



**FACULTÉ DES SCIENCES
ET TECHNOLOGIE**

**TD de Catalyse Chimique
L3 Chimie**

2016-2017

Enseignants: M.-C. Gazeau / M. Camredon / M. Cirtog

Catalyse homogène

Exercice 1 : effet d'un catalyseur sur un équilibre cinétique

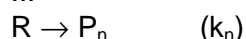
Soit le mécanisme constitué de n réactions élémentaires, numérotées de 1 à n :



...



...

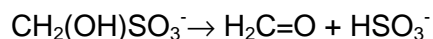


chacune conduisant du réactif R au produit P_i ($i = 1$ à n) par une réaction de constante de vitesse k_i . On étudie l'évolution de ce système chimique dans un réacteur clos de volume constant, la concentration initiale de R étant R_0 , celle de tous les produits P_i étant nulle.

- 1) Déterminer, en fonction de R_0 et des constantes k_i , la composition du système à l'état stationnaire en l'absence du catalyseur.
- 2) On introduit un catalyseur spécifique de la réaction 1, soit C_1 , à la concentration $[C_1]_0$. Soit k_{C1} la constante de vitesse correspondante. Déterminer, dans ces conditions, la composition à l'état stationnaire. Que peut-on dire si $k_{C1} \times [C_1] \gg k_i$ ($i = 2$ à n) ?

Exercice 2

On considère la réaction de décomposition de l'ion hydrométhylsulfonate (noté HMS par la suite) :



Cette réaction est d'ordre 1 en HMS. L'étude de sa constante de vitesse, notée k , en fonction du pH a conduit aux résultats suivants :

pH	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5
$k \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$2 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-8}$	$2,3 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-8}$	$11 \cdot 10^{-8}$	$32 \cdot 10^{-8}$	10^{-6}	$3 \cdot 10^{-6}$

Montrer que l'on peut interpréter ces données en supposant que la réaction de décomposition du HMS fait intervenir deux réactions parallèles, dont une réaction correspondant à une catalyse spécifique. Ecrire ces deux réactions et déterminer les deux constantes de vitesses correspondantes, indépendantes du pH.

Exercice 3

1) On étudie la réaction d'hydratation du butène-2 en butanol-2, en solution aqueuse, à température ambiante.

1-1) En supposant que, dans les conditions expérimentales, la réaction est de pseudo-ordre 1, établir la relation théorique liant la concentration de butène-2 au temps.

1-2) L'étude à pH 0,5 a conduit aux résultats du tableau I.

- Montrer que l'hypothèse précédente est vérifiée.
- En déduire la valeur de la constante de vitesse apparente de la réaction, k' , à pH 0,5.

2) Des études analogues effectuées à différents pH ont conduit au tableau II.

2-1) Expliquer brièvement et qualitativement ces résultats en terme de catalyse acide-base. Préciser s'il s'agit de catalyse acide et/ou basique, spécifique ou générale.

2-2) Ecrire la relation générale liant k' à $[H^+]$ et $[OH^-]$ et à trois constantes de vitesse, ne dépendant pas du pH, que l'on notera k_0 , k_1 et k_2 (k_1 étant lié à $[H^+]$ et k_2 à $[OH^-]$).

2-3) Déduire des données du tableau II les valeurs de k_1 et k_2 . Que peut-on dire de celle de k_0 ?

Tableau I : Evolution en fonction du temps de la concentration de butène-2 en solution aqueuse (initialement 1 mole/l) tamponnée à pH 0,5

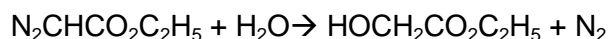
t (s)	0	200	400	600	800
[butène-2] (mol L ⁻¹)	1	0,73	0,53	0,38	0,28

Tableau II : Variation avec le pH de la constante de vitesse apparente de la réaction d'hydratation du butène-2 en solution aqueuse tamponnée

pH	0	2	4	6	8	10
k' (s ⁻¹)	5×10^{-3}	5×10^{-5}	$5,5 \times 10^{-7}$	5×10^{-6}	5×10^{-4}	5×10^{-2}

Exercice 4

On étudie la cinétique de la réaction d'hydrolyse de l'ester diazoacétique :



en présence de différentes concentrations d'acide acétique (noté AcOH), fixant le pH du milieu. L'étude de la constante de vitesse, k , de la réaction en fonction de la concentration d'acide acétique conduit aux résultats suivants :

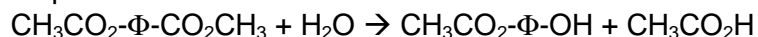
[AcOH] (mol L ⁻¹)	0,001	0,00375	0,0182	0,0490
k (min ⁻¹)	0,00580	0,0130	0,0370	0,0774

Montrer, à l'aide d'un tracé de droite approprié, que la réaction subit une catalyse acide générale par AcOH. On démontrera brièvement la formule utilisée pour ce tracé. Déduire de ces données la valeur des constantes de vitesse vraies de cette réaction associées à la catalyse acide générale, k_{AcOH} et à la catalyse acide spécifique k_{H^+} .

On donne : $AcOH/AcO^-$: $pK_a = 4,8$

Exercice 5

On étudie la cinétique de la réaction d'hydrolyse de la méthyle-aspirine en solution aqueuse de pH fixé :



1) L'évolution en fonction du temps de la concentration d'acide acétique formé au cours de la réaction effectuée à pH 6,1 conduit aux données du tableau ci-dessous. En déduire que la réaction est d'ordre 1 en méthyle-aspirine et déterminer sa constante de vitesse apparente à pH 5.

t (min)	0	5	30	60	120	1200
CH ₃ CO ₂ H (μmol L ⁻¹)	0	6,7	34	56	81	100

2) Des études analogues effectuées à différents pH ont permis de déterminer la constante de vitesse apparente de la réaction en fonction du pH, k(pH), comme indiqué dans le tableau ci-dessous. Interpréter ces résultats en terme de catalyse acide-base en traçant une courbe appropriée, et déterminer les constantes de vitesse vraies correspondantes.

pH	0	1	2	3	4	5	6
k(pH) (s ⁻¹)	6,3 10 ⁻²	6,4 10 ⁻³	7,3 10 ⁻⁴	1,6 10 ⁻⁴	1,1 10 ⁻⁴	1,1 10 ⁻⁴	2 10 ⁻⁴

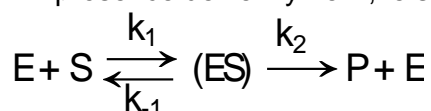
pH	7	8	9	10	11	12
k(pH) (s ⁻¹)	1,1 10 ⁻³	1,0 10 ⁻²	0,1	1	10	100

Catalyse enzymatique

Exercice 1

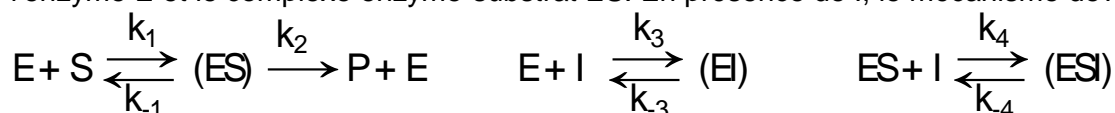
On considère la réaction : Substrat $S \rightarrow$ Produit P .

En présence de l'enzyme E , le schéma réactionnel peut être représenté par :



1. Etablir l'expression donnant la vitesse de la réaction en fonction de la concentration de substrat, notée $[S]$, de la concentration initiale d'enzyme, notée $[E]_0$, et des constantes de vitesse k_1 , k_{-1} et k_2 . Donner aussi l'expression de la vitesse en utilisant la constante de Michaelis-Menten, notée K_M , après en avoir rappelé la définition.

2. L'inhibiteur I modifie notablement le mécanisme précédent en agissant à la fois sur l'enzyme E et le complexe enzyme-substrat ES . En présence de I , le mécanisme devient :



Etablir dans ce cas, l'expression donnant la vitesse de la réaction en fonction de $[S]$, et $[E]_0$, de la concentration d'inhibiteur, notée $[I]$ et des constantes k_2 , K_M , K_I et K_J (avec $K_I = k_3/k_{-3}$ et $K_J = k_{-4}/k_4$).

Exercice 2

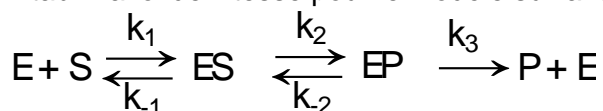
La vitesse initiale de conversion de glucose en présence d'enzyme a été mesurée pour différentes concentrations de sucre (Tableau 1). Montrer que cette réaction fait appel à une catalyse de type Michaelis-Menten. En déduire la valeur de K_M et celle de la constante de vitesse k_2 .

Tableau 1

[Glucose] $\mu\text{mole L}^{-1}$	10	20	100	300	500
Vitesse / $[E]_0 \text{ min}^{-1}$	150	256	600	770	818

Exercice 3

Etablir la loi de vitesse pour le modèle suivant de catalyse enzymatique :



En déduire la loi de vitesse dans le cas particulier du modèle de Michaelis-Menten

Catalyse hétérogène

Exercice 1

On réalise l'adsorption d'argon à -183°C sur un échantillon de 0,2 g de charbon actif. Les résultats relatifs à l'isotherme sont rassemblés dans le tableau suivant :

V (cm ³ CNTP d'argon)	23,7	29,4	34,6	36,2	37,5	38,6	39,5	40,0	40,3
P (torr)	50	90	180	240	320	440	600	750	900

La pression de vapeur saturante de l'argon à -183°C est : $P_0 = 990$ torr.

- 1) Tracer l'isotherme d'adsorption. A quel type de la classification des isothermes appartient-elle?
- 2) Montrer qu'une équation du type de Langmuir s'applique à cette isotherme. Déterminer les valeurs des constantes figurant dans cette équation.
- 3) Quelle valeur de la surface spécifique de l'échantillon de charbon actif peut-on déduire des résultats précédents ? (On prendra pour la surface d'encombrement d'un atome d'argon la valeur : $S_{\text{Ar}} = 16,3 \text{ \AA}^2$)

Exercice 2 : chimisorption de l'azote sur un catalyseur à base de fer

A 396°C , les volumes d'azote adsorbé ramenés aux conditions normales de pression et de température sont obtenus en fonction de la pression du gaz :

P (mmHg)	25	53	150	397	808
V (mL)	2,88	3,22	3,77	4,15	4,45

En utilisant les hypothèses de Langmuir, peut-on avancer que l'azote est fixé sous forme moléculaire ou sous forme dissociée ? Justifier votre réponse.

Exercice 3

On étudie l'adsorption-désorption de l'azote à 77 K sur un catalyseur. Le relevé des quantités adsorbées (mgN₂ adsorbé/g de catalyseur) en fonction de la pression relative d'équilibre (P/P_0) est donné dans le tableau ci-dessous:

P/P_0	0,1	0,20	0,30	0,35
mg N ₂ adsorbé /g de catalyseur	92,1	118,4	144,7	151,3

- a) Donner l'expression de la transformée linéaire de l'équation d'état d'une isotherme B.E.T.
- b) Déterminer V_m
- c) Calculer la surface spécifique de l'échantillon

Données :

La surface occupée par une molécule d'azote à 77K est estimée à $16,3 \text{ \AA}^2$
 $M(\text{N}_2) = 28 \text{ g mol}^{-1}$

Rappel : équation d'état d'une isotherme B.E.T.:

$$V_{\text{ads}} = \frac{V_m C P}{(P_0 - P) \left[1 + (C - 1) \frac{P}{P_0} \right]} \quad \text{avec } C = \text{constante}$$

Exercice 4

Un catalyseur à base de Platine-Rhodium déposé sur un support céramique a été mis au point en vue de la conversion du monoxyde de carbone, des hydrocarbures résiduels et des oxydes d'azote en CO_2 , H_2O et N_2 dans les gaz d'échappement à essences d'automobiles. Sur cet ensemble catalysant et sur le moteur auquel il est destiné, on a procédé aux mesures suivantes :

- 1) la méthode B.E.T. appliquée aux données de la mesure d'adsorption de l'azote à 78°K a permis de déterminer le volume d'azote V_m nécessaire pour former une monocouche adsorbée. On obtient $V_m = 34,9 \text{ cm}^3 \text{ NTP}$ par gramme de catalyseur. L'isotherme obtenue est de type IV B.E.T..
- 2) Une mesure d'adsorption d'oxyde de carbone CO à 330°K conduit à une isotherme de type I à partir de laquelle on déduit le volume adsorbé maximum de CO . Ce volume est de $1,8 \text{ cm}^3 \text{ NTP}$ par gramme de catalyseur.
- 3) La détermination de l'activité spécifique de ce catalyseur dans la conversion du CO montre que 10^{-2} mole de CO sont converties par heure et par gramme de catalyseur à la température de fonctionnement. La teneur volumétrique moyenne de CO dans les gaz d'échappement est de 4%. Le débit des gaz d'échappement en régime continu et en sortie du catalyseur placé en amont du pot d'échappement est de $44,7 \text{ m}^3$ par heure à la température de 733°K .

Questions :

- a) Préciser les phénomènes intervenant dans les mesures 1) et 2) et tirer les conséquences des indications fournies par chacune de ces mesures ;
- b) Calculer la surface accessible de l'ensemble catalysant (exprimé en m^2 par gramme) ;
- c) Calculer la surface accessible de l'agent catalytique (exprimé en m^2 par gramme) ;
- d) Calculer la masse de catalyseur nécessaire pour obtenir une conversion de 75% de l'oxyde de carbone des gaz d'échappement ;
- e) Calculer (en faisant l'approximation que tout l'agent catalytique est du platine et sachant que la stœchiométrie de la réaction est 1 (un atome de platine réagit avec un CO)) la masse de platine contenue dans la masse de catalyseur obtenue en d) ainsi que le prix du métal précieux dans un tel catalyseur.

Données :

Surface de la molécule d'azote = $16,2 \text{ \AA}^2$

Surface de la molécule de CO = 25 \AA^2

$N = 6,02 \cdot 10^{23}$

$M(\text{Pt}) = 195 \text{ g mol}^{-1}$

$R = 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Cours du Platine : 35000 € / kg