 - ↳ difficulté par faire du $\uparrow$ entre adsorp^e et od sorp^e au phys. et chimisorp^e
 - ↳ on expliquera bien, fera des analogies et on montrera des exemples pour aider l'élève à mieux appréhender
- * On a fait le choix de développer le modèle d'adsorption pour obtenir les isothermes de Langmuir
 - ↳ on le fait dans le cas simple sans dissociation, en TD on pourra étudier des mécanismes et voir les cas avec dissociation / compétition
 - ↳ trace de nouvelles carbones
- * Une difficulté peut être de comprendre qu'on cherche à obtenir la vitesse de la réaction (aspect cinétique) en regardant l'équilibre thermodynamique d'adsorption
 - ↳ on essaiera de faire le lien avec les deux : avec formule et avec les mains
- * On aura besoin que les élèves maîtrisent la loi d'action de masses et les activités par des constituants
- * Comme la catalyse hétérogène est majoritairement utilisée en industrie on fait le choix de parler un peu des critères importants par le choix d'un catalyseur en plus de son activité
 - ↳ le but étant de développer l'esprit critique et d'analyse de l'élève, et de comprendre qu'il y a des choses au delà de l'aspect chimique pur, des notions de sécurité, d'écologie etc

* Cela nous permettra d'avoir d'avoir sur le prochain cours ce en parlera
de catalyse enzymatique et d'organocatalyse

↳ Lien avec l'orga

↳ comparer plusieurs types de catalyses : avantages, inconvénients

* TD : on établira les équ^s des isothermes pour des cas complexes

* TD : réaction catalysée type Suzuki, avec plusieurs types de catalyseur

hétérogène) => cours en vidéo

↳ comparaison avec / sans catalyseur
homo/hétéro

* Etude doc sur isotherme BET (multicouches) et sur pb du choix
des catalyseurs en industrie

↳ nouveaux paramètres @ chimie verte

Introduction

* Comme vous le savez aujourd'hui dans le monde de la chimie, le but est de produire des molécules le plus efficacement possible

↳ Vitesse et coût

* Mais il faut au maximum respecter les principes de la chimie verte

↳ on utilise des catalyseurs

* Par rappel un catalyseur est un composé qui change la cinétique d'une réaction sans changer la thermo ou participer au bilan.

↳ **projo** : on diminue l'énergie d'activation (Seacchi p 425)

↳ Arrhenius : augmentation vitesse

* La catalyse est quelque chose de très utilisé dans le monde (**projo**)

↳ presque 10 milliards d'euros

* En industrie la majeure partie de la catalyse utilisée est la catalyse hétérogène (**projo**)

↳ presque 5 milliards d'euros et 80% des produits synthétisés (en masse) en une étape de catalyse hétérogène
⇒ très important à connaître

Objectif Connaître le processus catalytique hétérogène

Transition : Commençons par regarder les spécificités de la catalyse hétérogène

I - Spécificité de la catalyse hétérogène (Scarachi p 339)

* Déjà la catalyse hétérogène ~~se passe dans~~ comme son nom l'indique, les réactifs et le catalyseur ne sont pas dans la même phase

↳ Souvent catalyseur solide

* La question qui se pose est de savoir comment les réactifs et le catalyseur interagissent (projo)

↳ Pour entrer en contact il y a un mécanisme en plusieurs étapes mêlant des processus physiques et chimiques

① et ② Diffusion des produits

③ : Adsorption (⚠ On parle d'Adsorption (surface) et pas d'Absorption (projo))

④ : Réaction

* La diffusion se fait de façon naturelle comme vous avez vu en physique

* L'étape d'adsorption est celle où les réactifs se coordonnent au métal, elle se fait en 2 étapes (projo)

• physisorption : création de liaisons faibles de types Van der Waals entre le réactif et le catalyseur. Il n'y a pas de rupture de liaison au sein du réactif

↳ ~~très~~ Distance réactif-catalyseur grande

• Chimisorption : création de liaisons fortes avec le catalyseur, on a dissociation du réactif (rupture liaison), liaisons fortes et courtes

* Ensuite la réaction est spécifique à chaque réaction

* On peut regarder par l'hydrogénation par exemple (projo)

↳ physisorption puis réaction en faisant chimisorption.

Transition : On a vu comment les réactifs approchent et se fixent au catalyseur par réaction. Nous on fait de la catalyse, ce qui va nous intéresser c'est de regarder la cinétique de la catalyse

II. Modèle de Langmuir - Hinshelwood (Scacchi p ~~334~~ 396)

* On voit que pour qu'un réactif réagisse il faut qu'il soit adsorbé sur la surface, en effet l'adsorption diminue grandement l'énergie d'activation et stabilise les IR (propos)

* Langmuir et Hinshelwood ont proposé un modèle pour décrire l'adsorption des réactifs sur la surface : il repose sur 3 hypothèses

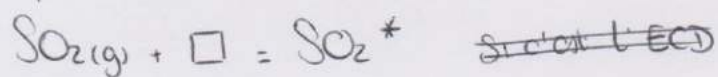
- ① Les étapes d'adsorption et de désorption sont rapides % réaction
- ② Les sites d'adsorption sont tous équivalents (il y en a q_{max})
- ③ Adsorption est indep du nombre de site déjà occupés

$\Rightarrow$ L'activité d'un composé adsorbé est égale à son taux de recouvrement

$$\theta_A = q_A / q_{\text{max}} = a(A)$$

* On va chercher à trouver une expression pour θ_A , si $\theta_A = 1$ tous les sites sont occupés on a une vitesse maximale : $v = k \theta_A$

* On va regarder une simple adsorption sans dissociation, prenons par exemple la réaction d'oxydation du dioxyde de soufre



$$K^0 = \frac{\theta_{\text{SO}_2}}{\frac{p_{\text{SO}_2}}{p^0} \cdot \theta}$$

$$\text{avec } \theta + \theta_{\text{SO}_2} = 1$$

$$\Leftrightarrow 1 - \theta_{\text{SO}_2} = \theta$$

$$\Rightarrow \theta_{\text{SO}_2} = \frac{p_{\text{SO}_2}}{p^0} K^0 (1 - \theta_{\text{SO}_2})$$

$$\Rightarrow \theta_{\text{SO}_2} = \frac{K^0 p_{\text{SO}_2}}{p^0 + K^0 p_{\text{SO}_2}}$$

* On trouve ainsi le taux de recouvrement du dioxyde de soufre en fonction de la pression en SO_2

- * On peut tracer la courbe qu'on obtient avec différents K^0 (python)
- ↳ On appelle ces courbes les isothermes de Langmuir
- * La vitesse de la réaction vaut

$$v = k \cdot O_{SO_2} \Rightarrow \text{en fonction de } K^0 \text{ on peut connaître la pression partielle}$$
- * En réalité on n'a pas toujours ces isothermes d'adsorption, on a de plusieurs sortes en fonction des réactifs et du catalyseur
- ↳ on peut avoir du second ordre du produit (on verra ça en TD)
- ↳ multicouche d'adsorption
- ↳ adsorpⁿ dépend des sites occupés.

} Isothermes BET, on les observe en étude de DCC

Transition : On a vu l'adsorption sur le catalyseur, mais ce n'est pas encore suffisant pour étudier le matériau du catalyseur.

$$v = \frac{k \cdot O_{SO_2}}{1 + K^0 \cdot O_{SO_2}}$$

III - Choix du catalyseur

- * En industrie le but va être de produire au moindre coût, il y a donc de nombreux paramètres à prendre en compte dont on ne discutera pas de façon approfondie ici
 - ↳ prix, durée de vie, toxicité, recyclage, stockage etc.
- * On va regarder les notions plutôt chimiques
- * Comme vous avez vu, on utilise pas directement du Palladium, mais du palladium sur charbon, pourquoi?
- * Ce qui fait réagir c'est les sites actifs $\Rightarrow$ il y en a de plus la réaction va vite
- * Les sites actifs sont en surface donc si je prend un bloc je perd tout le centre
 - ↳ on utilise un support avec une grande surface spécifique, par augmenter la surface du catalyseur
 - ↳ charbon actif $\sigma = 1000 \text{ m}^2/\text{g}$
 - ↳ il y a un gros travail fait sur les supports des catalyseurs
- * Il y a aussi le catalyseur qui est important, on va souvent utiliser un métal de transition, il détermine la valeur de K^0
- * Pour avoir un bon catalyseur il faut que les produits s'adsorbent facilement,
 - ↳ mais il faut aussi qu'ils se désorbent facilement sinon on a empoisonnement du catalyseur
- * Lien son métal réactif trop faible : pas d'adsorption
- * " " forte : empoisonnement
- $\Rightarrow$ il faut un compromis : principe de Sabatier, le catalyseur et les réactifs doivent former un complexe temporairement instable

* On peut regarder l'activité des catalyseurs par une réaction donnée en fonction de la force de la liaison métal substrat (prope)

↳ On appelle ces courbes des courbes en volcano, par leur forme

* On retrouve ce qu'on avait dit avant

↳ il faudrait faire réaction avec Pt et Ir

↳ on le fait avec Pd, Cu, Ni même si ils sont moins bons

⇒ Question du coût, avec les paramètres évoqués au début ils donnent le meilleur ratio quantité de produit sur prix

Conclusion: Dans ce cours on a vu que la catalyse hétérogène était une méthode très utilisée en industrie, même si ce n'est pas la plus verte, mais on tend à essayer de la diminuer

On a vu que la cinétique hétérogène se effectuait en plusieurs étapes, et qu'on pouvait décrire l'absorption avec un modèle assez simple, et on a vu qu'elle dépend du métal.

↳ Le choix du catalyseur est conditionné par un grand nombre de paramètres on pourra en parler en étude de cas