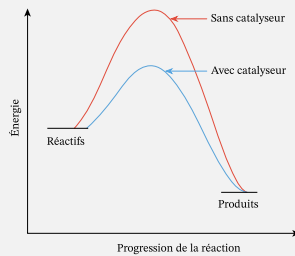


1.4. Action d'un catalyseur

On considère une réaction en phase gazeuse $A \rightleftharpoons B$ de constantes de vitesse k_+ et k_- et énergies d'activation $E_a^+ = 60 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $E_a^- = 80 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ respectivement dans les sens direct et inverse (à la température $T = 298 \text{ K}$). L'action d'un catalyseur solide abaisse de $20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ l'énergie du complexe activé.

1. Faire un schéma du profil énergétique de la réaction, avec et sans le catalyseur.

L'énoncé n'évoque pas d'intermédiaire réactionnel, on dessine donc le profil le plus simple qui correspondrait à une catalyse hétérogène :



2. Par quels facteurs les constantes de vitesse k_+ et k_- sont-elles multipliées en présence du catalyseur ?

On pose $\Delta E_a = 20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, alors en notant A_{\pm} les facteurs pré-exponentiels, $k_{\pm, \text{catalyse}} = A_{\pm} \exp(-\frac{E_a^{\pm} - \Delta E_a}{RT}) = \exp(+\frac{\Delta E_a}{RT}) k_{\pm} > k_{\pm}$: les deux réactions sont plus rapides.

3. Conclure sur l'influence du catalyseur sur l'état d'équilibre final.

On cherche à caractériser l'évolution de $\frac{[B]_{\infty}}{[A]_{\infty}}$ en présence du catalyseur, en notant $[A]_{\infty}$ et $[B]_{\infty}$ les valeurs de $[A]$ et $[B]$ à l'équilibre (temps long ou encore régime permanent). Il faut donc exprimer ce rapport en fonction de k_+ et k_- .

Supposons que les réactions inverses sont des processus d'ordre 1,

alors $v_+ = k_+[A]$ et $v_- = k_-[B]$.

Or $n_A = n_{A,0} - \xi_+ + \xi_-$ et $n_B = n_{B,0} + \xi_+ - \xi_- = n_{A,0} - n_A$ donc $[B] = [A]_0 - [A]$

La vitesse de réaction s'écrit :

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d\xi_+}{dt} - \frac{d\xi_-}{dt} = v_+ - v_- = k_+[A] - k_-[B] = (k_+ + k_-)[A] - k_-[A]_0$$

$$\text{donc } \frac{d[A]}{dt} + \frac{[A]}{\tau} = k_-[A]_0 \text{ avec } \tau = 1/(k_+ + k_-),$$

$$\text{Finalement } [A](t) = a \exp(-t/\tau) + \frac{k_-}{k_+ + k_-} [A]_0$$

$$\text{avec } a \text{ constante donnée par } [A]_0 = [A](t=0) = a + \frac{k_-}{k_+ + k_-} [A]_0, \text{ d'où}$$

$$[A] = \frac{k_+ \exp(-t/\tau) + k_-}{k_+ + k_-} [A]_0 \text{ et } [B] = [A]_0 - [A](t) = \frac{k_+}{k_+ + k_-} (1 - \exp(-t/\tau) + k_-)[A]_0$$

$$\text{À l'état final quand } t \gg \tau, [A]_{\infty} = \frac{k_-}{k_+ + k_-} [A]_0 \text{ et } [B]_{\infty} = \frac{k_+}{k_+ + k_-} [A]_0$$

$$\text{On remarque alors que } v_{+, \infty} = v_{-, \infty} = \frac{k_+ k_-}{k_+ + k_-} [A]_0 \text{ et } \frac{[B]_{\infty}}{[A]_{\infty}} = \frac{k_+}{k_-}.$$

Remarques : la réaction (directe) est totale quand $[A]_{\infty} \ll [B]_{\infty}$, c'est à dire quand $k_- \ll k_+$. En effet, alors $v_- \ll v_+$, c'est cohérent.

Pour conclure, l'ajout du catalyseur ne change pas le rapport des constantes de vitesse donc l'équilibre final reste inchangé.