

Une approche « réactivité » de la cinétique des réactions en catalyse

Gérald Djéga-Mariadassou

Summary

Reactivity approach in kinetics of catalytic reactions

Catalyst design and kinetics of catalytic reactions are presented through a reactivity approach of elementary steps constituting a close sequence called the « catalytic cycle ». The paper will deal with Sabatier's rule, quasi-steady state approximation (QSSA), concept of rate determining step, two-step catalytic reaction, elementary step near or far from equilibrium, turnover rate and method for obtaining a good rate equation for a given global reaction. The compensation effect between rate constants and concentrations of Bodenstein intermediates should open the next step of catalysis progress in determining rate constants.

Mots-clés

Design des catalyseurs, séquence close, irpa, étape déterminant la vitesse (edv), AEQS.

Key-words

Catalyst design, close sequence, mari, rate determining step (rds), QSSA.

Les faits marquants de la catalyse actuelle : définition et couplage des différentes fonctions d'un catalyseur

La catalyse, par définition et par essence, est *entièrement* un phénomène cinétique. Quel que soit l'intérêt d'étudier les propriétés physiques et chimiques des espèces impliquées dans les systèmes catalytiques, les résultats de ces études ne concernent la catalyse que s'ils s'adressent à la *vitesse* des processus catalytiques [1].

Le catalyseur : une définition

Un catalyseur transforme des réactifs en produits *recherchés*, grâce à un *cycle ininterrompu et répété d'étapes élémentaires*. Le catalyseur évolue, associé à une séquence d'*intermédiaires réactifs*, jusqu'à la dernière étape du cycle, qui régénère le catalyseur *sous sa forme originale*.

Cette définition s'appuie sur l'application de « l'approximation de l'état quasi-stationnaire » (AEQS). Pendant sa durée de vie, tout catalyseur produit un nombre élevé de molécules par seconde et par site actif : cette quantité est appelée « vitesse de rotation », v_r . C'est l'expression quantitative de l'*activité* du catalyseur, exprimée en $[\text{temps}]^{-1}$. Cette quantité permet de comparer efficacement les catalyseurs quels qu'ils soient : hétérogènes, homogènes, enzymatiques...

Le profil d'énergie (*figure 1*) d'un cycle catalytique est riche en renseignements. Si le système suit la courbe 1, la barrière d'énergie pour obtenir l'intermédiaire se termine à un niveau d'énergie trop bas, conduisant à un intermédiaire *trop stable*, et la réaction a besoin d'une énergie trop importante pour continuer. Le profil 2 correspond à un bon catalyseur : l'intermédiaire est stable mais pas trop, et la réaction peut se poursuivre par sa décomposition. *C'est la règle de Sabatier*. La *catalyse actuelle* est devenue, en s'appuyant sur la science des surfaces, une science à part entière.

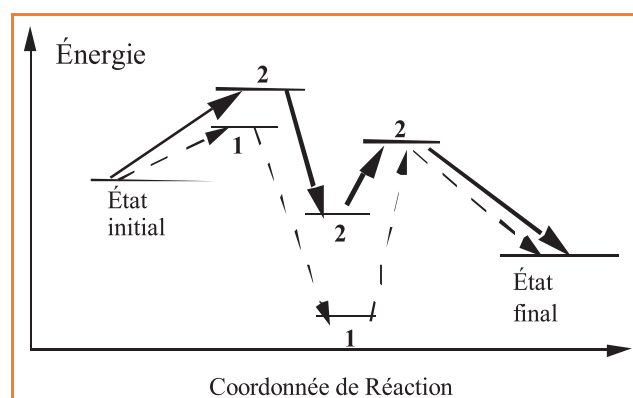


Figure 1 - Énergie potentielle en fonction de la coordonnée de réaction. 1: cas d'un mauvais catalyseur ; 2: cas d'un bon catalyseur.

Ces 40 dernières années, la cinétique des réactions en catalyse a vu son domaine de compréhension s'étendre fondamentalement, et les théories de Langmuir, Langmuir-Hinshelwood, Eley-Rideal, Lindemann, etc., sont devenues des cas particuliers d'une théorie beaucoup plus générale. Dans les grandes réactions industrielles, qui sont généralement le fruit d'études préliminaires effectuées en laboratoire, un ou plusieurs cycles catalytiques peuvent « tourner ». Ils correspondent à une succession d'étapes élémentaires bien identifiées telles que (dés)-hydrogénation, isomérisation, hydrogénolyse, oxydoréduction, craquage... Ces étapes correspondent à des fonctions bien particulières que le catalyseur doit posséder et mettre en action pour que le cycle tourne.

A partir des réactifs qui entrent dans ce cycle, les transformations chimiques s'effectuent pour aboutir au produit qui sort du cycle (*figure 2*).

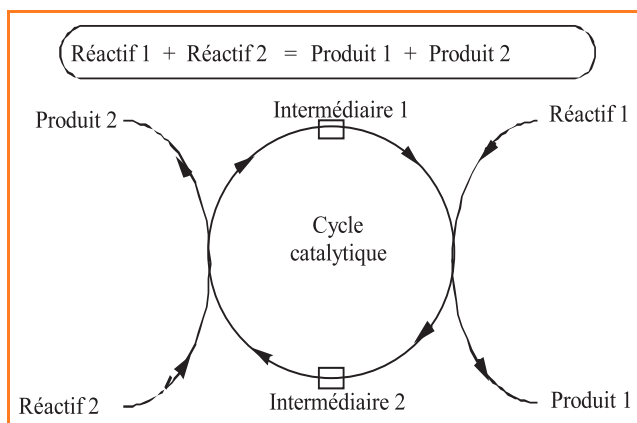


Figure 2 - Exemple de cycle catalytique.

Un catalyseur sera construit afin qu'il présente cet ensemble de fonctions spécifiques. Tout l'art du « design » du solide catalytique reviendra à réunir les sites actifs capables d'assumer ces différentes fonctions. La prévision des fonctions nécessaires pour réaliser la transformation chimique désirée peut s'appuyer, dans certains cas, sur ce que l'on appelle des « mécanismes réactionnels », dans lesquels les sites actifs sont souvent absents. On trouve, en fait, une succession de transformations, élémentaires ou non, qui vont des réactifs aux produits. Un grand nombre de ces mécanismes viennent, par exemple, de la chimie organique.

Dans d'autres cas, pour une réaction donnée, des catalyseurs sont découverts lors d'études fondamentales. Si l'on veut optimiser un catalyseur, il convient de comprendre comment il fonctionne et d'établir, en particulier, la nature des étapes élémentaires qui interviennent dans le cycle. Alors, et seulement après cette compréhension, le design d'un catalyseur optimisé pourra être effectué par une démarche scientifique.

La réaction catalytique : séquence close ou cycle catalytique

Approche « réactivité » de l'approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS)

Les grandes règles de l'approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS) peuvent se présenter en cherchant à donner, aux équations mathématiques, une signification chimique liée à la réactivité du système étudié.

Considérons un ensemble d'étapes élémentaires successives, liées entre elles par les intermédiaires réactifs de Bodenstein :

Réactif	→	B	vitesse = v_1
B	→	C	vitesse = v_2
C	→	D	vitesse = v_3
D	→	produit	vitesse = v_4

où B, C, D sont des intermédiaires qui n'apparaissent pas dans le bilan de la réaction globale : « Réactif = Produit ».

Les 3 règles principales de l'AEQS sont alors les suivantes :

1. Les concentrations de B, C et D sont très faibles.

2. Pour chaque intermédiaire B, C ou D, on a :

$$d[\text{Intermédiaire}]/dt = 0,$$

relation qui est généralement utilisée lorsqu'on ne fait que du calcul.

Cette relation traduit « l'état stationnaire », c'est-à-dire l'indépendance par rapport au temps de la variation de la concentration de l'intermédiaire. *Ce qui ne veut pas dire que la concentration de l'intermédiaire soit constante*, car l'AEQS interdit d'intégrer l'équation différentielle précédente. Sinon, cela reviendrait à constater que la concentration du réactif devrait aussi rester constante, ce qui conduirait à une absence de réaction. Il suffit de bien reprendre en détail la démonstration de l'AEQS pour s'en persuader.

3. Il en résulte une égalité des vitesses de toutes les étapes, pour autant qu'elles ne soient prises qu'une seule fois pour retrouver le bilan global (voir la définition du nombre stœchiométrique). On a en effet :

$$d[B]/dt = v_1 - v_2 = 0$$

$$d[C]/dt = v_2 - v_3 = 0$$

$$d[D]/dt = v_3 - v_4 = 0$$

d'où il vient simplement : $v_1 = v_2 = v_3 = v_4$.

Dans le cycle présenté sur la figure 2, il existe 2 étapes élémentaires, dont les vitesses sont égales. Le cycle « tourne » avec une vitesse égale à la vitesse de ces étapes, c'est la « vitesse de rotation » définie précédemment.

L'origine de l'égalité des vitesses des étapes élémentaires soumises à l'AEQS repose sur un effet de compensation entre les concentrations et les constantes de vitesse. Pour la séquence précédente, on a :

$$v_1 = k_1[\text{réactif}] \quad \text{avec } k_1 \text{ faible et } [\text{réactif}] \text{ élevé,}$$

$$v_2 = k_2[B] \quad \text{avec } k_2 \text{ élevé et } [B] \text{ faible.}$$

Si k_2 est grand, [B] est faible car consommé rapidement ; si k_1 est moyen ou faible, [réactif] reste élevé et l'on peut alors avoir $v_1 = v_2$. Remarquons que si k_2 est moyen ou faible, [B] reste élevé, il apparaît dans le milieu réactionnel au cours de la réaction, et l'on applique alors la cinétique classique des réactions successives.

Afin d'établir une théorie cohérente de la cinétique, il convient de donner quelques définitions internationales, indispensables à l'écriture des étapes élémentaires et à la compréhension de la séquence d'étapes élémentaires constituant le « cycle » catalytique.

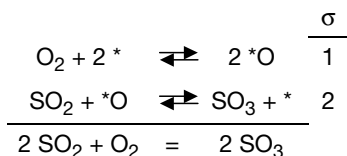
Les notations d'étapes élémentaires loin ou proches de l'équilibre doivent être différenciées de l'écriture adoptée généralement en thermodynamique. Une étape élémentaire peut être :

1. loin de l'équilibre, la vitesse inverse, de droite à gauche, étant pratiquement nulle. Il s'agit d'une étape *unidirectionnelle*. Elle sera symbolisée par :
Intermédiaire 1 \longrightarrow Intermédiaire 2
2. loin de l'équilibre, mais la réaction inverse a une vitesse non négligeable, on a une étape *bidirectionnelle* :
Intermédiaire 1 \rightleftharpoons Intermédiaire 2
3. proche de l'équilibre, alors la vitesse directe, de gauche à droite est pratiquement égale à celle de la vitesse inverse, et la vitesse globale est proche de 0 :
Intermédiaire 1 \rightleftharpoons Intermédiaire 2
4. La réaction globale entre le réactif et le produit, qui représente le bilan matière sans aucune signification cinétique, s'écrit :
réactif = produit

Cycle catalytique et nombre stœchiométrique σ

Toute réaction catalytique est une séquence close car le cycle catalytique régénère le site actif initial. Considérons, à titre d'illustration, l'oxydation de SO_2 sur un catalyseur au

platine. On peut écrire la séquence catalytique constituée des deux étapes élémentaires suivantes, bidirectionnelles :



Le nombre stœchiométrique σ est le nombre de fois qu'il faut prendre une étape élémentaire pour retrouver le bilan global. Le site actif régénéré est ici l'atome de platine symbolisé par $*$.

On peut représenter cette séquence close par le cycle de la figure 3. Le cycle doit tenir compte des valeurs des σ afin de vérifier le bilan global.

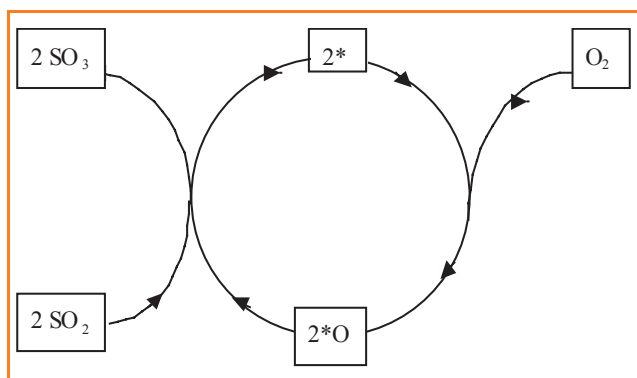


Figure 3 - Cycle catalytique d'oxydation de SO_2 en SO_3 sur du platine.

Approche cinétique des réactions catalytiques

Elle est définie à partir des idées simples suivantes :

1. Toute étude repose sur les courbes « concentration des produits et réactifs en fonction du temps de contact ».
2. De ces courbes, on établit une « cinétique globale » (encore appelée « expérimentale »). Cette cinétique s'appuie sur la cinétique « formelle »,

- a) qui fait le bilan matière entre ce qui entre (réactifs) et ce qui sort (réactifs non consommés + produits) de la réaction,
- b) qui ne prend pas en considération ce qu'il y a dans le réacteur : en particulier, on ne s'occupe pas dans cette étude initiale, de la présence ou de l'absence du catalyseur.

3. En revanche, la présence d'un catalyseur peut modifier de façon drastique l'allure des courbes « concentration-temps de contact ».

En effet, la réaction se déroule à la surface du catalyseur et le lien entre la phase gaz ou liquide – où se mesurent les concentrations accessibles à l'expérimentateur – est constitué par les isothermes d'adsorption-désorption des réactifs ou produits sur les sites actifs.

4. La loi de vitesse, par ailleurs, varie souvent avec le taux de conversion. Cela signifie qu'il existe généralement une loi complexe de 0 à 100 % de conversion, mais qui peut se simplifier selon le taux de conversion et les conditions expérimentales choisies.

Étape déterminant la vitesse, en catalyse : étape « lente » ? Non : étape loin de l'équilibre !

La nature de l'étape déterminant la vitesse (edv)

1. s'il en existe une,
2. qui n'est pas une étape dite « lente »,
3. mais souvent une étape « loin de l'équilibre thermodynamique »,

peut varier avec le taux de conversion, ou avec les conditions expérimentales. Il y a souvent une forte controverse en ce qui concerne la fameuse étape élémentaire dite « lente ». Dans un cycle catalytique, toutes les étapes ayant la même vitesse, il ne peut y avoir une étape « lente ». En revanche, la constante de vitesse d'une étape peut être évidemment supérieure à celle d'une autre.

A l'inverse, entre deux cycles catalytiques, l'un peut « tourner » plus lentement que l'autre.

Approximations

Il résulte de l'AEQS qu'une étape élémentaire, dans une séquence réactionnelle, ne peut jamais être « strictement équilibrée » puisqu'elle doit avoir la même vitesse que les autres étapes ! (sinon le cycle catalytique s'arrête et il n'y a plus réaction...).

Si une étape est « proche » de l'équilibre, c'est-à-dire $v_i - v_{-i} = v_{\text{réaction}}$ (« i » et « -i » symbolisant l'étape de gauche à droite et de droite à gauche, respectivement) mais avec v_i et $v_{-i} \gg v_{\text{réaction}}$, alors on fera l'approximation de la traiter « comme si elle était équilibrée », en lui affectant une constante d'équilibre K_i .

Lorsqu'une étape élémentaire est « loin de l'équilibre », c'est-à-dire que $v_i \gg v_{-i}$, avec v_{-i} qui tend vers zéro, l'étape ne « revient pas en arrière », et la vitesse de cette étape ne « voit pas » ce qui se déroule ensuite.

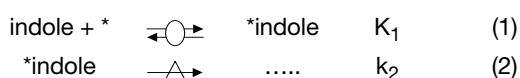
Enfin, si la première étape met en jeu le réactif et que cette étape est loin de l'équilibre, c'est-à-dire « unidirectionnelle », alors, quelle que soit la complexité des étapes qui suivent, la vitesse de disparition du réactif est toujours simple et égale à la vitesse de cette première étape élémentaire.

Séquence à deux étapes cinétiquement significatives [2]

Pourquoi des séquences à deux étapes ?

Quelques règles permettent de ramener une séquence d'étapes élémentaires à deux étapes cinétiquement significatives, pour établir la loi de vitesse développée. En effet, si l'on considère les conclusions de l'AEQS, toutes les étapes élémentaires d'un même cycle catalytique ayant la même vitesse, il suffit de considérer l'une de ces étapes, affectée de son nombre stœchiométrique, pour calculer la vitesse de réaction ($v = v_{i,\text{net}}/\sigma_i$). Pour simplifier le calcul, on choisira l'étape dont l'intermédiaire réactionnel est le plus abondant (irpa). La raison en est que, lors du bilan matière sur les sites ($[L]$ = densité de sites), on pourra négliger tous les autres intermédiaires ($[L] = [*] + [\text{irpa}] + \dots$). On choisira ensuite une étape permettant de calculer la concentration de l'irpa. Notons que l'irpa est associé à une constante de vitesse qui ne doit pas être trop élevée, pour lui laisser un temps de séjour suffisant pour s'accumuler à la surface. Si l'étape qui crée l'irpa [étape 1] est proche de l'équilibre, alors la seconde étape est l'edv. Si l'étape 1 est loin de l'équilibre, on appliquera simplement $v_{1,\text{net}} = v_{2,\text{net}}$ pour calculer la concentration de l'irpa.

Exemple : Hydrodésazotation de l'indole. Cette réaction débute par l'hydrogénation du réactif. Si l'on cherche à déterminer la vitesse de disparition de ce dernier, il suffit de considérer les deux premières étapes, car la seconde est loin de l'équilibre et, cinétiquement, on ne voit pas les autres étapes.



alors la vitesse de disparition de l'indole en phase gaz sera donnée simplement par :

$$v = k_2 [* \text{indole}]^1$$

(ordre 1 car étape élémentaire), avec :

$K_1 = \frac{[* \text{indole}]}{[\text{indole}].[*]}$, constante d'équilibre d'adsorption,

$$\text{et } v = v_2 = k_2 \cdot K_1 \cdot [\text{indole}]^1 \cdot [*]$$

- Si K_1 est suffisamment grand, comme c'est souvent le cas, on peut démontrer que $[*]$ est faible et pratiquement constant et :

$$v = (k_2 \cdot K_1 \cdot [*]) \cdot [\text{indole}]^1 = \text{cste} [\text{indole}]^1$$

C'est ce que l'on trouve souvent décrit comme cinétique de « pseudo-premier ordre » de disparition du réactif, qui n'est autre qu'une vraie réaction d'ordre 1.

- Si K_1 est vraiment très grand, alors l'indole peut occuper tous les sites actifs :

- on dit que la surface est « saturée »,

- et comme la réaction catalytique se déroule sur les sites actifs, la vitesse est alors donnée par :

$$v = k_2 \cdot [* \text{indole}] = k_2 \cdot [L] = \text{cste}$$

où $[L]$ est la « densité de sites actifs » exprimée en nombre de sites par m^2 (mais comme un « nombre » n'a pas de dimensions, alors $[L]$ s'exprime en m^{-2}). Dire que la « vitesse est constante », cela veut dire *mathématiquement* que la vitesse est indépendante de la concentration (ou pression) d'indole :

$$[\text{indole}]^0 = 1$$

mathématiquement, on est en « ordre zéro » par rapport au réactif, chimiquement on est en ordre 1 !

En catalyse hétérogène, dès que l'on trouvera une droite sur les courbes « concentration de réactif » = $f(\text{temps de contact})$, cela voudra dire que $v = -d[\text{réactif}]/d(\text{temps de contact}) = \text{cste}$, et donc on sera *mathématiquement* en ordre zéro par rapport au réactif.

Pour passer d'une loi de vitesse « détaillée » ou « développée » issue d'une séquence d'étapes élémentaires, à la loi de vitesse globale ou expérimentale $v = k_{\text{exp}} \cdot P^\alpha$, on prendra simplement en considération le fait mathématique suivant : une équation de vitesse de type :

$$v = \frac{kK[C]}{1 + K[C]}$$

qui représente une loi de vitesse détaillée, est équivalente *mathématiquement* à :

$$v = \text{cste} \cdot [C]^n$$

qui représente la loi de vitesse expérimentale avec n variable suivant le taux de conversion (souvent $0 \leq n \leq 1$) ; « n » correspond à l'« ordre » déterminé par la cinétique globale ou expérimentale. La première relation signifie que la vitesse de réaction est proportionnelle à la concentration de l'espèce adsorbée, qui suit l'isotherme de Langmuir :

« concentration de l'espèce réactive adsorbée » = $K[C]/(1 + K[C])$,

où K est une constante d'équilibre d'adsorption sur le catalyseur, et $[C]$ la concentration du réactif. La seconde

signifie que la vitesse est proportionnelle à la concentration du réactif avec l'ordre « n », et qu'elle est aussi proportionnelle à la concentration de l'espèce adsorbée, mais en l'écrivant sous la forme mathématique de l'isotherme de Freundlich :

concentration de l'espèce adsorbée = $\text{cste} \cdot [C]^n$, avec $0 \leq n \leq 1$.

Les deux isothermes sont mathématiquement équivalentes.

Perspectives

Des conclusions sur l'application de l'AEQS, il ressort que si l'on veut maintenant « prédire » les réactions catalytiques, il faut estimer les constantes de vitesses, qui représentent la « force motrice » des étapes élémentaires. Dans la mesure où une banque de données cinétiques existe, ou sera construite, la prévision du design d'un catalyseur peut se faire par des codes de calculs. Si l'on change une constante de vitesse, en modifiant la nature du site, alors toute la distribution en concentrations des intermédiaires de Bodenstein variera de façon à ce que les étapes élémentaires aient toutes la même vitesse dans le cycle catalytique. La connaissance ou l'estimation du « jeu de constantes de vitesse » permettra d'utiliser des codes informatiques et d'avoir accès aux concentrations de tous les intermédiaires réactionnels, sans approximations.

Cette perspective a été évoquée par Boudart [3] dans un article intitulé *From the century of the rate equation to the century of the rate constants: a revolution in catalytic kinetics and assisted catalyst design*. L'approche cinétique présentée dans le présent article permet en effet de comprendre le rôle des constantes de vitesse.

Il faut enfin mentionner que récemment se dessinait une nouvelle tendance, qui est la « recherche par la chimie combinatoire ». Il s'agit ici de mettre en batterie, grâce aussi à l'outil informatique qui les pilote, une série de microtests, en faisant varier les paramètres de base des réactions : nature des réactifs, concentrations (ou pression), température. Cette batterie d'essais devra cependant s'appuyer sur des concepts de base permettant de gérer ces essais.

Remerciements

L'auteur remercie Michel Boudart pour les nombreuses discussions qu'il a eues régulièrement ces dernières années sur la cinétique en catalyse.

Références

- [1] Halpern J., *Relationship between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis*, B. Imelik et al. (éds), CNRS, Paris, 1978, p. 20.
- [2] Boudart M., Djéga-Mariadassou G., *Cinétique des réactions en catalyse hétérogène*, Masson, 1982.
- [3] Boudart M., *Catalysis Lett.*, 2000, 65, p. 1.



Gérald Djéga-Mariadassou

est professeur à l'Université Pierre et Marie Curie*.

* Laboratoire Réactivité de Surface, CNRS-UMR 7609, 4 place Jussieu, tour 54, case 178, 75230 Paris Cedex 05.

Tél. : 01 44 27 36 26. Fax : 01 44 27 60 33.

E-mail : djega@ccr.jussieu.fr