

Activité 2 les catalyseurs

Extraits de « La chimie aujourd'hui et demain » R. Breslow.

1. Que font les catalyseurs ?

En termes généraux, les catalyseurs accélèrent les transformations chimiques. De plus, les catalyseurs font leur travail, sans subir de transformations permanentes, de sorte qu'ils peuvent agir un grand nombre de fois. Une quantité infime de catalyseur permet de traiter une quantité énorme de matière, jusqu'à ce que le catalyseur soit dégradé, d'une façon ou d'une autre. De nombreuses réactions chimiques sont lentes parce qu'elles doivent passer par des états intermédiaires qui ont une énergie élevée et sont donc difficiles à atteindre. Passés ces états intermédiaires, les produits ont de nouveau une énergie faible, comme les réactifs de départ.

Une bonne analogie est celle des montagnes et des tunnels. En allant de Denver à San-Francisco par voie terrestre, il devrait y avoir une descente des 5000 pieds d'altitude initiale jusqu'au niveau de la mer. Entre les deux cependant, il y a des chaînes de montagnes qui réclament de l'énergie pour être franchies. Elles ralentissent la progression. On a résolu ce problème géographique en creusant des tunnels à travers les montagnes pour créer un nouveau chemin qui ne demande pas tant d'énergie et d'efforts. Les catalyseurs créent de nouvelles voies pour surmonter les barrières énergétiques. Dans un certain sens, ils créent des tunnels. Les chimistes comprennent à présent comment ils fonctionnent.

Un exemple réel

L'éthanol (celui de la bière, du vin et des spiritueux) peut être converti en éther diéthylique (qu'on utilise comme anesthésiant en chirurgie) dans une réaction catalysée par un acide tel que l'acide sulfurique.

Les chimistes écrivent cette réaction de la façon suivante :

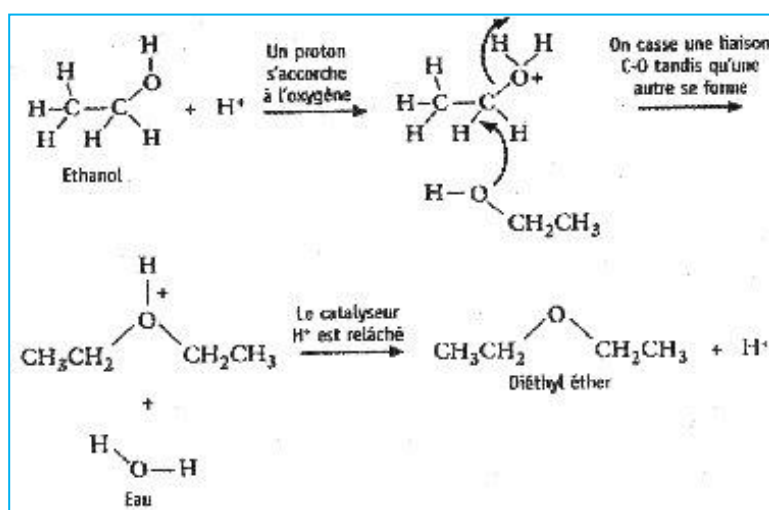


Dans le cas qui nous occupe, le groupe R représente le groupe éthyle (C_2H_5). L'équation de la réaction dit que deux molécules d'éthanol, $R-OH$ se combinent pour former une molécule d'éther diéthylique, $R-O-R$ et une molécule d'eau.

Cependant, bien que cette réaction soit un processus favorable, elle ne se produira pas à une vitesse significative sans catalyseur.

Il n'y a pas de danger qu'une bouteille de vodka commence à se transformer toute seule en éther ! (...)

Regardons un peu le schéma réactionnel tel que les chimistes l'écriraient en détail (schéma ci-contre).



Dans cette réaction, une liaison carbone-oxygène doit casser pour former l'eau. C'est un processus difficile, qui requiert une grande quantité d'énergie. Cependant, c'est beaucoup plus facile si l'oxygène porte un H⁺ supplémentaire, un proton fourni par le catalyseur acide. Les deux molécules d'éthanol se lient dans ce qu'on appelle une réaction de substitution : une molécule d'eau est remplacée par un atome d'oxygène de la seconde molécule d'éthanol. On perd ensuite un proton pour former l'éther, et ce proton catalytique peut retourner sur une autre molécule d'alcool éthylique et continuer le processus.

La « montagne » énergétique que la réaction non catalysée devrait franchir est tellement élevée que la réaction n'a pas lieu à une vitesse détectable. Lorsqu'on ajoute le catalyseur (ici H⁺), on crée une nouvelle voie (le tunnel à travers la montagne). Les catalyseurs fonctionnent toujours en créant de nouveaux chemins pour des réactions normalement plus difficiles.

2. Qu'en est-il des enzymes, les catalyseurs de la vie ?

(...) Les cellules vivantes comme les nôtres ne contiennent pas de catalyseurs acides forts. Cependant, les enzymes utilisent des voies très similaires à celle qu'on vient de décrire, mais avec des caractéristiques particulières importantes. Les enzymes sont des protéines constituées de centaines d'acides aminés liés entre eux. Quand elles mettent en œuvre une réaction catalytique, elles commencent par fixer le substrat (la molécule qui réagit) dans une cavité de la surface de l'enzyme. (...)

3. Avec quelle vitesse et quelle sélectivité les réactions biologiques sont-elles catalysées par les enzymes ?

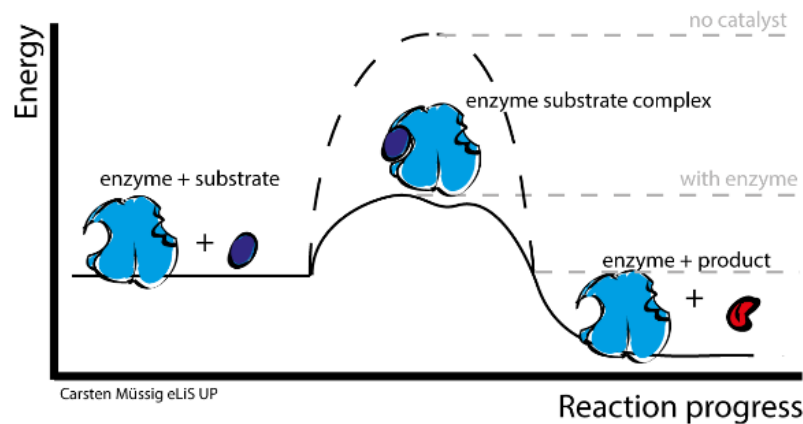
Il n'est pas du tout inhabituel pour un enzyme d'accélérer une réaction chimique d'un facteur 10 milliards. S'il vous a fallu cinq secondes pour lire la phrase précédente, il vous aurait fallu 10 milliards de fois plus de temps, 1500 ans, sans l'accélération de vos réactions enzymatiques (catalysées par des enzymes). L'effet est énorme. Cela rend la vie possible. Une autre particularité de la catalyse enzymatique, c'est sa sélectivité.

Un catalyseur chimique simple, tel que l'acide sulfurique, peut accélérer un grand nombre de réactions chimiques différentes, mais ce manque de sélectivité n'est normalement pas un problème pour les chimistes. On peut ajouter le catalyseur à un mélange réactionnel qui ne contient que les produits chimiques nécessaires à la réaction qu'on veut entreprendre.

Les enzymes, cependant, doivent fonctionner dans des systèmes vivants, avec des centaines de réactifs potentiels dans la cellule. Les enzymes doivent donc être sélectifs pour ne provoquer que les réactions nécessaires. La sélectivité provient du fait que les enzymes se lient à leur substrat avant de catalyser la réaction. La poche de l'enzyme dans laquelle le substrat se fixe a une forme bien précise, qui n'accepte que certains substrats et pas les autres. Elle a même une chiralité, ce

qui lui permet de se lier à un acide aminé naturel, mais pas à son image spéculaire. (...)

Cette sélectivité permet à l'enzyme de ne catalyser que la réaction du substrat voulu, mais il y a aussi une autre forme de sélectivité. Un substrat donné peut subir plusieurs réactions ; l'enzyme sélectionnera seulement celle qui donne le produit souhaité. (...)



« En décrivant la liaison d'un substrat dans la cavité d'un enzyme, on supposait que la cavité avait déjà une forme bien définie, prête à recevoir le substrat. C'est inexact. On a pu démontrer que pour beaucoup d'enzymes, et on pense que c'est vrai pour tous, la cavité a une forme plutôt ouverte qui permet au substrat d'y entrer aisément et qu'ensuite, la cavité de l'enzyme se referme autour du substrat pour « l'agripper » plus fermement.

Au départ, les gens parlaient d'un substrat ajusté à l'enzyme de la même façon qu'une clé entre dans une serrure. En fait, on sait maintenant que le modèle de la plante carnivore est plus proche de la réalité. Cette plante se referme sur les insectes malchanceux. Le repliement de la fleur est déclenché par la présence de la mouche, de la même façon que la présence du substrat déclenche le repliement de la protéine. Quand la réaction catalysée est terminée, l'enzyme se re déploie pour éjecter les produits et recevoir une nouvelle molécule de substrat. »

QUESTIONS

1. Quel est le rôle d'un catalyseur ?
2. De quelle façon agit-il sur la cinétique de la réaction catalysée ? Citer l'analogie utilisée par l'auteur.
3. Un catalyseur est-il un « facteur cinétique » ?

4. Dans la réaction de transformation de l'éthanol en éther diéthylique, citer le catalyseur de la réaction. Cette entité chimique est-elle sous la forme indiquée par l'auteur dans le milieu réactionnel (solvant : eau) ?

5. En vous servant du texte, évaluer le temps qu'il vous aurait fallu pour passer le bac sans la présence de vos enzymes (On prendra 18 ans comme étant l'âge moyen des élèves passant le bac).

6. Citer les deux types de sélectivité d'un enzyme. Expliquer l'importance de ces sélectivités dans le cas précis des enzymes.

7. Citer les deux mécanismes envisagés par les chimistes en ce qui concerne la liaison du substrat avec l'enzyme.