

Plan du cours

- Introduction
- 1. Catalyse
 - 1.1. Catalyseur
 - 1.2. Caractéristiques de l'action catalytique
 - 1.3. Le mécanisme de la catalyse
 - 1.4. Les différents types de catalyse
 - 1.5. La catalyse homogène
 - 1.6. La catalyse hétérogène
 - 1.7. La catalyse enzymatique
- 2. Activation photochimique

Introduction

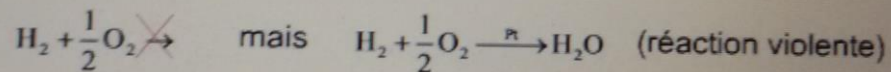
- Il existe 2 manières d'accélérer les réactions chimiques (hors concentration et température) :
 - la catalyse (catalyseur)
 - réduit les besoins en énergie
 - l'activation photochimique (lumière)
 - apporte de l'énergie
- Très important en industrie : économie de temps et d'énergie
- Intervient aussi dans les processus biochimiques fondamentaux

1. Catalyse

• 1.1. Catalyseur

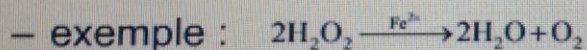
- Définition : Un catalyseur est une espèce qui accélère une réaction et que l'on retrouve non transformée chimiquement en fin de réaction.
- Un catalyseur ne figure pas dans l'équation de la réaction qu'il catalyse.
- L'action d'un catalyseur sur une réaction s'appelle une catalyse de cette réaction.

• Exemple :



1.2. Caractéristiques de l'action catalytique

- non consommé dans la réaction
- peut être recyclé, agit en quantité très faible
- ne modifie pas les conditions thermodynamiques mais seulement cinétiques
- la catalyse est sélective : on peut accélérer sélectivement une réaction quand plusieurs réactions sont possibles

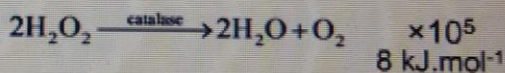
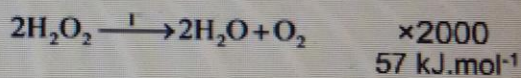
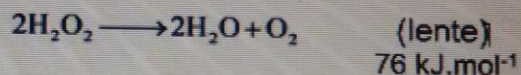
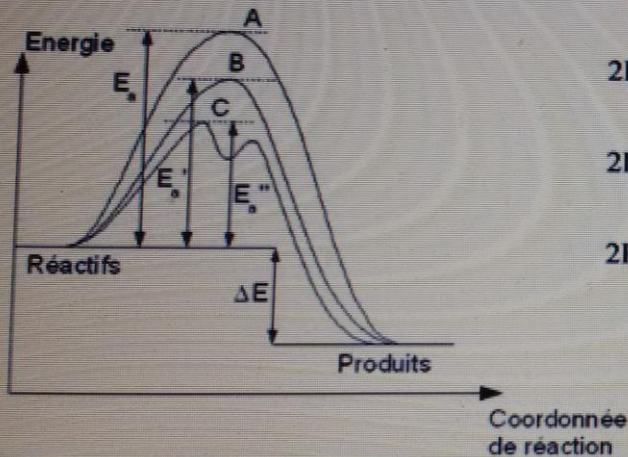


1.3. Le mécanisme de la catalyse

La vitesse d'une réaction est liée à la fréquence des collisions efficaces entre les réactifs.

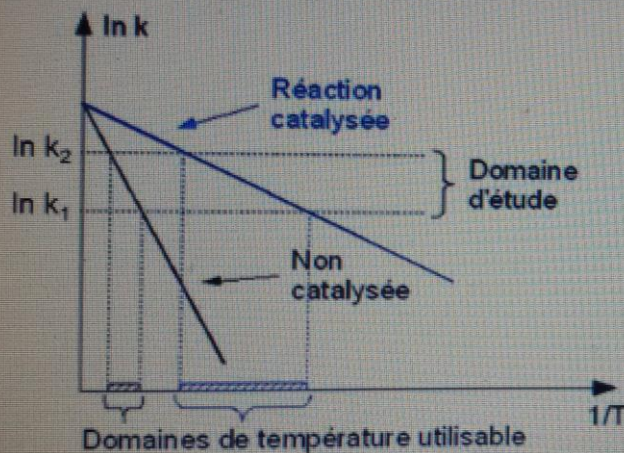
– 2 façons d'accélérer une réaction :

- augmenter l'énergie cinétique des molécules en élevant la température
- abaisser l'énergie d'activation : rôle du catalyseur



1.3. Le mécanisme de la catalyse (suite)

Sous l'effet d'un catalyseur, la constante de vitesse k augmente.



Loi d'Arrhenius

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

⇒ On peut travailler à une température plus faible.

1.4. Les différents types de catalyse

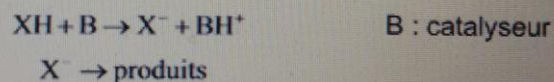
- Catalyse homogène :
Lorsque le catalyseur appartient à la même phase que les réactifs.
- Catalyse hétérogène :
Lorsque le catalyseur appartient à une phase différente de celles des réactifs.
- Catalyse enzymatique :
Lorsque le catalyseur est une enzyme.

1.5. La catalyse homogène : catalyses acide et basique

- Catalyse acide
→ L'étape clé est le transfert d'un proton H^+ du catalyseur HA au substrat X :

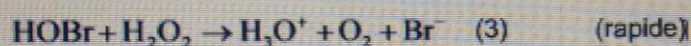
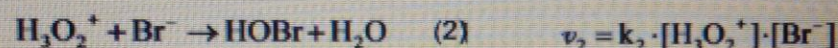
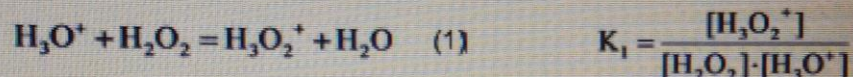
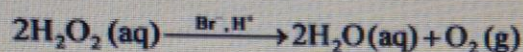


- Catalyse basique
→ L'étape clé est le transfert d'un proton H^+ du substrat XH à une base B :



1.5. La catalyse homogène (suite)

- Exemple : décomposition du peroxyde d'hydrogène (en milieu acide)



$$v = v_2 = k_2 \cdot [\text{H}_3\text{O}_2^+] \cdot [\text{Br}^-] = k_2 \cdot K_1 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{Br}^-]$$

Avec $k_{\text{app}} = k_2 \cdot K_1$

on a donc $v = k_{\text{app}} \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{Br}^-]$

⇒ La réaction est d'autant plus rapide que la concentration du catalyseur est grande.

1.6. La catalyse hétérogène

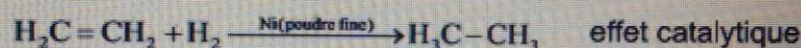
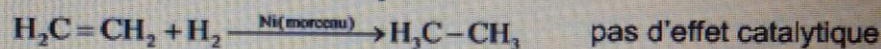
- Catalyseur : solide

→ la réaction a lieu à la surface du catalyseur solide

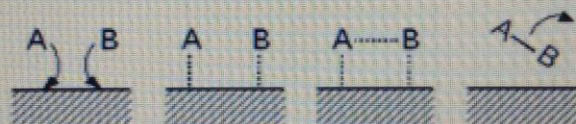


Mousse utilisée au niveau des pots catalytiques

- Exemple : hydrogénation de l'éthylène



- Etapes d'une réaction catalysée par un solide



⇒ La réaction est d'autant plus rapide que la surface du catalyseur est plus grande (poudres, fils métalliques, dépôts pulvérulents sur un support, matériaux poreux).

1.7. La catalyse enzymatique

– Enzyme

Protéine ou acide nucléique qui contient un site actif où se fixe le substrat (réactif) et où s'opère sa transformation en produit.

– Site actif

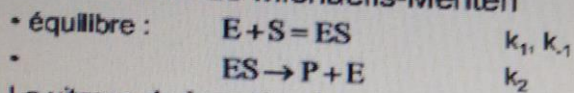
- retrouve son état initial après libération des produits
- spécifique de la réaction qu'il catalyse

– Les réactions catalysées peuvent être inhibées

→ certains composés thérapeutiques

1.7. La catalyse enzymatique (suite)

– Mécanisme de Michaelis-Menten



La vitesse de formation du produit par ce mécanisme s'écrit alors : $v = k_2 \cdot [ES]$

On peut déduire la concentration du complexe enzyme-substrat (ES) en utilisant l'AEQS :

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

D'où : $[ES] = \left(\frac{k_1}{k_{-1} + k_2} \right) \cdot [E] \cdot [S]$

Avec $[E]_0 = [E] + [ES]$ et $[S]_0 = [S]$ on a : $[ES] = \frac{[E]_0}{1 + \left(\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \right) \cdot \frac{1}{[S]_0}}$

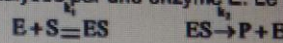
On obtient l'équation de Michaelis-Menten pour la vitesse de la réaction enzymatique :

$$v = \frac{k_2 \cdot [E]_0}{1 + \left(\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \right) \cdot \frac{1}{[S]_0}}$$

avec la constante de Michaelis : $\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} = K_M = \frac{[E] \cdot [S]}{[ES]}$

1.7. La catalyse enzymatique : illustration

On étudie la transformation d'un substrat S en produit P catalysée par une enzyme E. Le mécanisme proposé est le suivant (modèle de Michaelis-Menten) :



Pour une concentration globale en enzyme $[E]_0 = 3,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, les vitesses initiales v_0 de disparition du réactif S, ont été mesurées à 15 °C dans le solvant acétone pour différentes concentrations $[S]_0$:

$[S]_0 \text{ (mmol.L}^{-1}\text{)}$	600	400	300	200	150	100	50
$v_0 \text{ (mmol.L}^{-1}\text{.min}^{-1}\text{)}$	4,44	3,85	3,47	2,94	2,56	2,04	1,24

1- Montrer que la loi de vitesse peut se mettre sous la forme :

$$v_0 = \frac{k_{cat} \cdot [E]_0 \cdot [S]_0}{[S]_0 + K_M}$$

1- Equation de Michaelis-Menten :
$$v_0 = \frac{k_2 \cdot [E]_0}{1 + \left(\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \right) \cdot \frac{1}{[S]_0}}$$

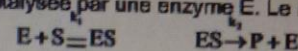
Cette équation peut aussi s'écrire :
$$v_0 = \frac{k_2 \cdot [E]_0 \cdot [S]_0}{[S]_0 + \left(\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \right)}$$

qui est de la forme :
$$v_0 = \frac{k_{cat} \cdot [E]_0 \cdot [S]_0}{[S]_0 + K_M}$$

avec : $k_{cat} = k_2$ et $K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$

1.7. La catalyse enzymatique : illustration (suite)

On étudie la transformation d'un substrat S en produit P catalysée par une enzyme E. Le mécanisme proposé est le suivant (modèle de Michaelis-Menten) :



Pour une concentration globale en enzyme $[E]_0 = 3,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, les vitesses initiales v_0 de disparition du réactif S, ont été mesurées à 15 °C dans le solvant acétone pour différentes concentrations $[S]_0$:

$[S]_0 \text{ (mmol.L}^{-1}\text{)}$	600	400	300	200	150	100	50
$v_0 \text{ (mmol.L}^{-1}\text{.min}^{-1}\text{)}$	4,44	3,85	3,47	2,94	2,56	2,04	1,24

2- Montrer que ce résultat est en accord avec les données expérimentales fournies. Calculer k_{cat} et K_M à partir d'une représentation graphique.

2- D'après la relation $v_0 = \frac{k_{cat} \cdot [E]_0 \cdot [S]_0}{[S]_0 + K_M}$ on a :
$$\frac{1}{v_0} = \frac{[S]_0 + K_M}{k_{cat} \cdot [E]_0 \cdot [S]_0} = \frac{1}{k_{cat} \cdot [E]_0} + \frac{K_M}{k_{cat} \cdot [E]_0 \cdot [S]_0}$$

On trace :
$$\frac{1}{v_0} = f\left(\frac{1}{[S]_0}\right)$$

droite d'équation :
$$\frac{1}{v_0} = 180,1 + 31,32 \cdot \frac{1}{[S]_0}$$

$$\frac{1}{k_{cat} \cdot [E]_0} = 180,1 \text{ d'où } k_{cat} = \frac{1}{3,8 \cdot 10^{-3} \cdot 180,1} = 1,46 \text{ min}^{-1}$$

$$\frac{K_M}{k_{cat} \cdot [E]_0} = 31,32 \text{ d'où } K_M = \frac{31,32}{180,1} = 0,1739 \text{ mol.L}^{-1}$$

