

Catalyse

Manon LECONTE - ENS de Lyon

Dernière mise à jour : 9 avril 2020

Merci à Pierre Dedieu pour sa précieuse aide.

Mots-clés : catalyse, catalyseur, catalyse enzymatique, catalyse homogène, catalyse hétérogène.

Niveau : L3

Pré-requis :

- Catalyse : notions de base [secondaire - L1]
- Cinétique formelle : loi de vitesse, profil réactionnel, mécanismes réactionnels [L1]
- Chimie verte : principes [L3]
- Chimie de coordination : liaison de coordination, réactions entre un complexe et un ligand, ... [L3]

Bibliographie :

- Scacchi, *Cinétique et catalyse* [Niveau : ***]
- Housecroft, *Chimie inorganique* [Niveau : *]
- Définitions IUPAC de catalyseur (*catalyst*), site actif (*active site*) [Niveau : *]
- Augé, *Chimie verte : Concepts et applications*, chap. 3 [Niveau : **].

Plan proposé

I - Généralités sur la catalyse	1
A/ Notion de catalyseur	1
B/ Influence sur le profil réactionnel	1
C/ Choix du catalyseur	2
II - Classification de la catalyse	3
A/ Catalyse hétérogène	3
B/ Catalyse homogène	5
C/ Catalyse enzymatique	7

Introduction pédagogique

Difficultés :

- Mobiliser des connaissances provenant de domaines très différents de la chimie ;
- Vocabulaire : faire la différence entre chimisorption et physisorption, absorption et adsorption.

Exemples de TP :

- Oxydation des sels de Seignette ;
- Couplage de Suzuki (un exemple de catalyse hétérogène) ;
- Synthèse de la benzoïne (un exemple de catalyse homogène).

Introduction

Il se peut qu'une réaction chimique, bien que possible thermodynamiquement, soit trop lente pour être mise en œuvre au laboratoire voire sur de plus grandes échelles. Il se peut également que le produit formé majoritairement ne soit pas le produit voulu. Pour accélérer une réaction ou pour changer une sélectivité, on peut recourir à la catalyse.

I - Généralités sur la catalyse

A/ Notion de catalyseur

Définition – Catalyseur : substance chimique qui augmente la vitesse d'une réaction sans changer son enthalpie libre de réaction. Le catalyseur est **régénéré** au cours de la réaction, il n'apparaît donc pas dans son bilan.

Remarque – Une espèce chimique qui diminue la vitesse d'une réaction est appelée un **inhibiteur**. Une espèce chimique qui accélère une réaction chimique mais qui n'est pas régénérée (elle apparaît donc dans le bilan de la réaction) est appelée **inducteur**.

Parfois, le produit de la réaction est capable de la catalyser. On parle alors de **réaction autocatalytique**.

On peut représenter le chemin réactionnel en présence d'un catalyseur par un **cycle catalytique**, constitué d'une série de réactions élémentaires formant un cycle fermé pour illustrer le fait que le catalyseur est régénéré et peut donc effectuer plusieurs cycles.

Le catalyseur augmente la vitesse d'une réaction, mais aussi de sa réaction inverse. Il permet donc d'**atteindre plus rapidement l'équilibre chimique**.

B/ Influence sur le profil réactionnel

Le catalyseur augmente la vitesse d'une réaction en lui faisant parcourir un **chemin réactionnel différent, globalement moins énergétique**. La figure 1 illustre un

exemple de catalyse où le système chimique passe par un intermédiaire réactionnel (IR) plus rapide à former.

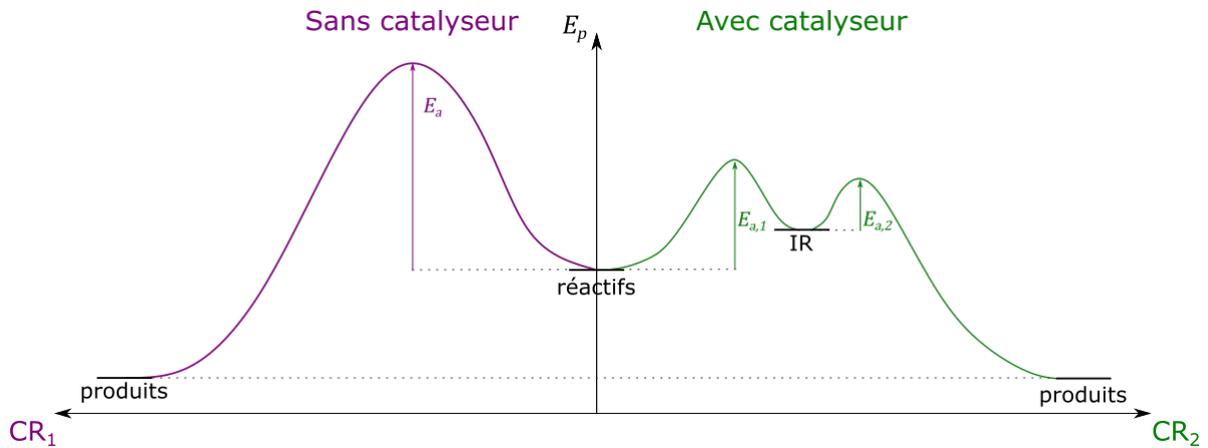


Figure 1 – Profil réactionnel d'une même réaction non catalysée (violet) et catalysée (vert).

Remarque – Cette figure est un exemple. Le système chimique pourrait passer par plus d'un intermédiaire réactionnel en présence d'un catalyseur.

C/ Choix du catalyseur

Le choix du catalyseur fait intervenir des considérations économiques, d'efficacité, environnementales, ... Il est nécessaire de trouver un **compromis** entre ces différentes problématiques pour trouver le catalyseur optimal, d'autant plus que la catalyse constitue le **9^{me} principe de la chimie verte**. On peut ainsi établir une liste des qualités d'un bon catalyseur :

- **faible coût**, par limitation de la quantité de métal noble par exemple ;
- **recyclable**, pour limiter les déchets et abaisser les coûts ;
- **de grande activité catalytique**. Pour cela, on définit la fréquence de rotation *TOF* (*Turn Over Frequency*) : nombre de cycles catalytiques effectués ou nombre de moles de produits par unités de temps et de masse de catalyseur. Il est d'autant plus grand que le catalyseur est actif ;
- **de longue durée de vie**. On définit de manière analogue le *TON* (*Turn Over Number*) : nombre de cycles catalytiques effectués par le catalyseur ou nombre de moles de produits par moles de catalyseur. Il est d'autant plus grand que la durée de vie τ du catalyseur est longue : $\tau = \frac{TON}{TOF}$. Le catalyseur ne peut effectuer un nombre infini de cycles car il est progressivement **empoisonné** par les impuretés des matières premières ou les sous-produits de la réaction ;
- **sélectif** pour le produit souhaité.

II - Classification de la catalyse

A/ Catalyse hétérogène

1) Principes généraux

Définition – Catalyse hétérogène : les constituants forment plusieurs phases. Usuellement, le catalyseur est sous forme solide et les autres composés sont dans une phase liquide ou gazeuse.

La catalyse hétérogène représente la majorité des réactions catalysées en industrie (80%). Du fait que le catalyseur est dans une phase différente de celle du produit, il est assez simple de les séparer. Cela limite les étapes de purification et cela permet éventuellement de recycler le catalyseur. Cependant, les conditions employées sont généralement dures : hautes pressions, hautes températures, ...

Exemple – Hydrogénation hétérogène sur platine, couplage de Suzuki en TP

2) Interactions entre le catalyseur et le substrat

Les catalyseurs hétérogènes sont généralement constitués de matériaux très coûteux, généralement à base de métaux nobles. C'est pourquoi on en utilise une **assez petite quantité**. En outre, la catalyse a lieu à la surface du matériau. C'est pourquoi il est intéressant de la **maximiser**, en utilisant des matériaux **poreux** par exemple. Cependant, des particules métalliques ont tendance à s'agréger. C'est pourquoi on les disperse sur un **support inerte**, par exemple du charbon noir. Dans la suite, on utilisera le terme de catalyseur pour désigner le matériau constitué des sites actifs et du support inerte.

Définition – Site actif : point à la surface du catalyseur où la réaction catalysée a effectivement lieu.

On peut dresser les étapes générales de la catalyse hétérogène (figure 2) :

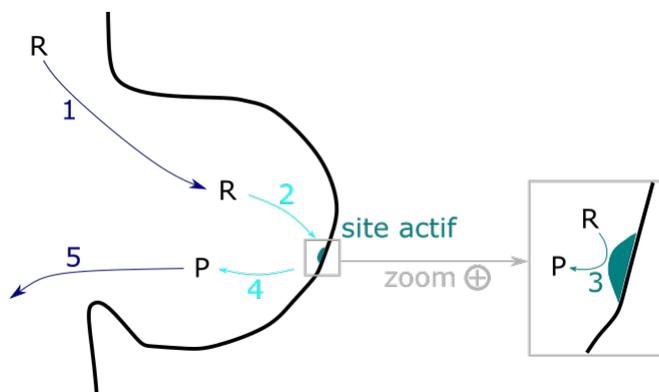


Figure 2 – Etapes de la catalyse hétérogène.

1. Il y a **physisorption** des réactifs à la surface du catalyseur : ils engagent des liaisons faibles (interactions de Van der Waals). Peu à peu, les réactifs **diffusent** dans les pores du catalyseur ;
2. Il y a **chimisorption** des réactifs au niveau du site actif : ils engagent des liaisons plus fortes, ce qui active les réactifs. Si on considère l'exemple de H_2 , la chimisorption affaiblit la liaison H-H jusqu'à sa dissociation (voir le schéma du Scacchi (p. 363)) ;
3. Les réactifs adsorbés à la surface du site actif réagissent entre eux ;
4. Les produits ainsi formés se désorbent du site actif ;
5. Les produits diffusent en dehors du pore du catalyseur.

Un bon catalyseur est un matériau sur lequel les réactifs vont pouvoir suffisamment bien s'adsorber pour se rapprocher du site actif et que la vitesse de la réaction soit grande, mais pas trop fortement sinon il resterait accroché sur la surface. La réaction n'aurait alors pas lieu et les réactifs empoisonneraient le catalyseur. On peut alors tracer des **courbes volcan** : évolution de l'activité catalytique en fonction de l'enthalpie d'adsorption pour différents matériaux catalytiques, pour une même réaction (figure ??).

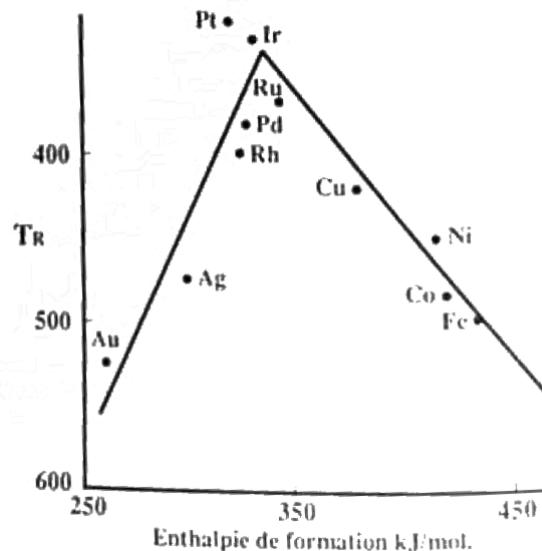


Figure 3 – Courbe volcan pour l'exemple de la décomposition de l'acide formique (Source : Scacchi (p. 488)).

L'ordonnée T_R correspond à la température nécessaire pour atteindre une certaine activité catalytique. L'abscisse correspond à l'enthalpie de formation du formiate du métal.

3) Cinétique d'adsorption – Isothermes de Langmuir

Définition – **Modèle de Langmuir-Hinshelwood** : modèle décrivant la chimisorption de molécules gazeuses sur un catalyseur hétérogène solide.

Hypothèses

- On considère l'adsorption d'une seule molécule A. On suppose cette réaction équilibrée, de constante thermodynamique b : $A_{(g)} + \cdot \rightleftharpoons A^*$, où * représente un site d'adsorption. Il ne se forme qu'une seule couche de réactifs adsorbés ;
- La surface du catalyseur est supposée parfaitement uniforme. Les sites d'adsorption sont supposés tous équivalents. Ils sont au nombre de q_{max} ;
- L'adsorption d'une molécule ne dépend pas du nombre de molécules déjà adsorbées q .

On définit le **taux de recouvrement** :

$$\theta_A = \frac{q}{q_{max}} \quad (1)$$

θ_A est assimilé à l'activité du composé adsorbé A^* .

L'adsorption de molécules gazeuse diminue la pression du réacteur, ce qui permet de quantifier le nombre de molécules adsorbées. On trace alors des **isothermes de Langmuir** :

$$q = \frac{q_{max} b P_A}{P^\circ + b P_A} \quad (2)$$

avec P_A la pression partielle en A et $P^\circ = 1$ bar la pression standard.

L'exploitation de ces isothermes permet de déterminer le nombre de sites d'adsorption q_{max} et la constante d'équilibre d'adsorption b après linéarisation de l'équation 2.

Remarque – Voir plus de détails dans le Scacchi (p. 396).

Cependant, ce modèle est assez restrictif et ne peut modéliser qu'une infime partie des réactions hétérogènes. Le **modèle Brunauer, Emmett, Teller** (BET) corrige celui de Langmuir-Hinshelwood en ajoutant l'hypothèse de multicouches et en intégrant la physisorption. Ce modèle permet de caractériser un catalyseur en déterminant sa **surface spécifique** (surface effective par unité de masse de catalyseur) son **volume poreux** (volume de l'ensemble des pores par unité de masse de catalyseur).

B/ Catalyse homogène

1) Principes généraux

Définition – **Catalyse homogène** : le catalyseur, les réactifs et les produits forment une unique phase.

Les catalyseurs homogènes appartiennent le plus souvent à l'une des catégories suivantes :

- acide ou base de Lewis ou de Brønsted ;
- molécule organique, souvent bioinspirée : le catalyseur mime l'action d'une enzyme mais sa structure est beaucoup plus simple pour pouvoir être aisément synthétisé ;
- molécule organométallique.

2) La catalyse organométallique

La catalyse organométallique constitue le plus gros versant de la catalyse homogène. Elle se situe à l'interface entre la chimie organique et la chimie inorganique : le catalyseur est généralement un complexe métallique présentant des ligands organiques.

Du fait qu'il s'agit d'une catalyse moléculaire, contrairement à la catalyse hétérogène, il est aisé de déterminer le mécanisme de ce type de réactions. On peut donc dresser un cycle catalytique général pour la catalyse organométallique, valable pour la majorité des réactions (figure 4).

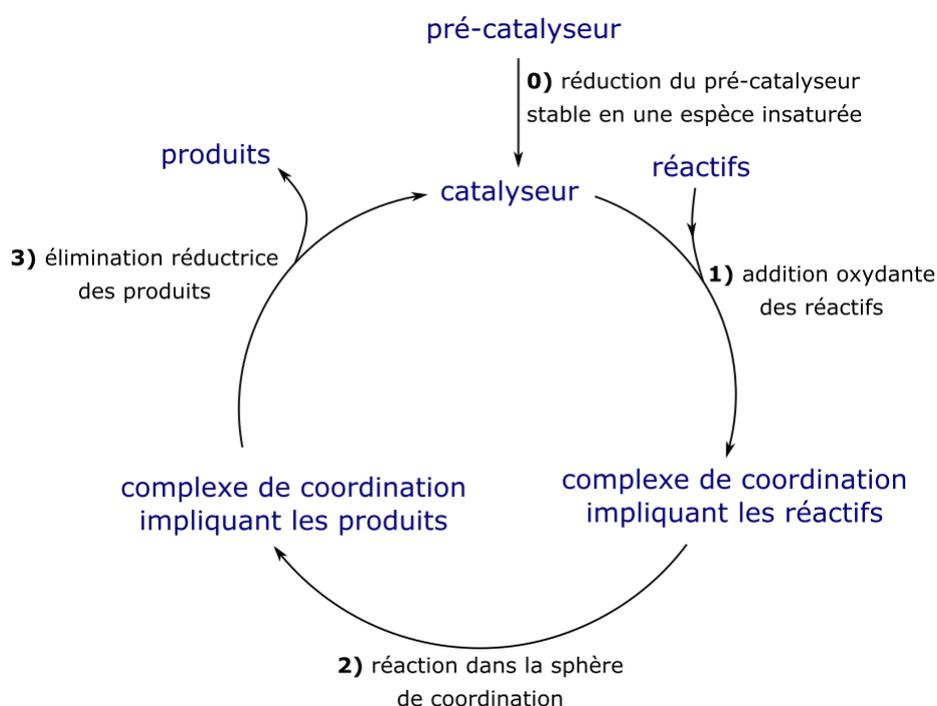


Figure 4 – Cycle catalytique général d'une catalyse organométallique.

Exemple – Hydrogénation des alcènes par le catalyseur de Wilkinson (Housecroft, *Chimie inorganique* (p.913), Augé, *Chimie verte* (p. 154))

3) Comparaison entre catalyse homogène et catalyse hétérogène

Type de catalyse	Homogène	Hétérogène
Part dans l'industrie	17%	80%
Séparation	difficile	facile
Recyclage	difficile	facile
Mécanisme	facile	difficile
Conditions	douces	dures
Sélectivité	grande	faible

Tableau 1 – Tableau bilan comparatif des catalyses homogènes et hétérogènes

C/ Catalyse enzymatique

Parfois rangée dans la catégorie de catalyse homogène, la catalyse enzymatique peut être considérée comme une catégorie à part en raison de sa complexité et de son caractère hybride entre catalyses homogène et hétérogène. Le catalyseur est une **enzyme**, appartenant à la classe des protéines.

1) Le complexe enzyme-substrat

Une enzyme est très **spécifique** : elle ne peut catalyser qu'un seul type de réaction, avec un nombre limité de substrats.

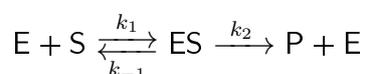
Cela est dû au fait que l'enzyme, pour catalyser une réaction, doit fixer le substrat. Or, cela ne peut se faire qu'en des points précis de sa structure appelés **sites actifs**, formés par repliement de la protéine en cavités. Un substrat peut s'approcher du site actif d'une protéine si et seulement si il a la **bonne géométrie**. De plus, pour pouvoir se fixer, il faut qu'il puisse engager des liaisons plus ou moins fortes avec le site actif. Il faut donc qu'il soit **reconnu** par l'enzyme et pour cela, posséder les **bons groupements fonctionnels**. C'est pourquoi le complexe enzyme-substrat formé est hautement spécifique. On parle également d'association **clé-serrure** pour qualifier cette complexation.

L'enzyme est également souvent bien **plus active** que les catalyseurs synthétiques.

2) Modèle cinétique de Michaelis-Menten

Il existe plusieurs modèles décrivant la cinétique de la catalyse enzymatique. Le **modèle de Michaelis-Menten** est l'un des plus simples à appréhender.

Il modélise la réaction enzymatique en deux étapes élémentaires : le substrat (S) forme avec l'enzyme (E) un complexe (ES) via un pré-équilibre rapide. Le complexe forme ensuite le produit (P) et régénère l'enzyme :



En appliquant l'AEQS au complexe ES, en considérant que la 2^{me} étape est l'étape cinétiquement déterminante et en utilisant la conservation de la matière pour l'enzyme, on peut obtenir une équation simplifiée de la vitesse de la réaction :

$$r = \frac{r_{max}[S]}{K_m + [S]} \quad (3)$$

avec $r_{max} = k_2[E_0]$ la vitesse de la réaction enzymatique pour une grande concentration en substrat et $K_m = \frac{k_{-1}+k_2}{k_1}$ la constante de Michaelis. Ces deux grandeurs peuvent se déterminer en traçant le graphe $r = f([S])$ (figure 5).

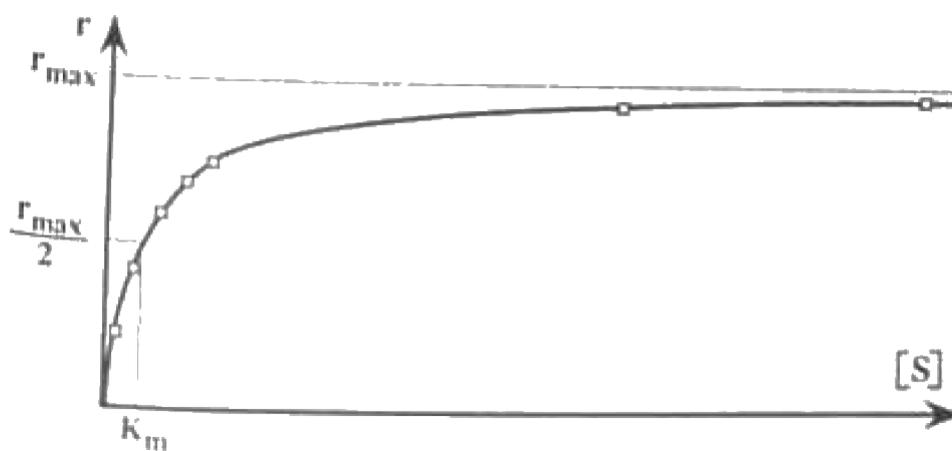


Figure 5 – Variation de la vitesse de la réaction enzymatique en fonction de la concentration en substrat d'après le modèle de Michaelis Menten (**Source** : Scacchi, *Cinétique et catalyse* (p. 313)).

3) Limites de la catalyse enzymatique

Bien que la catalyse enzymatique soit hautement spécifique et active, elle est difficile à mettre en œuvre au laboratoire et dans l'industrie. En effet, l'enzyme est une biomolécule qui nécessite des conditions proches du milieu biologique pour catalyser des réactions : température et pression ambiantes, milieu aqueux, pH physiologique, ... Ces conditions peuvent être très contraignantes pour de la synthèse organique. C'est pourquoi, la catalyse enzymatique est assez peu employée en industrie (seulement 3%), bien que ce soit un domaine de recherche très prometteur.

Conclusion

La catalyse a une importance considérable en chimie puisqu'elle permet d'accélérer une réaction chimique ou d'orienter une sélectivité. Le choix du type de catalyseur puis du catalyseur est un compromis à trouver entre considérations économiques, environnementales, sécurité et efficacité. La synthèse de nouveaux catalyseurs conciliant toutes ces problématiques est un enjeu majeur en recherche, et son optimisation pour une application en synthèse industrielle l'est tout autant.