

# Cinétique chimique

## Rappels

# 1 - Cinétique chimique en phase homogène

## Concepts fondamentaux - Rappels



Une réaction chimique peut-être le résultat d'une *réaction élémentaire* qui se fait en une seule étape. Cependant, le plus souvent c'est le résultat d'une suite de réactions élémentaires. Il est en fait plus fréquent de démontrer qu'une réaction se réalise à travers une série d'*étapes élémentaires* dont la somme devient une *réaction globale* (ou complexe).

# 1 - Cinétique chimique en phase homogène

## Concepts fondamentaux - Rappels



Degré d'avancement  $-\frac{dn_A}{a} = -\frac{dn_B}{b} = \frac{dn_M}{m} = \frac{dn_N}{n} = \dots d\lambda$

Vitesse de réaction  $v_A = \frac{dn_A}{dt}$ ;  $v_B = \frac{dn_B}{dt}$ ;  $v_M = \frac{dn_M}{dt}$ ;  $v_N = \frac{dn_N}{dt}$  ...  
*mol.s<sup>-1</sup>*

Vitesse spécifique  
(système fermé à volume constant)  $v_A = -\frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} = -\frac{d[A]}{dt}$   
*mol.l<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>*

Représentation graphique

$$[A] = f(t)$$

Au temps  $t$ , vitesse = pente de la courbe

Loi de vitesse

$$v_A = -\frac{d[A]}{dt} = k [A]^\alpha [B]^\beta [M]^\mu \dots$$

$k$ : constante de vitesse,  $f(T)$

$\alpha, \beta$ : ordres **partiels** par rapport aux réactifs A et B

$n = \alpha + \beta$ : ordre **global** de la réaction

Cette loi de vitesse est purement phénoménologique et doit être établie expérimentalement

# 1 - Cinétique chimique en phase homogène

## Concepts fondamentaux - Rappels



Ordres simples de réaction

Ordre  
réaction

$t_{1/2}$

$k_{exp}$

0

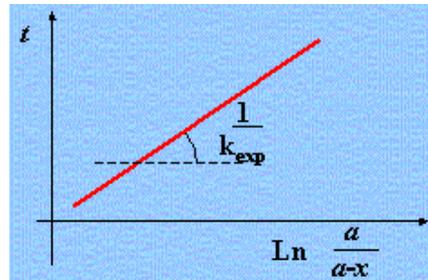
$a/(2k_{exp})$

$[x]/t$

en  $mol.l^{-1}.s^{-1}$

1

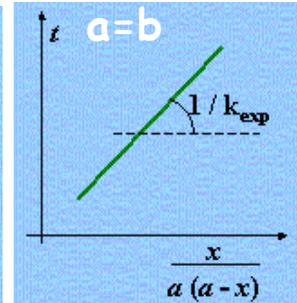
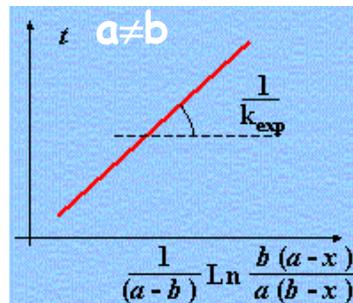
$0,693/k_{exp}$



en  $s^{-1}$

2

$1/(k_{exp}a)$

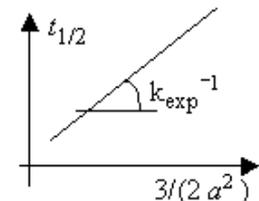


en  $mol^{-1}.l.s^{-1}$

3

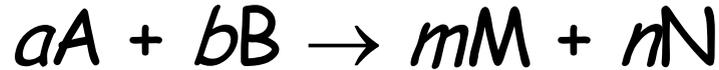
$3/(2k_{exp}a^2)$

en  $mol^{-2}.l^2.s^{-1}$



# 1 - Cinétique chimique en phase homogène

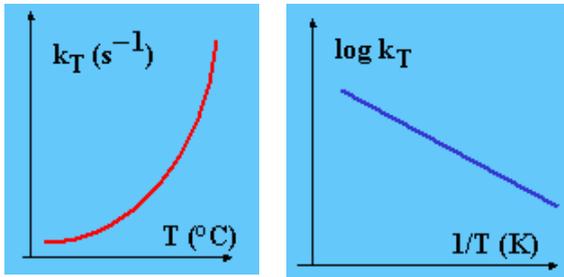
## Concepts fondamentaux - Rappels



Paramètres influents

$$V_A = -\frac{d[A]}{dt} = k f([A], [B], \dots, T, P, \dots \text{etc.})$$

Influence de la température



Equation d'ARRHÉNIUS (1889)

$$k_T = A e^{-E_a/RT}$$

$E_a$  est l'énergie d'activation de la réaction  
 $A$  est le facteur pré exponentiel



Nobel Chimie  
1903

$E_a$  = barrière de potentiel qui s'oppose à l'avancement de la réaction

En général,  $40 < E_a < 400 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

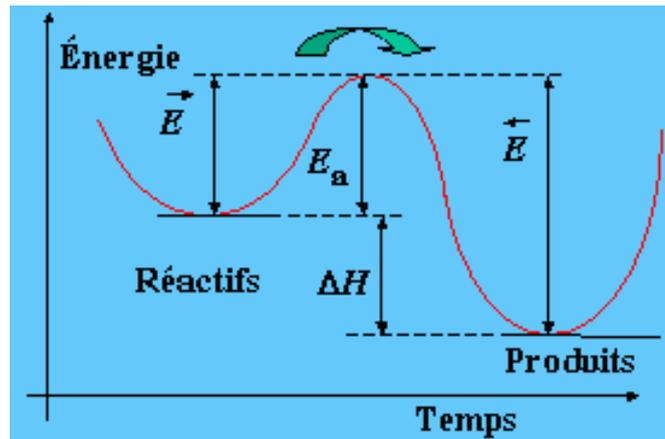


diagramme des coordonnées de la réaction

# 1 - Cinétique chimique en phase homogène

## Mécanismes réactionnels de réactions complexes

### *Etablissement d'un mécanisme réactionnel*

- = établir la succession des réactions ou étapes élémentaires d'un mécanisme global
  - réaliser une série d'expériences,
  - établir explicitement la formulation mathématique de la vitesse
  - interpréter les résultats

### *Méthodes physiques de mesure de la vitesse réactionnelle*

- variation de pression
- titrages acide-base
- variations de viscosité, de densité, de volume, de masse,...
- variations de conductivité thermique, ...
- variations de spectres infrarouge, ultraviolet, Raman, de R.M.N., R.S.E., ...
- variations d'indice de réfraction, de pouvoir rotatoire,...
- chromatographies en phase gazeuse, liquide, sur couche mince,...
- spectrométries de masse (électronique, ions positifs, négatifs,...)
- variations de propriétés électriques (conductibilité, constante diélectrique,...).

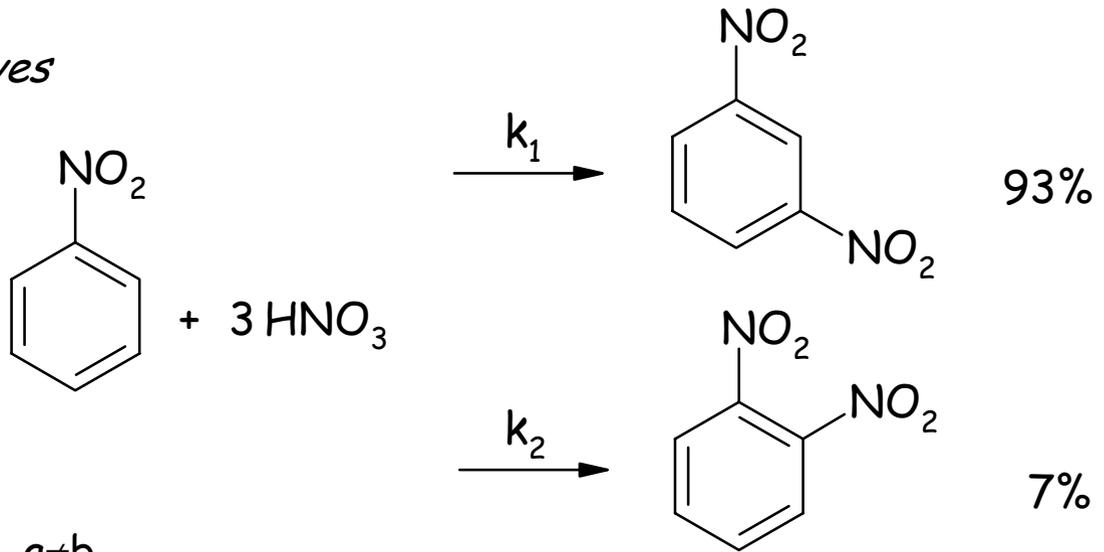
### *Types de mécanismes réactionnels*

- réactions compétitives
- réactions réversibles
- réactions successives
- réactions en chaîne

# 1 - Cinétique chimique en phase homogène

## Mécanismes réactionnels de réactions complexes

Réactions compétitives



réactions 2<sup>nd</sup> ordre,  $a \neq b$

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2)(a - x)(b - x)$$

$$(k_1 + k_2)t = \frac{2,303}{b - a} \log \left[ \frac{a(b - x)}{b(a - x)} \right]$$

**AN:**  $a = 3$  mmoles ;  $b = 1$  mmole  
 $t_{1/2} = 20$  mn

**$k_1 + k_2 = 0.0127$  mmol<sup>-1</sup>.l.mn<sup>-1</sup>**

**$k_1 = 0.0127 \times 0.93 = 0.0118$  mmol<sup>-1</sup>.l.mn<sup>-1</sup>**

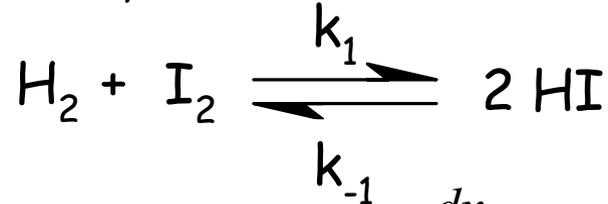
**$k_2 = 0.0127 \times 0.07 = 0.0009$  mmol<sup>-1</sup>.l.mn<sup>-1</sup>**

*Les produits sont obtenus en proportion de leur  $k_i$*

# 1 - Cinétique chimique en phase homogène

## Mécanismes réactionnels de réactions complexes

Réactions réversibles : à l'équilibre et inverses



vitesse de disparition des réactifs :  $-\frac{dx}{dt} = k_1[\text{H}_2][\text{I}_2]$   
(sens **direct** de la réaction)

vitesse d'apparition des réactifs :  $\frac{dx'}{dt} = k_{-1}[\text{HI}]^2$   
(sens **inverse** de la réaction)

Équilibre cinétique :

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$$

Équilibre thermodynamique :  
(Van't Hoff, loi action de masse)

$$K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$$

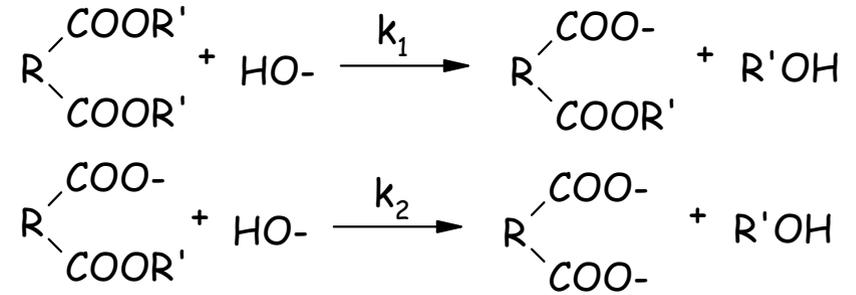
$$\frac{k_1}{k_{-1}} = K$$

**expression cinétique de la constante d'équilibre thermo  
valable si ordres partiels = coefficients stoechiométriques**

# 1 - Cinétique chimique en phase homogène

## Mécanismes réactionnels de réactions complexes

### Réactions successives



$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A]$$

$$[A] = ae^{-k_1 t}$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B]$$

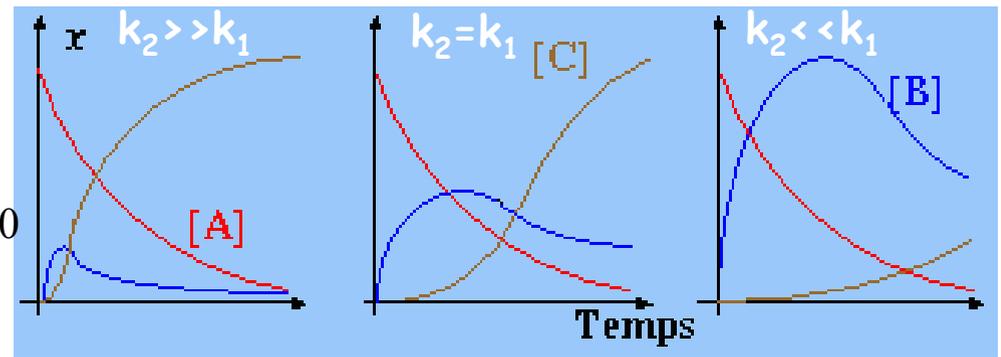
$$[B] = \frac{k_1 a}{(k_2 - k_1)} [e^{k_1 t} - e^{k_2 t}]$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[B]$$

$$[C] = a - [A] - [B]$$

**Etat quasi-stationnaire :  $k_2 \gg k_1$**

**B = intermédiaire réactionnel de concentration stationnaire**  
 $\frac{d[B]}{dt} = 0$   
 $\Rightarrow$  La formation de C dépend de la vitesse de formation de B

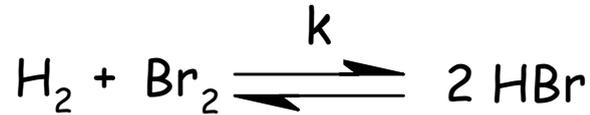


**A → B est l'étape déterminante,**  
*ie.* l'étape la plus lente impose sa vitesse à l'ensemble réactionnel

# 1 - Cinétique chimique en phase homogène

## Mécanismes réactionnels de réactions complexes

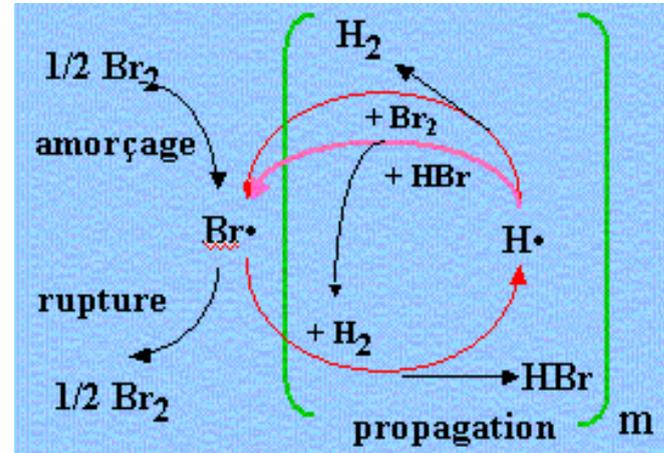
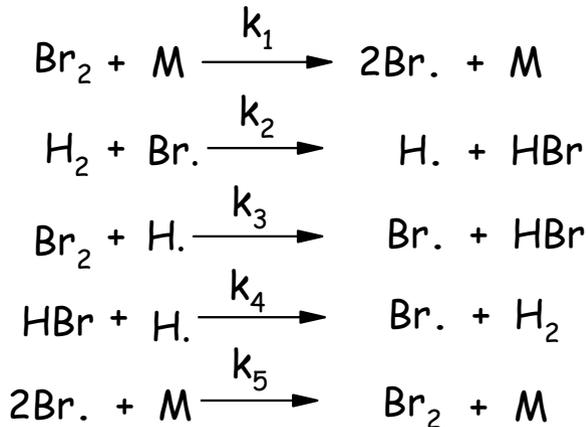
### Réactions en chaîne



loi expérimentale de vitesse :

$$v = \frac{k [\text{H}_2] [\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + k' \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}} = \frac{d[\text{HBr}]}{dt}$$

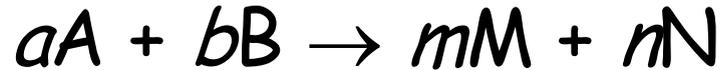
mécanisme :



Combustions, polymérisations, photochimie

## 2 - Théories des vitesses de réaction

### Théorie des collisions



#### Une évidence :

*la transformation chimique (rupture et formation de liaisons) ne peut avoir lieu que si les molécules se rencontrent*

#### La démarche intellectuelle :

*Calculer le nombre de collisions se produisant entre 2 espèces par  $udt$  et  $udv$  et comparer au nombre de molécules transformées*

#### La théorie :

*Les espèces sont assimilées à des sphères indéformables*

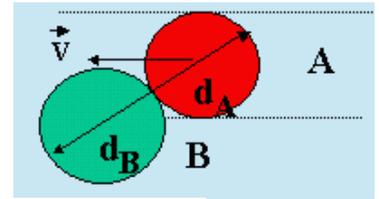
*Elles sont indépendantes les unes des autres*

*L'énergie cinétique des espèces entrant en collision doit être suffisante pour passer la barrière d'énergie*

## 2 - Théories des vitesses de réaction

### Théorie des collisions

Vitesse ou fréquence de collisions physiques :



$$Z_{AB} = (d_A + d_B)^2 \underbrace{\sqrt{\frac{8 \pi R T}{N \mu}}}_{\text{vitesse relative moyenne de molécules dans un gaz}} [A] [B]$$

vitesse relative moyenne de molécules dans un gaz

$$N \mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}$$



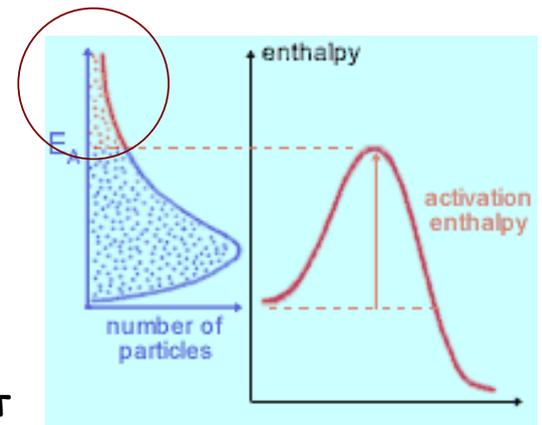
$$\left. \begin{array}{l} \text{A } 667\text{K, } Z_{AB} = 0.11 \cdot 10^{10} [\text{HI}]^2 \text{ cm}^3/(\text{molécule.seconde}) \\ v_{\text{exp}} = 2.6 \cdot 10^{-4} [\text{HI}]^2 \end{array} \right\} 1 / 4 \cdot 10^{12} \text{ collision efficace !}$$

### Collisions efficaces (Arrhénius) :

Seules les collisions mettant en jeu une énergie cinétique supérieure à la barrière de potentiel de la réaction sont efficaces.

La probabilité d'une telle collision est donnée par le terme de Boltzmann :

$$\text{vitesse de réaction} \leq \text{vitesse de collision} \times e^{-E_c/RT}$$



## 2 - Théories des vitesses de réaction

### Théorie des collisions

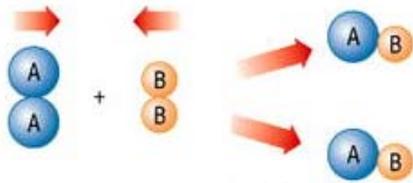


Nobel Chimie  
1956

#### Collisions efficaces (Hinshelwood) :

Il faut que la collision se fasse à la bonne extrémité des molécules : **facteur stérique P**

$$\text{vitesse de réaction} \leq \text{vitesse de collision} \times e^{-E_a/RT} \times P$$



collision efficace



collision inefficace

#### Justification de la loi d'Arrhénius :

$$V = P \pi (d_A + d_B)^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi N \mu}} e^{-E_a/RT} [A] [B]$$

$$k_T = A e^{-E_a/RT} \Rightarrow A = f(T^{\frac{1}{2}})$$

Théorie  
↓  
V = f(T)

#### Limitations de la théorie des collisions :

pas de modélisation de **P** : limité aux modèles des sphères rigides  
valable pour les réactions **bimoléculaires** uniquement  
valable en **phase gazeuse** uniquement

## 2 - Théories des vitesses de réaction

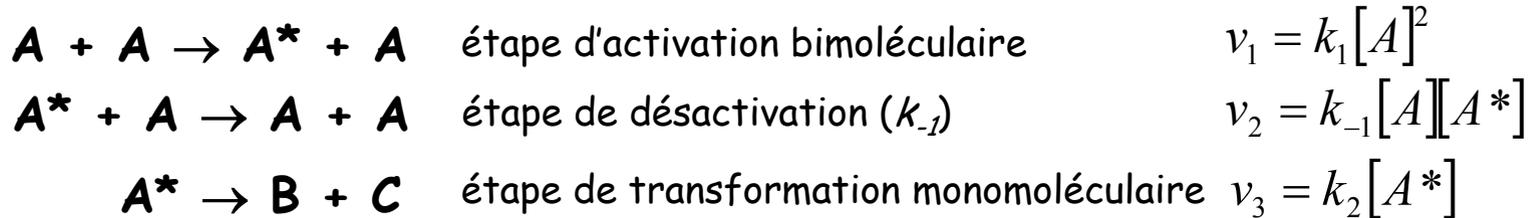
### Théorie des collisions

Réactions pseudo monomoléculaires (Lindemann, 1923) :



*A doit être énergisée*

- rayonnement (UV, radioactivité)
- collision avec une autre molécule A : apporte  $E_a$  !



Etat quasi-stationnaire pour  $A^*$  :  $-\frac{d[A^*]}{dt} = 0 = v_1 - v_2 - v_3 \Rightarrow [A^*] = \frac{k_1[A]^2}{k_{-1}[A] + k_2}$

basse pression de A :  $v_3 = k_1[A]^2$

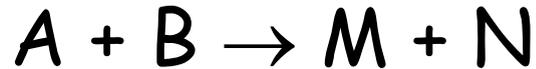
haute pression de A :  $v_3 = \frac{k_2 k_1}{k_{-1}}[A]$

$$\Rightarrow v_3 = \frac{k_1[A]^2}{\frac{k_{-1}}{k_2}[A] + 1}$$

pression intermédiaire de A : pas d'ordre

## 2 - Théories des vitesses de réaction

### Théorie du complexe activé (ou de l'état de transition)



$E_a$  ne provient pas d'une collision (ordre 1 OK) mais des interactions entre molécules A et B

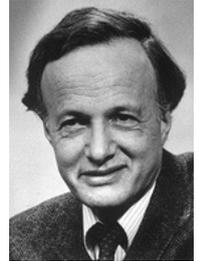
+ les molécules sont proches, + les interactions sont fortes

Quand A et B très proches, elles ne peuvent plus

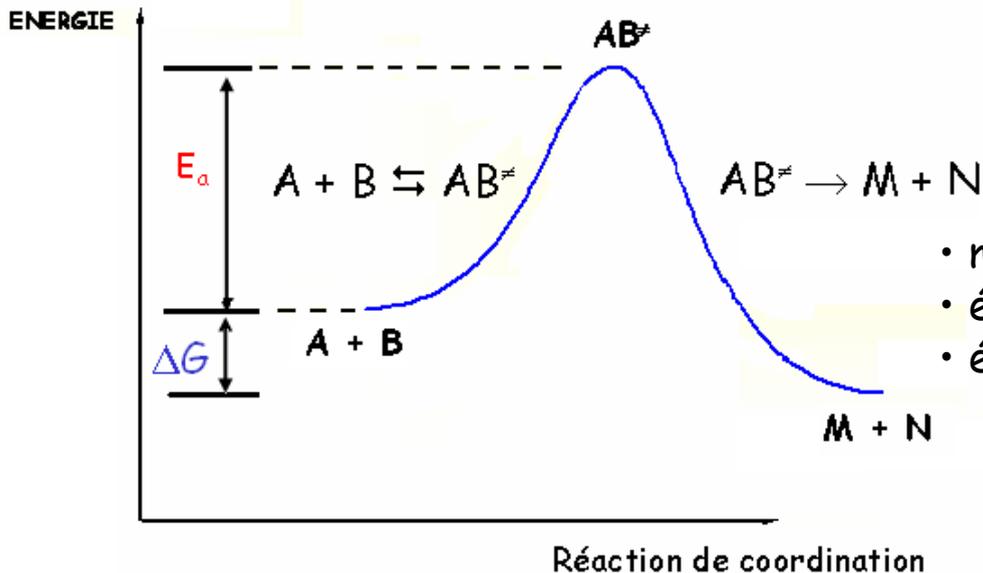
être distinguées : **formation d'un complexe  $AB^\ddagger$  d'énergie élevée**



H. Eyring  
1931



J.C. Polanyi  
Nobel Chimie  
1986

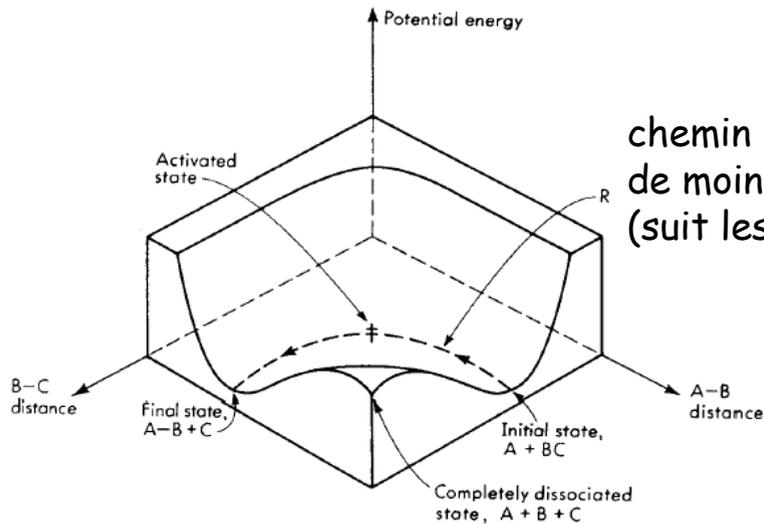
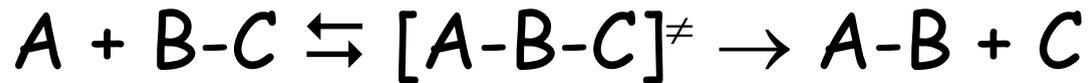


- mécanisme en 2 étapes
- équilibre rapide et peu avancé
- étape limitante : formation des produits M et N

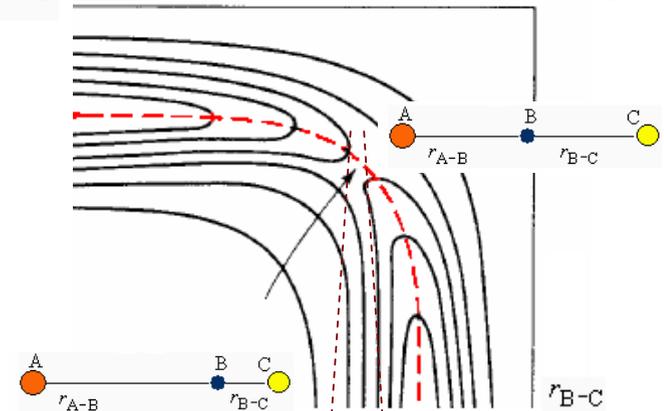
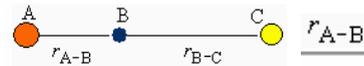
## 2 - Théories des vitesses de réaction

### Théorie du complexe activé (ou de l'état de transition)

Détermination du chemin réactionnel et de l'état de transition (cas simple...)

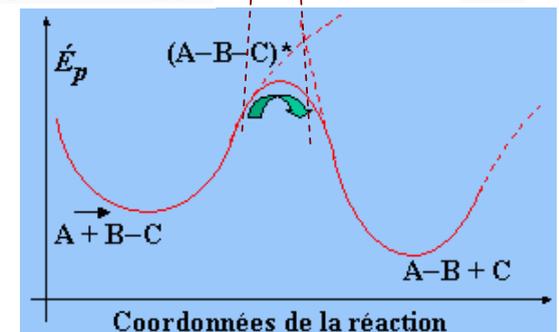


chemin réactionnel  
de moindre énergie  
(suit les vallées)



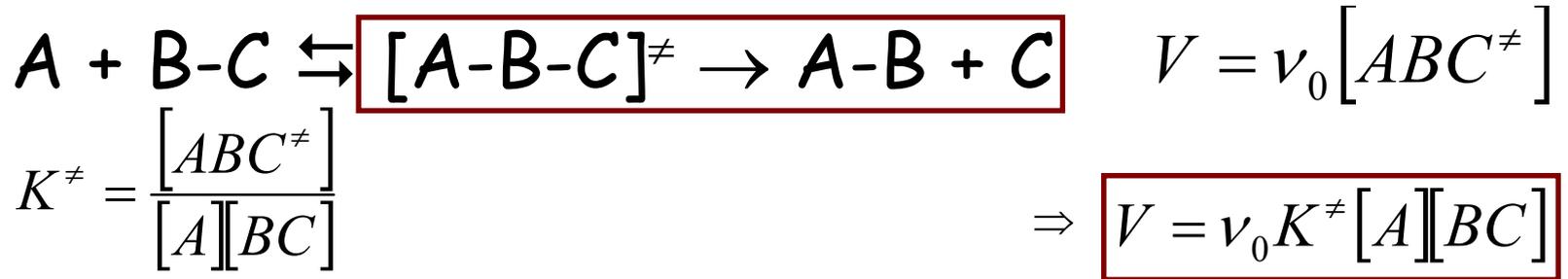
*C'est donc une vibration antisymétrique  
qui permet le passage par l'état de transition*

Difficile à modéliser au-delà de trois atomes !



## 2 - Théories des vitesses de réaction

### Théorie du complexe activé (ou de l'état de transition)



(thermodynamique)

On considère que la décomposition de  $AB^\ddagger$  se fait par un mouvement similaire à une **vibration interne** ( $\nu_0$ ) se produisant à la coordonnée de la réaction (thermodynamique statistique)

$$K^\ddagger = \frac{[ABC^\ddagger]}{[A][BC]} = \frac{\frac{f_{ABC^\ddagger}}{N_A} e^{-\frac{\Delta E_0}{RT}}}{\frac{f_A}{N_A} \frac{f_{BC}}{N_A}} = \frac{k_B T}{h \nu_0} \frac{\frac{f_{ABC^\ddagger}}{N_A} e^{-\frac{\Delta E_0}{RT}}}{\frac{f_A}{N_A} \frac{f_{BC}}{N_A}}$$

$f_i$  : fonctions de partition relatives aux mouvements donc aux énergies (translation, rotation, vibration et niveaux électroniques des atomes, des molécules) ; sans unités  
 $\Delta E_0$  : variation de l'énergie interne à 0K ( $E_{vib}$  min)

## 2 - Théories des vitesses de réaction

### Théorie du complexe activé (ou de l'état de transition)



$$\Rightarrow V = v_0 K^\ddagger [A][BC]$$

$$k^\ddagger = v_0 K^\ddagger = v_0 \frac{k_B T}{h v_0} \frac{\frac{f_{ABC^\ddagger}}{N_A}}{\frac{f_A}{N_A} \frac{f_{BC}}{N_A}} e^{-\frac{\Delta E_0}{RT}} = \frac{RT}{h} \frac{f_{ABC^\ddagger}}{f_A f_{BC}} e^{-\frac{\Delta E_0}{RT}} = \frac{RT}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}}$$

$$k^\ddagger = \frac{RT}{h} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} e^{+\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} = cte \times T \times e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} = A e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} \Rightarrow A = f(T)$$

$$\Rightarrow E_a = \Delta H^\ddagger$$

**Eyring**

## 2 - Théories des vitesses de réaction

### Théorie du complexe activé (ou de l'état de transition)

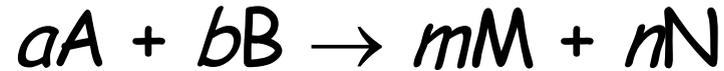
#### Avantages :

- Toute étape élémentaire nécessite le passage par un complexe activé
- Energie d'activation ne provient pas des collisions mais des **énergies internes de la molécule** (rotations, vibrations)
- Valable pour des réactions mono, bi ou termoléculaires
- Permet le calcul de  $k$  sans introduire de facteur empirique
- Dans les cas simples, bon accord théorie-expérience

#### Inconvénients :

- Détermination difficile du chemin réactionnel
- Détermination difficile de la structure du complexe activé
- Les cas simples sont modélisés avec une **surface d'énergie potentielle**

### 3 - Moduler la vitesse de réaction



$$V_A = -\frac{d[A]}{dt} = k f([A], [B], \dots, T, P, \dots \text{etc.})$$

- ~ variation de la **température** (Arrhénius)
- ~ variation des **concentrations** (théorie des collisions) :
  - haute pression (phase gazeuse)
  - phase condensée, homogène : **solvant**
- ~ variation de l'**énergie d'activation** (Arrhénius) : **catalyse** et **inhibition**

### 3 - Moduler la vitesse de réaction

#### Influence de la température

*Théorie des collisions :*

T augmente les mouvements browniens, donc la probabilité des collisions

$$V = P \pi (d_A + d_B)^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi N \mu}} e^{-E_a/RT} [A][B]$$

*Théorie du complexe activé*

$$V = \frac{RT}{h} e^{+\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} [A][B]$$

### 3 - Moduler la vitesse de réaction

#### Influence du solvant

Théories cinétiques s'appliquent aux réactions en phase gazeuse

Phase condensée = complications !

Phase gazeuse, P std : molécules isolées

Phase condensée : densité 1000x + grande  
distance intermoléculaire 10x + petite

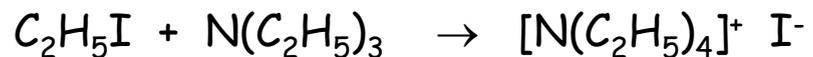
Solvant : gêne les collisions ou la formation du complexe activé (effet cage)  
Molécules et/ou ions : interactions  $\pm$  importantes selon le solvant

Paramètres du solvant : constante diélectrique, force ionique, viscosité

- ! Traitement **cinétique** de l'influence du solvant
- Traitement **thermodynamique** (stabilisation des intermédiaires réactionnels par solvatation) pas pris en compte

### 3 - Moduler la vitesse de réaction

## Influence du solvant



Solvant

$\epsilon_r$

$k$  (relatif) à 100 °C

Hexane

1,88

1

Benzène

2,27

80

Chlorobenzène

5,63

332

Acétone

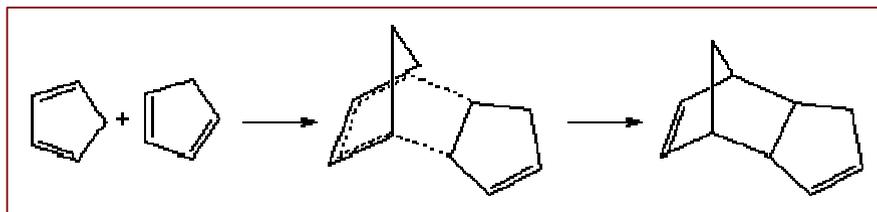
20,7

530

nitrobenzène

34,8

2766



Solvant

$\epsilon_r$

$k$  ( $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )

Gaz

-

$6.2 \cdot 10^{-6}$

$\text{CCl}_4$

2.24

$16.0 \cdot 10^{-6}$

Benzène

2.27

$10.0 \cdot 10^{-6}$

$\text{CS}_2$

2.64

$7.0 \cdot 10^{-6}$

Acide acétique

6.15

$22.0 \cdot 10^{-6}$

Éthanol

24.2

$20.0 \cdot 10^{-6}$

**! Effet sur les espèces ioniques**

### 3 - Moduler la vitesse de réaction

## Influence du solvant - réactions entre espèces ioniques

### Constante diélectrique $\epsilon_r$

**Energie d'activation  $E_e$**  = travail nécessaire pour amener deux ions de charge  $Z_a$  et  $Z_b$  jusqu'à la distance  $d_{ab}$  critique (collision ou formation du complexe activé) dans le milieu de constante diélectrique  $\epsilon_r$

$$W = E_e = - \int_{\infty}^{d_{ab}} \frac{z_a z_b e^2 N_A}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r x^2} dx = \frac{z_a z_b e^2 N_A}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r d_{ab}} \quad x : \text{distance entre a et b}$$

$$k_{\text{exp}} = A e^{-E_e/RT} \Rightarrow \ln k_{\text{exp}} = \text{cte} - \frac{z_a z_b e^2 N_A}{4\pi\epsilon_0 d_{ab} RT \epsilon_r}$$

$\epsilon_r \searrow$	$\Rightarrow k_{\text{exp}} \searrow$	si $z_a, z_b$ mêmes charges
	$\Rightarrow k_{\text{exp}} \nearrow$	si $z_a, z_b$ charges opposées

*! Valable en milieu dilué*

### 3 - Moduler la vitesse de réaction

## Influence du solvant - réactions entre espèces ioniques

### Force ionique I

En milieu concentré, la **force ionique** (*influence des ions entre eux*) n'est plus négligeable :  
On utilise les activités au lieu des concentrations :

$$a_i = \gamma_i c_i \quad \text{Debye-Hückel} \quad \ln \gamma_i = -0.5 z_i^2 \sqrt{I} \quad \text{coeff. activité}$$

$$I = \sum c_i z_i^2 / 2 \quad \text{force ionique}$$

### complexe activé

$$V = \frac{k_B T}{h} c_{ab^*}$$

$$K^* = \frac{a_{ab^*}}{a_a a_b} = \frac{\gamma_{ab^*} c_{ab^*}}{\gamma_a c_a \gamma_b c_b}$$

$$V = \frac{k_B T}{h} K^* \frac{\gamma_a \gamma_b}{\gamma_{ab^*}} c_a c_b$$

$$\ln k_{\text{exp}} = \text{cte} + \ln \frac{\gamma_a \gamma_b}{\gamma_{ab^*}}$$

$$\ln k_{\text{exp}} = \text{cte} + z_a z_b \sqrt{I}$$

I ↗ ⇒  $k_{\text{exp}}$  ↗ si  $z_a, z_b$  mêmes charges  
I ↗ ⇒  $k_{\text{exp}}$  ↘ si  $z_a, z_b$  charges opposées

### 3 - Moduler la vitesse de réaction

## Influence du solvant - réactions entre ion/molécule dipolaire

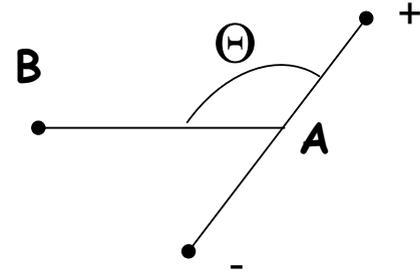
### Constante diélectrique $\epsilon_r$

**Energie d'activation  $E_e$**  = travail nécessaire pour rapprocher les deux espèces

**Pb** : dipôle approche de l'ion avec un angle variable

$$W = E_e = \frac{N_A z_b e \mu_a \cos \Theta}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r (d_{ab})^2}$$

$$\cos \Theta = 1 \quad \ln k_{\text{exp}} = cte - \frac{N_A z_b e \mu_a}{4\pi \epsilon_0 (d_{ab})^2 RT \epsilon_r}$$



$\epsilon_r \searrow$	$\Rightarrow k_{\text{exp}} \searrow$	si $z_b > 0$ (cation)
	$\Rightarrow k_{\text{exp}} \nearrow$	si $z_b < 0$ (anion)

### Force ionique I

Théorie de Debye-Hückel étendue : 2<sup>nd</sup> terme négligeable

$$a_i = \gamma_i c_i$$

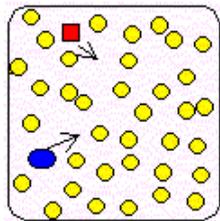
$$\ln \gamma_i = -Q z_i^2 \sqrt{I} + b_i I$$

$$z_a = 0 \quad \Rightarrow \quad \ln k_{\text{exp}} = cte + (b_a + b_b - b_{ab}) I$$

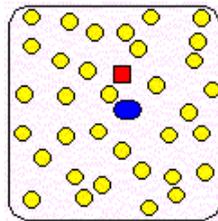
$I \nearrow$	$\Rightarrow k_{\text{exp}} \nearrow$
--------------	---------------------------------------

### 3 - Moduler la vitesse de réaction

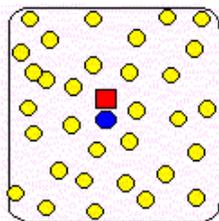
#### Influence du solvant - viscosité et effet de cage



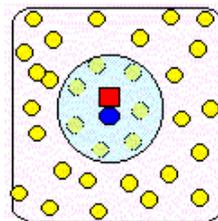
Diffusion des réactifs



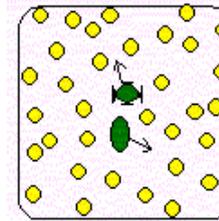
Formation d'une cage



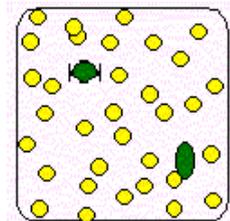
Collision dans la cage



Réaction dans la cage



Séparation des produits



Sortie de cage des produits

$$k_{-D} \gg k_r : \text{forte } E_a \quad v = \frac{k_D k_r}{k_{-D}} [A] [B] = K_D k_r [A] [B]$$

$$k_{-D} \ll k_r : \text{faible } E_a \text{ ou solutions visqueuses (} k_{-D} \text{ faible)} \quad v = k_D [A] [B]$$

Vitesse contrôlée par la formation de AB, donc limitée par la **vitesse de diffusion** des réactifs dans la solution (eau :  $10^9$ - $10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )

$$\text{Smoluchowsky } k_D = 4\pi N_A \underbrace{(r_A + r_B)}_{\text{rayons part.}} \underbrace{(D_A + D_B)}_{\text{coeff. diffusion}} = \frac{8RT}{3\eta}$$

$$D_A \cong \frac{k_B T}{6\pi\eta r_A}$$

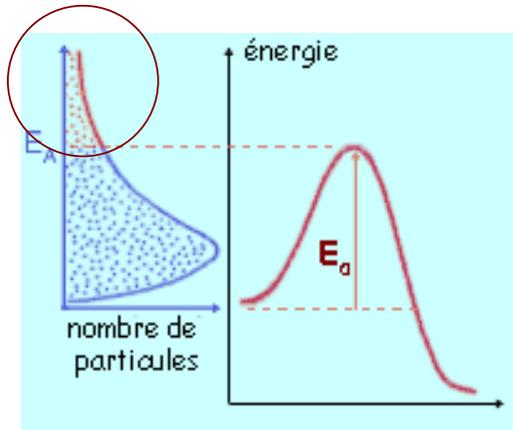
Stockes-Einstein

### 3 - Moduler la vitesse de réaction

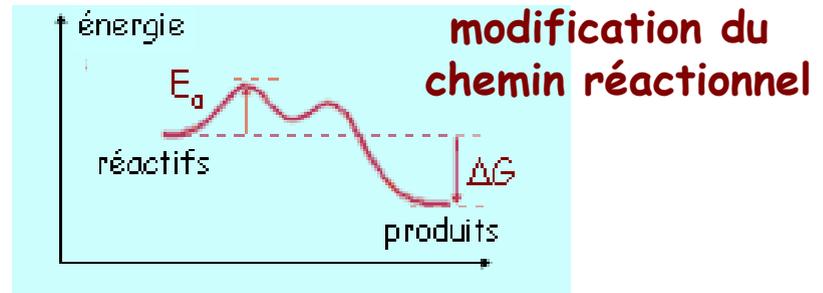
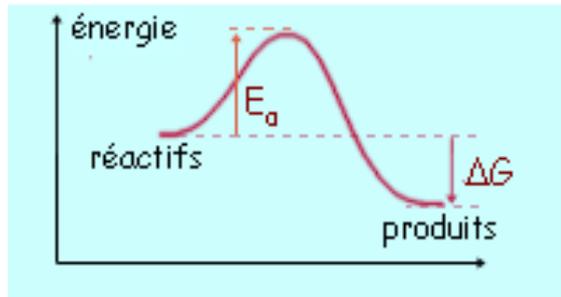
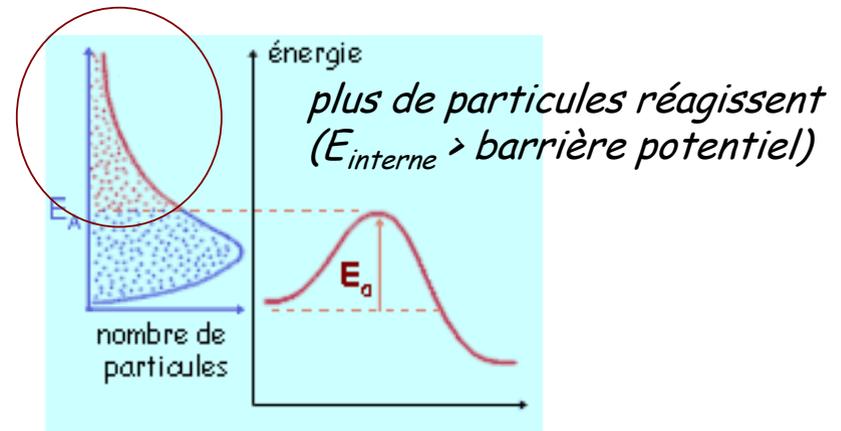
## Energie d'activation - Catalyse

$$k_T = A e^{-E_a/RT}$$

systeme non catalysé



systeme catalysé



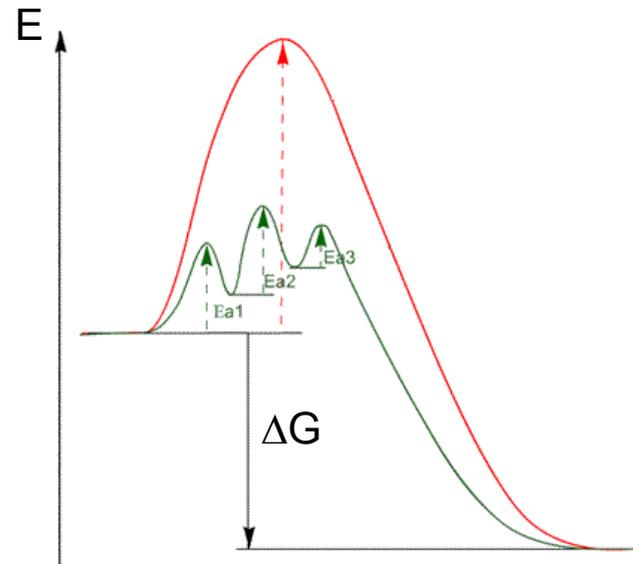
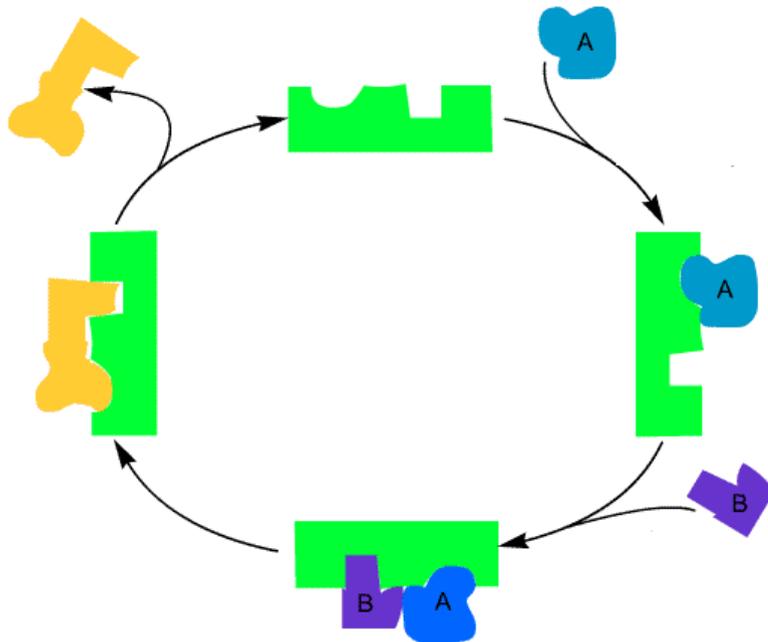
« catalyseur »

## 4 - Catalyse et catalyseurs

### Comment le catalyseur modifie le chemin réactionnel

- Formation de liaisons avec le(s) réactif(s) (réduction l'énergie nécessaire à la réaction)
- Rapprochement des réactifs (orientation correcte = grande réduction de l'entropie)

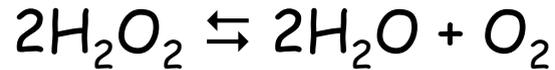
Le catalyseur induit un changement du mécanisme réactionnel



La réaction se fait par étapes dans le cycle catalytique  
 $E_a$  (étape catalytique)  $\ll$   $E_a$  (réaction non catalysée)

## 4 - Catalyse et catalyseurs

### Nature du catalyseur



catalyseur	$E_a / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		
aucun	73		
iodure $\text{I}^-$	54	base inorganique	
surface Pt	46	métal	} <b>hétérogène</b>
sel $\text{Fe}^{\text{III}}$	40	complexe métal de transition	
catalase	4	enzyme	} <b>homogène</b>

**homogène** : réactifs et catalyseur sont dans la même phase, généralement liquide

**hétérogène** : réactifs et catalyseur sont dans des phases différentes :  
catalyseur solide  
réactifs gazeux, liquides ou en solutions

# 4 - Catalyse et catalyseurs

## Homogène vs hétérogène

	homogène	hétérogène
<b>exemples</b>	acides et bases complexes MdT enzymes (biocatalyse)	MdT oxydes MdT zéolithes ammoniums éthers-couronne } <i>transfert de phase</i>
<b>avantages</b>	<i>bon contact réactifs/catalyseur :</i> + efficace, + sélectif, conditions + douces  <i>R&amp;D + simple et + rapide</i>	<i>facilité de séparation et recyclage du catalyseur</i>
<b>désavantages</b>	séparation difficile (distillation) T° distillation peut détruire le cat.	réactivité limitée à la surface exposée du catalyseur Pour augmenter la surface, les métaux sont vaporisés sur des supports robustes et peu coûteux