

# La catalyse homogène

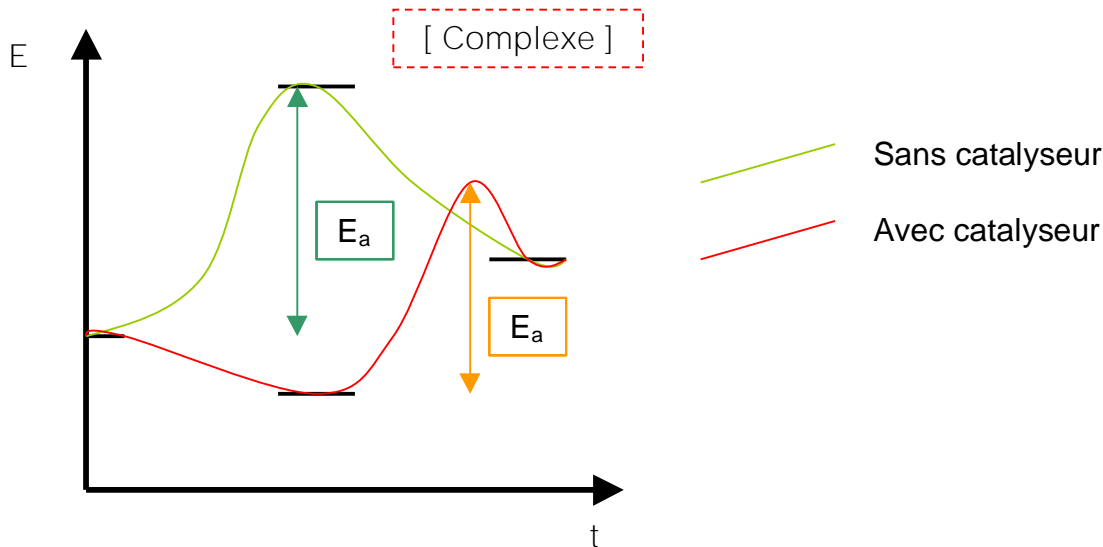
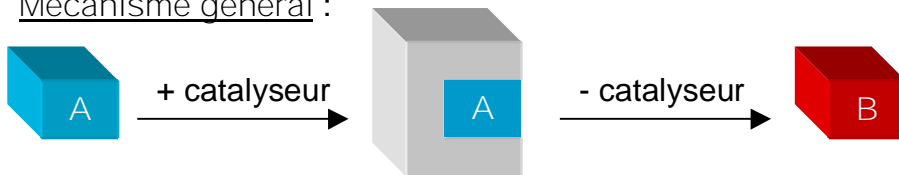
## I Généralité sur la catalyse

La catalyse est un mode d'activation de réactions chimiques puissant. Elle n'active que les réactions thermiquement possibles.

Un catalyseur augmente la vitesse de réaction mais ne réagit pas, on peut le récupérer à la fin d'une réaction. Il accélère la réaction dans les deux sens.

Type de catalyse	Particularité
Homogène	Les réactifs et les produits sont dans une seule phase.
Enzymatique	Le catalyseur est d'origine biologique.
Hétérogène	Le processus se fait entre deux phases différentes.

Mécanisme général :



On obtient alors un cycle catalytique ( à séquence fermée ) qui fait intervenir des intermédiaires réactionnels. Il est différent en fonction du type de catalyse :

Catalyse	Intermédiaire réactionnel
Acido-basique	Carbocations, carbanions
Oxydoréduction	Ions intermédiaires très réactifs
Enzymatique	Complexes
Coordination	Complexes des métaux de transition

## II Catalyse acido-basique

## A. Catalyse acido-basique spécifique

Ex :  $CH_3COCH_3 + X_2 = CH_3COCH_2X + HX$

à  $r = k \cdot [CH_3COCH_3]$

k est la constante de vitesse apparente, elle dépend du pH car la réaction est catalysée par  $H_3O^+$  ou  $OH^-$ .

Si  $k_0$  est la constante de vitesse du processus spontané :

è milieu acide :  $k_A = k_0 + k_{H^+}[H_3O^+]$

è milieu basique :  $k_B = k_0 + k_{OH^-}[OH^-]$

Ainsi on a :

$$k = k_0 + k_{H^+}[H_3O^+] + k_{OH^-}[OH^-]$$

## B. Catalyse acido-basique généralisée

Ex :  $CH_3COCH_3 + X_2 = CH_3COCH_2X + HX$

à La réaction est catalysée par des acides ou des bases faibles :

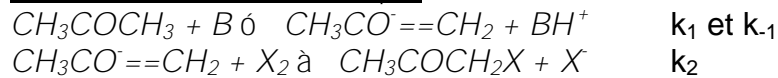
$AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$

Formule généralisée :

$$k = k_0 + k_{H^+}[H_3O^+] + k_{OH^-}[OH^-] + k_{AH}[AH] + k_{A^-}[A^-]$$

## C. Loi de vitesse

Réaction en milieu basique :



Si [B] est constant, il y a une catalyse.

à AEQS sur l'énolate :  $r_1 = r_{-1} + r_2$

Ainsi  $r_B = k_1 k_2 [CH_3COCH_3][B][X_2] / (k_{-1}[BH^+] + k_2[X_2])$

# III Catalyse enzymatique

## A. Définition

Les enzymes sont des protéines. Elles sont spécifiques à un seul type de réaction ( ex : l'uréase transforme l'urée en ammoniac ). Ce sont des enzymes extrêmement actives ( ex : la chymotrypsine effectue l'hydrolyse d'une amide un million de fois plus vite que  $H_3O^+$  ).

Mesure de l'activité enzymatique :

L'activité enzymatique est la quantité d'enzymes qui transforment une ùmole de substrat par minute à 25°C. L'activité spécifique est l'activité enzymatique par mg. L'activité molaire spécifique est la quantité molaire de substrat transformé par unité de temps et par mole d'enzyme. On l'appelle aussi *turnover*.

Ex : turnover de l'anhydrase carbonique :  $3,6 \cdot 10^7 \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

## B. Formation d'un complexe

L'enzyme et le substrat ont une forme spécifique qui leur permet de former un complexe. La réaction s'effectue sur le site actif de l'enzyme.

### C. Modèle de Michaelis et Menten

- ⊖ Cas d'une réaction simple : un substrat + un catalyseur
  - à Ordre 1 par rapport à l'enzyme E
  - à Pas d'ordre par rapport au substrat mais :
    - \_ ordre 1 par rapport à S aux fortes concentrations
    - \_ ordre 0 par rapport à S aux faibles concentrations

Mécanisme de Michaelis et Menten :



On pose  $[E]_0 = [E] + [S]$

$$\text{EAQS : } r = k_2 k_1 [E]_0 [S] / ( (k_{-1} + k_2) / k_1 + [S] )$$

$$r_{\max} = k_2 * [E]_0$$

$$K_m = ( k_{-1} + k_2 ) / k_1$$

$$\text{è } r = r_{\max}[S] / ( K_m + [S] )$$

Quand [S] est très petit è  $r = \text{cte} * [S]$

Quand [S] est très grand è  $r = \text{cte}$

à Détermination graphique de  $K_m$  et  $r_{\max}$  :

Sur la courbe  $r = f[S]$ , on trouve :  $r_{\max} = \lim_{[S] \rightarrow +\infty} r$  et  $K_m = f^{-1}(r / 2)$ .

## IV. Catalyse de coordination

### A. Complexe de coordination

Un complexe de coordination est formé d'un cœur métallique entouré de ligands. Les métaux sont des métaux de transition, leurs orbitales d sont partiellement remplies. On le note :  $ML_nX_xZ_z$

M métal de transition

L ligand donneur de doublet

X ligand donneur d'électron

Z ligand accepteur d'électron

Réaction des complexes de coordination :

à Dissociation :



à Réaction dans la sphère de coordination

### B. Cycle catalytique

Le cycle comprend trois étapes :

1. Formation d'un complexe de coordination entre catalyseur et substrat
2. Réaction de la sphère de coordination pour former des produits complexés
3. Libération des produits et récupération du catalyseur dans sa structure initiale

Le nombre de rotation est la quantité molaire de produit formé par mole de catalyseur. La vitesse de rotation ( ou turnover ) est la quantité molaire de produit formé par mole de catalyseur et par unité de temps.