

## L'élaboration des théories cinétiques au XX<sup>e</sup> siècle

**Résumé** L'étude expérimentale de l'évolution temporelle des systèmes chimiques au XIX<sup>e</sup> siècle a conduit à la formulation des lois de vitesse faisant intervenir la concentration des réactifs et la température ainsi qu'à l'émergence des concepts de la catalyse. Apparaît également une amorce d'interprétation des phénomènes cinétiques à l'échelle moléculaire en considérant les collisions efficaces entre molécules. Au début du XX<sup>e</sup> siècle, l'élaboration des connaissances relatives à l'atome et à la molécule permettra de concevoir diverses théories pour expliquer pourquoi certaines molécules prennent la forme active et d'autres pas, à trouver une (ou des) théorie(s) explicative(s) des phénomènes catalytiques et à modéliser le déroulement de la transformation chimique à l'échelle moléculaire.

**Mots-clés** Histoire, cinétique, catalyse, théorie des collisions, activation, réactions en chaîne.

**Abstract** The elaboration of kinetic theories in the 20<sup>th</sup> century

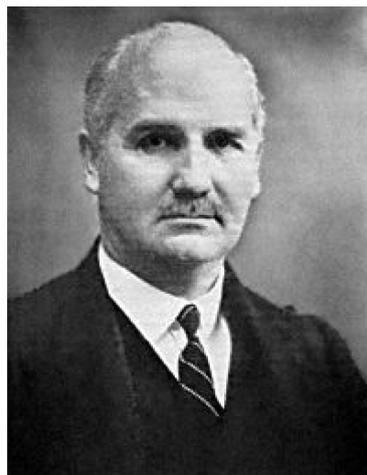
The experimental study of the temporal evolution of chemical systems in the 19<sup>th</sup> century led to the formulation of speed laws involving the concentration of reagents and temperature as well as the emergence of the concepts of catalysis. Also appears a primer of interpretation of kinetic phenomena at the molecular scale by considering the effective collisions between molecules. At the beginning of the 20<sup>th</sup> century, the elaboration of knowledge about the atom and the molecule will allow to conceive various theories to explain why some molecules take the active form and others do not, to find an explicative theory of catalytic phenomena and to model the chemical transformation processing at the molecular scale.

**Keywords** History, kinetic, catalysis, kinetic factors, collision theory.

Durant le XIX<sup>e</sup> siècle, l'étude expérimentale de l'évolution temporelle des systèmes chimiques a permis d'établir les lois de variation de la vitesse d'une réaction en fonction des concentrations des réactifs et de la température. À cette occasion sont apparues les notions d'ordre de réaction et de molarité, ainsi que l'idée que la vitesse d'une réaction est liée aux collisions ou chocs entre les molécules, chocs qui ne sont pas tous efficaces. Lors de l'étude de l'influence de la température sur la vitesse d'une réaction, Arrhenius introduit dans le processus de réaction un stade intermédiaire, l'état d'activation, dans lequel certaines molécules, au prix d'une certaine absorption d'énergie, se trouvent dans un état exceptionnel différent de l'état moyen des molécules normales. Au cours de ce siècle, il est constaté que certains corps peuvent agir sur la vitesse d'une transformation chimique : les catalyseurs. C'est également sur des bases expérimentales que sont introduits les concepts de catalyse homogène ou hétérogène, d'autocatalyse et de sélectivité cinétique des catalyseurs. Parmi les hypothèses formulées pour l'interprétation des phénomènes catalytiques apparaît une amorce de théorie explicative intéressante : la théorie des réactions intermédiaires (voir [1]). Les nouvelles théories qui prennent naissance au début du XX<sup>e</sup> siècle vont permettre d'expliquer pour quelles raisons certaines molécules prennent la forme active et d'autres pas (théories des collisions et de l'état de transition), de trouver une (ou des) théorie(s) explicative(s) des phénomènes catalytiques, et d'interpréter le déroulement des processus de la transformation chimique à l'échelle moléculaire.

### La théorie des collisions [2]

Au début du XX<sup>e</sup> siècle, à la suite des hypothèses de van't Hoff et Arrhenius, la première explication de la cause de l'activation qui est venue naturellement à l'esprit est celle des collisions entre molécules. Le premier à suggérer l'application de la théorie cinétique des gaz et des méthodes statistiques



F. Lindemann

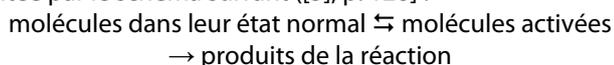


C.N. Hinshelwood

Figure 1 - Les précurseurs de la théorie de l'activation, Frederick Lindemann et Cyril Norman Hinshelwood.

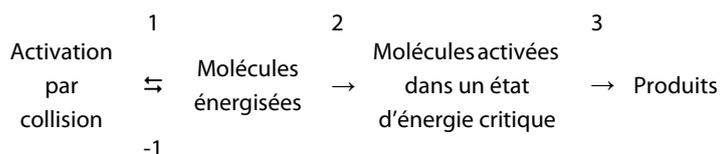
à l'activation est le physicien français Paul Langevin (1876-1946), professeur à l'ESPC de Paris, en 1905. En 1916, Max Trautz (1880-1960), chimiste de l'Université d'Heidelberg, et en 1918, William Cudmore McCullagh Lewis (1885-1956), chimiste de l'Université de Liverpool, vont considérer, dans le cadre d'une hypothèse où l'activation serait due à l'action de la lumière, que la vitesse d'une réaction est déterminée par la fréquence des collisions moléculaires et correspondrait à la fraction des collisions ayant une énergie suffisante  $E$ . On s'aperçoit cependant que la vitesse de réaction réelle est très inférieure à celle calculée à partir du nombre de chocs moléculaires. Cela signifie que tous les chocs entre molécules possédant une énergie suffisante ne sont pas efficaces. Pour interpréter ce faible rendement des chocs, un physicien britannique de l'Université d'Oxford, Frederick Alexander Lindemann (1886-1957) (figure 1), plus tard vicomte Cherwell, formule, au cours d'une communication orale en septembre

1921, une hypothèse dans le cas des réactions unimoléculaires (Lindemann, 1922). Quelques jours plus tard, de façon totalement indépendante, un chimiste danois, Jens Anton Christiansen (1888-1969), publie sa thèse, s'appuyant sur les travaux de René Marcelin (1885-1914), à l'Université de Copenhague contenant le même type d'hypothèse. L'hypothèse dite de Lindemann-Christiansen fait intervenir un délai entre l'activation et la réaction. Durant ce délai, de l'ordre du dix-millionième de seconde, dans la majorité des cas, un deuxième choc entraîne la désactivation de la molécule avant qu'elle ait eu l'occasion de réagir. Une telle réaction se produirait donc en trois temps : l'activation, la désactivation et la réaction. Cyril Norman Hinshelwood (1897-1967) (figure 1), collègue de Lindemann à Oxford, va adopter ce point de vue et développer, pour ce type de réactions qu'il dénomme quasi unimoléculaire, une théorie pour chacun des trois temps. Selon Hinshelwood, l'évolution du système peut être représentée par le schéma suivant ([3], p. 128) :



Les processus représentés par les deux flèches horizontales se produisent très rapidement comparativement à celui indiqué par la simple flèche ; la vitesse d'activation est donc très différente de la vitesse de réaction. Un état stationnaire s'établit alors, dans lequel une fraction des molécules, approximativement proportionnelle à  $e^{-E/RT}$ , possède l'énergie d'activation leur permettant de subir une transformation si elles passent dans une phase de stabilité avant de subir la prochaine collision. Une petite fraction seulement des molécules est ainsi transformée, la majorité d'entre elles étant désactivées.

En 1927, deux chimistes américains de l'Université de Berkeley, Oscar Knefler Rice (1903-1978) et Herman Carl Ramsperger (1896-1932), reprennent l'hypothèse d'Hinshelwood pour interpréter les réactions unimoléculaires en phase gazeuse et considèrent un processus d'activation pouvant être représenté par le schéma suivant (schéma donné par Hinshelwood dans son discours Nobel) :



Dans ce schéma, c'est l'étape 2 qui est déterminante, étape durant laquelle la molécule accumule une quantité d'énergie suffisante pour entraîner la rupture d'une liaison. L'analyse de cette idée, en utilisant la mécanique quantique, les conduit à la conclusion que le facteur pré-exponentiel est fonction de la fréquence de vibration moléculaire, et donc de la complexité de la molécule. En 1928, Rice migre vers le Californian Institute of Technology où il rencontre Louis S. Kassel (né en 1905) de l'Université de Chicago qui travaille sur le même problème de façon à peu près similaire (Kassel, 1927). L'idée qui guide le travail de ces différents auteurs est qu'il ne suffit pas qu'une molécule soit énergisée pour qu'elle réagisse ; il faut encore que l'excès d'énergie ne soit pas dispersé au hasard sur toutes les liaisons, mais spécifiquement sur la ou les liaisons à rompre. Ces différents travaux conduiront à ce qui est connu comme étant la théorie RRK (Rice-Ramsperger-Kassel) des réactions unimoléculaires, théorie qui sera affinée en 1952 par un étudiant d'Hinshelwood, le chimiste américain (University of North Carolina) d'origine canadienne Rudolph Arthur Marcus

(né en 1923), et deviendra RRKM (Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus). À la suite de ces différentes études et de celles basées sur la mécanique statistique du mathématicien anglais de l'Université de Cambridge Ralph Howard Fowler (1889-1944), ami d'Ernest Rutherford (1871-1937) (Fowler, 1929), les conditions pour que les chocs soient efficaces seront les suivantes : l'état énergétique des deux molécules qui se heurtent, les conditions quantiques qui règlent le transfert d'énergie et l'orientation des deux molécules. Dans les années 1935, Hinshelwood introduira alors un facteur de probabilité dans le coefficient de vitesse : le « facteur stérique ».

## La théorie de l'état de transition [4]

### Les préludes

La théorie de l'état de transition (dite également du complexe activé), développée dans les années 1930, se place au départ dans le même cadre conceptuel que la théorie des collisions mais entre dans le détail des interactions entre les espèces réagissant pour décrire la formation d'un composé intermédiaire d'énergie élevée ou « complexe activé », lequel se décomposerait pour donner les produits de réaction. Les différentes étapes réactionnelles mises en jeu dans la théorie des collisions, en particulier la formation de molécules activées dans un état d'énergie critique, constituent l'un des préludes à la théorie de l'état de transition.

Cette hypothèse d'un « état intermédiaire » avait déjà été formulée en 1911 par des chimistes néerlandais de l'Université d'Amsterdam, Philip Kohnstamm (1875-1951) et Frans Eppo Cornelius Scheffer (1882-1958), lors de leur approche thermodynamique de la vitesse de réaction. Ils arrivent à une expression de la constante de vitesse où apparaissent pour la première fois une entropie et une enthalpie liées à la formation de l'état activé intermédiaire.

Une autre contribution importante est celle apportée entre 1910 et 1915 par un étudiant de Jean Perrin à la Sorbonne, René Marcelin (1885-1914), « génie de la cinétique chimique mort prématurément » [5]. Dans une note présentée en 1913 à l'Académie des sciences, Marcelin établit, à partir de considérations de mécanique statistique reposant sur la loi de distribution de Boltzmann-Gibbs, une « *expression des vitesses de transformation des systèmes chimiques en fonction des affinités.* » Pour lui, « *la variation d'énergie utilisable divisée par la quantité de substance retranchée mesure au signe près l'affinité de la substance pour la phase donnée.* » Dans une deuxième note de la même année, il précise que pour se transformer, les « *molécules actives* » doivent se trouver dans un état exceptionnel (« *état critique* ») différent de l'état moyen. Marcelin développe alors une théorie de l'activation dans laquelle l'état d'un système moléculaire en réaction constitué de N particules est décrit par le déplacement d'un point dans un espace des phases à 2N dimensions où les coordonnées sont les distances intermoléculaires et les quantités de mouvement (Marcelin, 1914, 1915), ce qui peut être considéré comme un prélude à la « *surface d'énergie potentielle* ».

En 1915, un physicien anglais de l'Université de Liverpool, James Rice (1874-1936), le premier à reconnaître l'importance de la théorie quantique en chimie, donnera une formulation plus précise que celle de Marcelin des conditions de l'état critique (ou activé) d'une réaction chimique à partir d'un traitement reposant sur la mécanique statistique. La vitesse de la réaction est alors proportionnelle à la concentration en complexe activé.

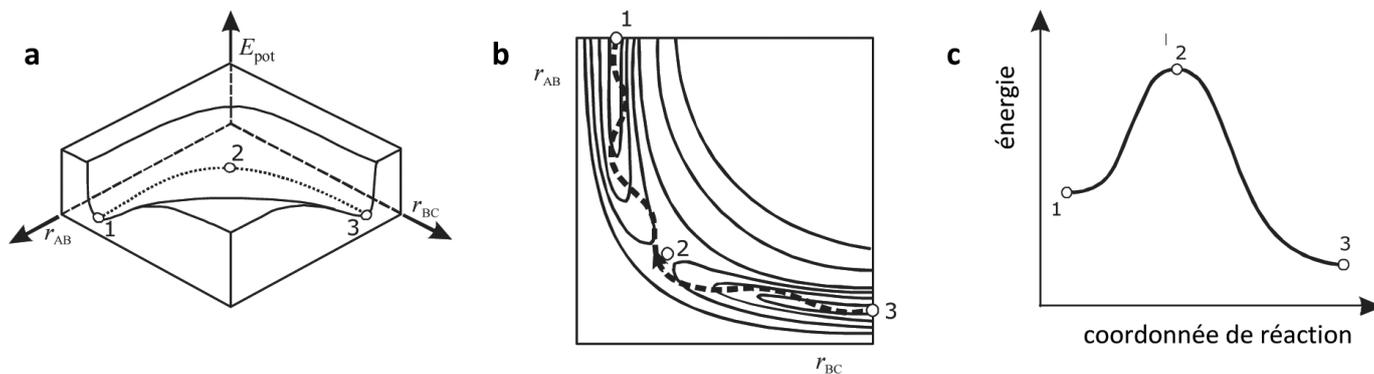
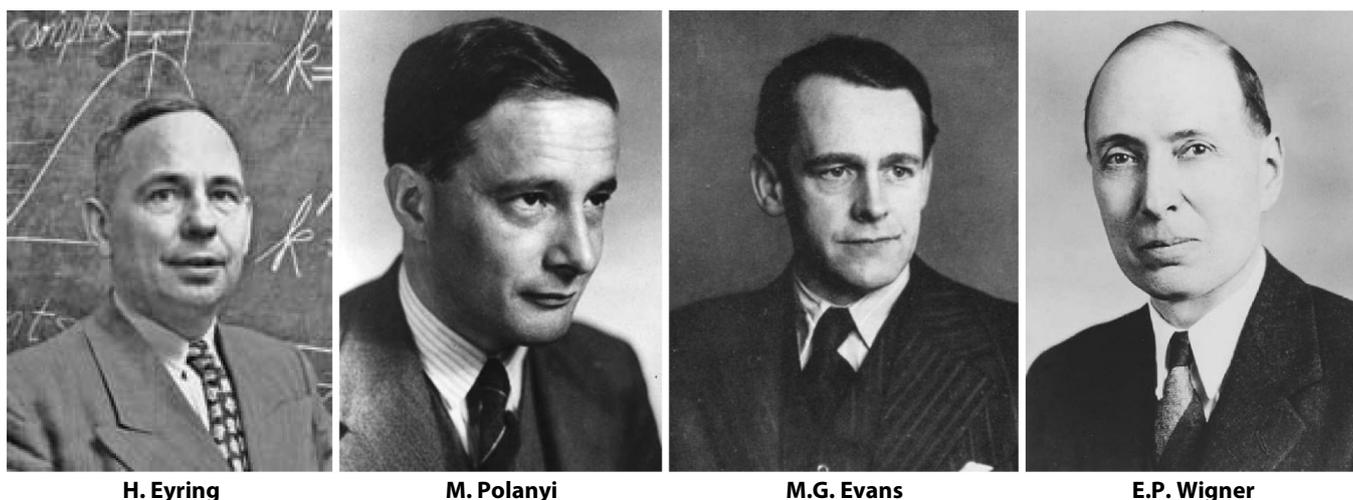


Figure 2 - a) Énergie potentielle pour une réaction colinéaire  $A + BC \rightarrow AB + C$  (où les trois atomes sont arrangés dans une configuration linéaire) en fonction des distances  $r_{AB}$  entre les atomes A et B et  $r_{BC}$  entre B et C. b) La même surface d'énergie potentielle projetée sur le plan  $r_{AB} - r_{BC}$ . Le chemin de réaction est visualisé par la ligne en pointillés gras. La flèche signale le passage du système des réactifs aux produits. c) La variation d'énergie potentielle le long du chemin de réaction (d'après [6]).



H. Eyring

M. Polanyi

M.G. Evans

E.P. Wigner

Figure 3 - Les acteurs du développement de la TST : Henry Eyring, Michael Polanyi, Meredith Gwynne Evans et Eugene Paul Wigner.

### La théorie de l'état de transition

Le développement de cette théorie résulte d'une rencontre entre Michael Polanyi (1891-1976) et Henry Eyring (1901-1981). Le premier, professeur de chimie à l'Institut Wilhelm Kaiser de Berlin, travaille sur les interactions moléculaires en appliquant un nouvel outil reposant sur la mécanique quantique offert par la théorie de Fritz Wolfgang London (1900-1954) (Polanyi et London, 1930). Le second est un physico-chimiste américain né au Mexique, originaire de l'Université de Berkeley où il côtoie un autre étudiant préparant sa thèse, O.K. Rice. Ses recherches portent sur le domaine de la cinétique des processus physiques. Eyring effectue un séjour d'un an (1929-1930) dans le laboratoire de Polanyi. Ils commencent à travailler sur l'application de la mécanique quantique au calcul de l'énergie d'activation, en particulier à la détermination des surfaces d'énergie potentielle pour des réactions simples en phase gazeuse. Dans leur travail commun publié en 1931, ils utilisent une méthode semi-empirique reposant sur des principes de mécanique quantique mais utilisant des données expérimentales (fréquences de vibration et énergies de dissociation) pour construire un diagramme tridimensionnel d'énergie potentielle relatif à la réaction  $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$ . Ils établissent ainsi une surface d'énergie potentielle en fonction des distances H-H les plus courtes dans le complexe linéaire  $H...H...H$  (figure 2). À la même époque, H. Pelzer et Eugene Paul Wigner (1902-1995), physicien-mathématicien hongrois, travaillent également sur le sujet dans le laboratoire de Polanyi à Berlin. Ils publient en 1932 une étude sur l'équilibre

de la réaction entre l'ortho- et le para-hydrogène basée sur la nouvelle méthode des surfaces d'énergie potentielle. L'originalité de ce travail est qu'ils focalisent l'attention sur le passage par un col de cette surface. Ils réalisent que le déplacement du système vers le col contrôle la vitesse de réaction et obtiennent alors une expression de la vitesse. En 1931, sur l'invitation de Hugh Stott Taylor (1890-1972), Eyring devient professeur de chimie à Princeton, où il sera rejoint par Wigner, et à la même époque, Polanyi se déplace de Berlin à Manchester. Un autre acteur ayant pris part au développement de la théorie de l'état de transition (TST), Meredith Gwynne Evans (1904-1952), chimiste de l'Université de Manchester, va effectuer un séjour d'une année (1933-1934) dans le laboratoire de Taylor à Princeton, où il rencontrera Eyring, puis rejoindra Manchester pour démarrer une collaboration avec Polanyi. C'est en 1935 que seront publiés en Angleterre (Evans et Polanyi, 1935) et aux États Unis (Eyring, 1935) les deux articles fondateurs de la TST (figure 3). On peut résumer les hypothèses et approximations sur lesquelles repose cette théorie de la façon suivante :

- la réaction est décrite comme un déplacement unidimensionnel caractérisé par une grandeur appelée coordonnée de réaction, sur la section de la surface d'énergie potentielle minimum ;
- la vitesse de la réaction est étudiée à travers la formation du complexe activé qui se situe sur le col d'une surface d'énergie potentielle. En ce point, les interactions entre orbitales font que des liaisons se rompent et d'autres se forment pour

conduire à la formation d'un groupe d'atomes : le complexe activé ;

- le complexe activé donnant naissance aux produits de réaction est considéré en quasi-équilibre avec les réactifs de façon à pouvoir calculer leurs concentrations en appliquant les lois de l'équilibre ;

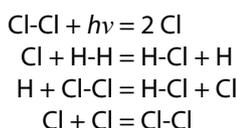
- le complexe activé peut se convertir en produits en suivant les théories de la cinétique pour calculer la vitesse de cette transformation.

## Les réactions en chaînes droites

L'idée des réactions en chaînes va émerger de l'étude des réactions en phase gazeuse entre le dihydrogène et le dichlore ou le dibrome. Le chimiste allemand Robert Bunsen (1811-1899) et son étudiant anglais Henry Roscoe (1833-1915) ont les premiers constaté en 1855 qu'une exposition à la lumière favorise la synthèse du chlorure d'hydrogène à partir de ces constituants gazeux. En 1905, Albert Einstein émet l'hypothèse qu'une radiation lumineuse se comporte dans certaines conditions comme un ensemble de particules, dénommées plus tard les photons ; photons auxquels sera attribué une énergie  $h\nu$ , où  $h$  est la constante de Planck et  $\nu$  la fréquence de la radiation lumineuse. Les études photochimiques vont alors pouvoir se développer.

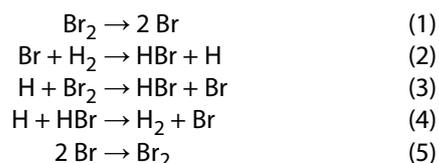
En 1913, le chimiste allemand Max Bodenstein (1871-1942), professeur de chimie physique à l'Université d'Hanovre, constate après avoir fréquenté les laboratoires d'Ostwald à Leipzig puis de Nernst à Berlin, que lors de la réaction entre le chlore et l'hydrogène, un seul photon peut participer à la transformation de millions de molécules d'hydrogène et de chlore en chlorure d'hydrogène. Il interprète ce résultat en faisant une distinction claire entre les processus photochimiques primaire et secondaire. Lors du processus primaire, un photon interagit avec une molécule pour former une espèce active ; par contre, au cours du processus secondaire, c'est l'espèce active qui va participer à la propagation de la transformation. Apparaît donc pour la première fois, même si l'expression n'est pas encore utilisée<sup>(1)</sup>, l'idée de réactions en chaînes. Bodenstein considère dans sa publication que le processus primaire est un processus d'ionisation de la molécule de chlore conduisant à l'espèce active  $\text{Cl}_2^+$ . Mais réalisant que l'énergie est insuffisante pour former un ion, il proposera en 1916 la formation d'une molécule excitée  $\text{Cl}_2^*$ .

En 1918, Walter Nernst (1864-1941) de l'Institut de Chimie Physique de Berlin, qui étudie alors la photochimie, propose un mécanisme de réaction faisant intervenir des atomes libres pour interpréter la réaction photo-induite entre le chlore et l'hydrogène :



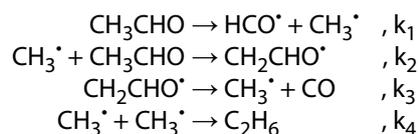
Mais tel qu'il est formulé, ce mécanisme ne permet pas d'expliquer de façon satisfaisante le comportement cinétique du système ; il devra être complété. Une étude méticuleuse de l'effet de l'intensité de la lumière sur cette réaction sera menée en 1924 par un chimiste d'Oxford qui s'intéresse à la réaction depuis 1905, David Leonard Chapman (1869-1958), le premier à avoir formulé en 1913 l'hypothèse de l'état stationnaire. Les résultats obtenus le conduiront à développer en 1926 une technique de mesure de la durée de vie moyenne des intermédiaires de réaction.

Une autre réaction, celle entre l'hydrogène et le brome, sera d'abord étudiée par voie thermique. En 1919, Christiansen et Karl F. Herzfeld (1892-1878) à Copenhague, et en 1920 Polanyi à Berlin, vont proposer une loi de vitesse et le mécanisme de réaction suivant :



La réaction (1), au cours de laquelle les intermédiaires de réaction sont formés, est l'étape d'initiation. Les réactions (2) et (3), où les espèces intermédiaires se comportent comme des réactifs et sont régénérées, correspondent à l'étape de propagation. La réaction (4), qui est l'inverse de la réaction (2), est responsable du ralentissement (ou inhibition) de la réaction par le bromure d'hydrogène. Enfin la réaction (5), durant laquelle les intermédiaires réactionnels se recombinaient pour donner des espèces stables, correspond à l'étape de terminaison. Cette réaction sera également étudiée par voie photochimique (Bodenstein et Lutkemeyer, 1924 ; Briers et Chapman, 1928) et les auteurs proposeront un mécanisme de réaction similaire, mécanisme qui sera également adopté pour la synthèse du chlorure d'hydrogène.

En 1926, Taylor, qui a passé les années 1913-1914 dans le laboratoire de Bodenstein à Hanovre, suggère lors de ses études sur les réactions photo-induites à Princeton que les réactions en chaînes font intervenir aussi bien des atomes que des radicaux libres. L'existence de tels radicaux libres organiques sera mise en évidence à partir de 1929 par la technique des miroirs métalliques mise au point par Friedrich Adolf Paneth (1887-1958) à Berlin (Paneth et Hofeditz, 1929) et développée et étendue à l'Université John Hopkins de Baltimore par Francis Owen Rice (1890-1989). Par exemple, le radical méthyle réagit sur le plomb métallique pour former du plomb tétraméthyle :  $\text{Pb} + \text{CH}_3^* \rightarrow \text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ . En 1934, Rice et Herzfeld, qui est alors également à l'Université John Hopkins, proposent des mécanismes faisant intervenir des radicaux libres pour interpréter des réactions de pyrolyse de molécules organiques. Le mécanisme de décomposition de l'acétaldéhyde serait alors le suivant :



Remarquons que le devenir du radical  $\text{HCO}^*$  n'est pas mentionné.

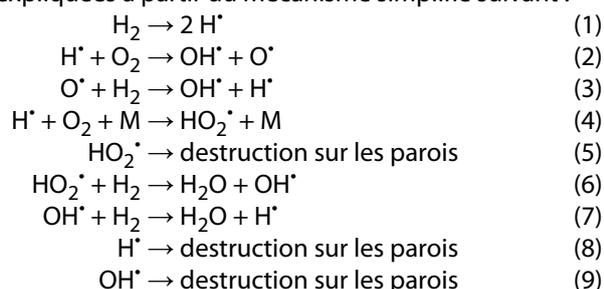
À ces réactions dites en chaînes droites vont s'ajouter des réactions en chaînes branchées. La réaction prototype de cette catégorie est celle entre l'hydrogène et l'oxygène. C'est dans un article publié en 1923 par Christiansen et Hendrick Arthur Kramers (1894-1952), physicien hollandais effectuant des recherches dans le laboratoire de Niels Bohr à Copenhague, qu'apparaît pour la première fois l'idée de cette catégorie de réactions en chaînes. Le mécanisme de réaction peut conduire à une étape de propagation où un intermédiaire de réaction peut en produire plusieurs autres. Par exemple, un atome libre H peut former un atome libre d'oxygène et un radical  $\text{OH}^*$  :  $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{OH}^*$ . Il en résulte une augmentation rapide du nombre d'intermédiaires réactionnels et une explosion peut se produire. Notons qu'en 1924, Christiansen introduira l'idée de l'action inhibitrice d'une faible quantité d'espèces peu actives présentes dans le système réactionnel sur les réactions

d'oxydation en phase liquide, espèces qui favorisent la terminaison des réactions en chaîne (Christiansen, 1924). Hans L.J. Bäckström (1896-1977), chimiste suédois ayant été l'élève de Taylor à Princeton puis d'Arrhenius à Stockholm, prouva en 1927 la validité de cette hypothèse et utilisera cette méthode pour établir le mécanisme de réactions en chaînes de diverses réactions.

En étudiant la réaction entre le phosphore et l'oxygène, le physicien et chimiste russe Nikolai Nikolaevich Semenov (1896-1967) du laboratoire de l'Institut physico-technique de Léninegrad, est le premier à mettre en évidence l'existence de réactions en chaînes branchées (Semenov, 1927). Il montre qu'il existe une pression critique au-dessus de laquelle se produit une explosion et en dessous de laquelle il existe une réaction stable. À faible pression, la vitesse de disparition des intermédiaires réactionnels, à la suite de leur contact avec les parois du récipient, est suffisamment grande pour contrebalancer l'apparition des branchements de chaînes ; à pression élevée, il devient difficile aux réactifs intermédiaires d'atteindre les parois et une explosion se produit.

Le mécanisme complexe de la synthèse de l'eau sera étudié à partir de 1928 par Hinshelwood. Il convient de noter que Hinshelwood et Bodenstein ont respectivement effectué un court séjour dans le laboratoire de l'autre. En se référant aux travaux de Semenov, Hinshelwood et ses collaborateurs (H.W. Thompson, C.H. Gibson et G.H. Grant) étudient l'influence de la nature des parois du récipient, de la présence d'entités gazeuses étrangères au système réactionnel, de la température et de la pression sur la vitesse de réaction. Ils montrent que l'explosion peut se produire entre deux limites de pression, une pression limite inférieure  $P_1$  (figure 4) comme Semenov et une limite supérieure  $P_2$  au-dessus de laquelle la vitesse de réaction est également lente. Une troisième limite de pression  $P_3$  au-delà de laquelle la réaction redevient explosive sera mise en évidence en 1946 par A.H. Wilbourn, D. Phil et C.N. Hinshelwood (figure 4).

Le mécanisme détaillé de la réaction entre  $H_2$  et  $O_2$  étant très complexe, car faisant intervenir un très grand nombre de réactions élémentaires, les grandes caractéristiques de la réaction seront expliquées à partir du mécanisme simplifié suivant :



L'initiation de la chaîne se fait par la réaction (1) et la réaction se ramifie ensuite par les étapes (2) et (3). On a une ramification linéaire (un atome d'hydrogène produit deux radicaux  $OH^\bullet$  et un autre atome d'hydrogène). Ce processus donne ainsi lieu à une telle multiplication des actes élémentaires que ceux-ci sont responsables de l'allure explosive prise par la réaction entre les pressions  $P_1$  et  $P_2$  (figure 4). Au voisinage de la seconde limite d'explosion, il y a rupture de la chaîne par les réactions (4) et (5). L'existence de la première et de la seconde limite d'explosion s'explique donc par le fait que la rupture de chaîne peut se faire, soit sur les parois du réacteur, soit dans la phase gazeuse. Le processus de rupture de chaîne sur les parois est alors dominant : les réactions (8) et (9) sont donc importantes à ce moment tandis que les réactions (4) à (6) sont

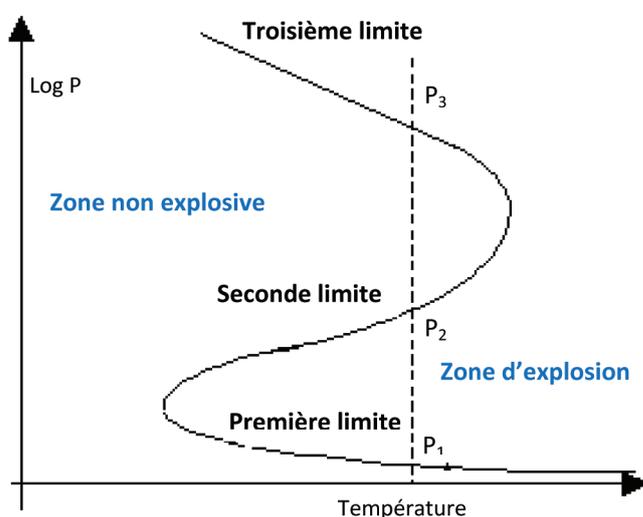


Figure 4 - Mise en évidence des différentes zones de vitesse lors de la synthèse de l'eau.

négligeables ; les réactions de rupture sont plus nombreuses que les réactions de propagation et la réaction ne peut être explosive.

Semenov, comme Hinshelwood et d'autres, a aussi étudié la cinétique de la synthèse de l'eau. On sait que ce sont ces travaux qui le lièrent avec l'équipe d'Hinshelwood. Semenov a abondamment exploité cette idée de ramification des chaînes réactionnelles. Il consacre plusieurs années (1931-1934) à l'étude extrêmement importante de l'oxydation et de la combustion des hydrocarbures et propose une nouvelle théorie complexe de « ramification dégénérée » selon laquelle chaque chaîne droite donne naissance à un hydroperoxyde, isolable mais instable, qui se décompose en donnant deux radicaux libres initiateurs de deux nouvelles chaînes. Tous ces travaux ont été rassemblés dans son célèbre ouvrage *Chemical Kinetics and Chain Reactions*, publié en 1935 (Oxford Clarendon Press). De son côté, Hinshelwood effectua une série de travaux en rapport avec la cinétique des réactions en solution. Ces recherches ont montré l'existence de relations entre les caractéristiques cinétiques et la structure moléculaire des réactifs. Il est en quelque sorte un précurseur dans l'étude des effets de substituants sur les sites réactionnels de composés aromatiques. Enfin, Hinshelwood et Semenov ont tenté tous les deux d'appliquer leur savoir chimique à la résolution de problèmes fondamentaux de la biologie : Hinshelwood à l'étude de la multiplication des bactéries et du développement cellulaire (Hinshelwood, 1946), Semenov à la recherche des relations qui pourraient exister entre la chimie des radicaux libres et le développement des cancers. Ils recevront conjointement le prix Nobel de chimie en 1956.

### L'évolution des idées sur la catalyse

Les travaux d'Ostwald sur la catalyse seront suivis de plusieurs autres qui seront également distingués par un prix Nobel de chimie. Paul Sabatier (1854-1941), ancien élève de Moureu, professeur de chimie à l'Université de Toulouse, partagera celui de 1912 avec Victor Grignard (1871-1935), alors professeur à l'Institut Chimique de Nancy, pour leurs travaux ayant fait progresser la chimie organique. La contribution de Sabatier concerne « La méthode d'hydrogénation de composés organiques en présence de métaux finement divisés » [7]. S'inspirant des travaux de deux chimistes de l'École Supérieure de Pharmacie de Paris, Henri Moissan (1852-1907, prix Nobel

de chimie en 1906) et Charles Moureu (1863-1929) (1896, action de l'acétylène sur le nickel, le cobalt et le fer réduits), Sabatier, en collaboration étroite avec son collègue de l'Université catholique de Toulouse, Jean-Baptiste Senderens (1856-1937), continue l'étude de ce type de réactions en utilisant l'éthylène comme hydrocarbure insaturé. En 1897, ils publient les premiers résultats de leurs travaux relatifs à l'« action de l'éthylène sur du nickel obtenu en réduisant l'oxyde par l'hydrogène. » Ils constatent que l'éthylène est totalement décomposé en méthane et carbone, et que cela s'accompagne de l'existence d'une réaction secondaire conduisant à la formation d'hydrogène libre, alors qu'aucun « phénomène semblable n'intervient avec le cuivre, le cobalt, le fer récemment réduits par l'hydrogène, non plus qu'avec la mousse de platine et le palladium. » Cela les conduit à remettre en cause l'interprétation de l'action catalytique reposant sur l'absorption donnée par Moissan et Moureu : « L'année dernière, MM. Moissan et Moureu ont observé une réaction analogue fournie par l'acétylène sur les divers métaux réduits : fer, nickel, cobalt, et aussi sur la mousse de platine, et ils ont attribué la cause à une action purement physique, due à l'absorption du gaz par le métal poreux : la chaleur qui en résulte suffit pour déterminer l'incandescence de la masse et décomposer le gaz endothermique. Cette explication ne peut être admise pour le cas actuel, puisque le nickel est seul actif, qu'il l'est encore quand il a été chauffé au rouge... »

L'hypothèse émise par Sabatier et Senderens est que : « l'on doit rechercher la cause dans la formation entre le nickel et l'éthylène d'une combinaison instable, se dédoublant en carbone, métal et nickel, capable de réitérer une formation identique. » Comme Ostwald, c'est donc à une théorie de la catalyse par des réactions intermédiaires conduisant à la formation de composés temporaires qu'il est fait référence. C'est ce que Sabatier confirmera en 1912 dans son discours Nobel et en 1913 dans son ouvrage consacré à la catalyse en chimie organique ([7], cité par [8-9]) : « La catalyse nous semble donc résulter de phénomènes purement chimiques accomplis grâce à l'action du catalyseur, qui donne avec l'un des éléments du système primitif une combinaison temporaire instable dont la destruction ou la réaction rapide sur les autres éléments déterminent la transformation du système, le catalyseur étant régénéré semblable à lui-même. » Dans son discours Nobel, la capacité à hydrogéner le benzène est attribuée à la formation d'un hydruure  $NiH_2$  :



Sabatier s'interroge également, comme Ostwald, sur la longévité de cette théorie : « En ce qui me concerne, cette explication par des combinaisons temporaires instables a été le phare directeur de tous mes travaux sur la catalyse : sa lueur s'éteindra peut-être dans l'avenir, parce que des clartés encore insoupçonnées se lèveront plus puissantes dans le champ mieux défriché de nos connaissances chimiques. Actuellement telle qu'elle est, malgré ses imperfections et ses lacunes, la théorie nous paraît bonne parce qu'elle est féconde et permet de prévoir utilement des réactions. »

Les clartés espérées par Sabatier pour interpréter le mécanisme de la catalyse, plus particulièrement dans le cas des systèmes hétérogènes, vont venir des travaux relatifs aux phénomènes se produisant à la surface des catalyseurs. Irving Langmuir (1881-1957), chimiste et physicien américain dont la thèse, passée à Göttingen sous la direction de W. Nernst, concernait la dissociation de la vapeur d'eau et du dioxyde

de carbone au contact de fils de platine, introduit en 1918 la notion d'adsorption chimique ou chimisorption. Ces travaux sur la chimie des surfaces lui vaudront le prix Nobel en 1932. Taylor distingue de son côté l'adsorption chimique sur des centres actifs dus à la présence d'atomes superficiels coordinalement insaturés, et dont l'énergie mise en jeu est voisine de celle d'une liaison chimique, de l'adsorption physique due à la surface totale et d'énergie beaucoup plus faible (Taylor et Burns, 1921). Il se forme ainsi une vraie liaison chimique entre la surface du catalyseur et le réactif ; la molécule chimisorbée devient plus réactive et peut alors subir la transformation chimique (Langmuir, 1922), en donnant parfois des composés intermédiaires. Ces travaux et les nombreuses recherches effectuées entre 1922 et 1928 par Hinshelwood (prix Nobel de chimie 1957 pour ses travaux sur la catalyse) et ses collaborateurs sur la catalyse hétérogène, conduiront au mécanisme interprétatif de la catalyse hétérogène dit de type Langmuir-Hinshelwood. Dans ce type de mécanisme, la réaction se fait entre espèces adsorbées à la surface du catalyseur. Cela signifie donc que les espèces nécessaires à une réaction sont présentes à la surface du catalyseur. Cela ne veut pas dire que toutes les espèces mises en jeu dans la réaction doivent être présentes. Dans le cas de réactions mettant en jeu plusieurs espèces et plusieurs étapes, le substrat peut bouger à la surface du catalyseur et les réactifs aussi. Un autre mécanisme sera proposé en 1938 par Eric Keighley Rideal (1890-1974), professeur de chimie à Cambridge ayant eu l'occasion de travailler avec Taylor, et son étudiant de thèse Daniel Douglas Eley (1911-2015), qui avait déjà obtenu une première thèse en 1937 sous la direction de Polanyi, dans lequel la réaction se fait entre une espèce adsorbée à la surface du catalyseur et une espèce non adsorbée.

## Des évolutions et leurs contextes

Alors que l'évolution de la cinétique au XIX<sup>e</sup> siècle a reposé sur l'expérimentation, au XX<sup>e</sup> siècle, les moteurs de cette évolution sont les nouvelles théories : mécaniques statistique et quantique. Ces nouvelles théories vont être adoptées par certains chimistes de l'Europe du nord (anglais, allemands, néerlandais) et américains qui, par contraste avec la tradition phénoménologique française, n'hésitent pas à utiliser des hypothèses et modèles abstraits en coopérant avec des physiciens et/ou des mathématiciens.

La théorie des collisions a évolué de la simple considération des collisions entre sphères élastiques ne pouvant réagir que si elles possèdent une énergie dépassant une certaine énergie, dite d'activation, à des modèles basés sur les mécaniques statistique et quantique établissant les conditions pour que les chocs soient efficaces. Cette évolution est le résultat du travail des équipes de recherche d'Oxford (Lindemann-Hinshelwood) et de Berkeley (Rice-Ramsperger-Kassel). Mais malgré son évolution, la théorie des collisions possède un pouvoir explicatif limité aux réactions quasi unimoléculaires ou bimoléculaires en phase gazeuse uniquement.

La théorie de l'état de transition, en s'intéressant au chemin réactionnel suivi par les molécules susceptibles de réagir, va venir compléter la théorie des collisions. Ce sont tout d'abord diverses contributions individuelles reposant sur une approche thermodynamique/mécanique statistique de la vitesse de réaction qui, dans les années 1911-1919, vont conduire à l'idée de l'existence d'un état critique ou activé d'une réaction chimique. Le développement de la théorie

de l'état de transition a été l'œuvre de ce que l'on peut nommer une « école de recherche coopérative délocalisée » entre Berlin (Polanyi, Wigner, Eyring), Princeton (Eyring, Wigner, Taylor) et Manchester (Polanyi, Evans), école utilisant dans les années 1931-1934 une méthode semi-empirique de la mécanique quantique pour l'étude des surfaces d'énergie potentielle, étude débouchant sur le concept de « complexe activé ». À sa naissance, la théorie de l'état de transition a été l'objet de réticences ou de critiques. Elle a été soumise à discussion lors de plusieurs colloques, en septembre 1937 à Manchester<sup>(2)</sup>, puis en 1962 à Londres<sup>(3)</sup> et a mis du temps à devenir populaire chez les chimistes, vraisemblablement car elle reposait sur des techniques de la mécanique quantique et de principes statistiques peu connus des chimistes, mais aussi parce qu'il a fallu attendre les années 1970 pour que la première preuve indirecte de l'existence de l'état de transition soit apportée par John Charles Polanyi (né en 1929), le fils de M. Polanyi, qui obtiendra le prix Nobel de chimie en 1986. Elle fera l'objet d'améliorations théoriques et de techniques de calculs plus sophistiquées qu'à l'époque de ses inventeurs, mais les principes de base resteront essentiellement inchangés.

C'est l'école allemande ayant pris naissance à Berlin (Nernst) et Leipzig (Oswald) qui s'est en premier intéressée aux réactions en chaîne. Ici aussi on peut parler d'école délocalisée entre le laboratoire de Bodenstein à Hanovre, celui de Polanyi à Berlin et celui de Taylor à Princeton. Une deuxième école émerge à Copenhague avec Christiansen et sa collaboration avec Herzfeld de Munich, qui rejoindra F.O. Rice à Baltimore. Ces deux écoles, travaillant de façon indépendante, ont précisé les différentes étapes du mécanisme d'une réaction en chaîne faisant intervenir des atomes ou radicaux libres. Si Christiansen émet en premier l'idée de réactions en chaînes branchées pour la synthèse de l'eau, c'est à la suite de la relation Leningrad (Semenov)-Oxford (Hinshelwood) que les mécanismes de cette réaction en fonction de différents facteurs seront éclaircis.

Durant la première moitié du XX<sup>e</sup> siècle, peu de travaux ont concerné l'interprétation des phénomènes catalytiques, même si ces travaux menés par des équipes individuelles ont conduit à l'attribution de trois prix Nobel (Sabatier, 1912 ; Langmuir, 1932 ; Hinshelwood, 1957). Par contre, la catalyse s'impose dans le domaine industriel, avec par exemple : l'hydrogénation de l'acide oléique en acide stéarique solide ; la synthèse de l'ammoniac à partir de l'azote et de l'hydrogène ; la conversion d'un « gaz de synthèse » (mélange d'oxydes de carbone – monoxyde et dioxyde – et d'hydrogène) en méthanol ; le procédé Fischer-Tropsch permettant d'obtenir des alcanes, alcènes et alcools à partir de monoxyde de carbone et d'hydrogène ; le procédé d'oxydation catalytique du dioxyde de soufre en trioxyde de soufre pour la synthèse à grande échelle de l'acide sulfurique ; le cracking catalytique à froid du gazole en vue de la production des

essences ; la méthode de synthèse de l'oxyde d'éthylène directement à partir d'éthylène et de dioxygène ; le procédé Ziegler-Natta pour la synthèse du polyéthylène, du polypropylène et du polybutadiène. Si elle a du mal à s'imposer comme domaine propre de l'activité scientifique, c'est qu'elle repose essentiellement sur le paradoxe qui lui est constitutif : elle met en œuvre de nombreux phénomènes qui touchent à la physique et à la chimie dans de multiples secteurs. Elle ne constituera un véritable sujet de recherche que dans les années 1950-1960, le développement des techniques d'investigation (calorimétrie, spectroscopie, chromatographie, cristallographie par rayons X, etc.) permettant alors de suivre et d'analyser finement les étapes intermédiaires des réactions. Elle sera récompensée par divers prix Nobel : 2001 (William S. Knowles, Ryoji Nöbori et K. Barry Sharpless) ; 2005 (Yves Chauvin, Robert H. Grubbs et Richard R. Schrock) et 2007 (Gerhard Ertl pour, comme Langmuir, ses travaux sur la chimie des surfaces).

## Notes et références

La liste complète des références relatives aux auteurs cités est disponible auprès de l'auteur. Seules sont données ici les références d'ouvrages et de publications à caractère historique ayant été consultés pour la rédaction de l'article et les adresses électroniques des sites où les publications ou biographies sont accessibles en ligne (par ex. : Gallica pour <http://gallica.bnf.fr/default.htm>).

[1] Laidler [2] signale que le terme est apparu pour la première fois en 1921, sous la forme « Koederreaktion » (en danois) dans la thèse de J.A. Christiansen (1888-1969), *Reaktionkinetiske studier*, Copenhague.

[2] Reaction kinetics, *Transactions of the Faraday Society*, **1938**, 34.

[3] The transition state, The Chemical Society, London, *Special Publication – Chemical Society*, **1962**, 16.

[1] Dumon A., La naissance des concepts de la cinétique chimique au XIX<sup>e</sup> siècle, *L'Act. Chim.*, **2019**, 436, p. 41.

[2] Laidler K.J., *The World of Physical Chemistry*, Oxford University Press, **1993**.

[3] Hinshelwood C.N., *The Kinetics of Chemical Change in Gaseous Systems*, 2<sup>nd</sup> ed., Clarendon Press, **1929** (Internet Archive).

[4] Laidler K.J., King M.C., The development of transition state theory, *J. Phys. Chem.*, **1983**, 87, p. 2657.

[5] Laidler K.J., René Marcelin (1885-1914), a short-lived genius of chemical kinetics, *J. Chem. Educ.*, **1985**, 62, p. 1012.

[6] Keszei E., Michael Polanyi's pioneering contribution to the most successful theory in chemical kinetics, *Polanyiana*, **2003**, 1-2, p. 63.

[7] Sabatier P., The method of direct hydrogenation by catalysis, *Nobel Lecture*, déc. **1912**.

[8] Sabatier P., *La catalyse en chimie organique*, Librairie Polytechnique, Paris, **1913** (édition de 1920 sur Gallica).

[9] Batis H., Chastrette M., La catalyse : de Berzelius au *Traité* de Grignard, *L'Act. Chim.*, **2004**, 276, p. 52.

**Alain DUMON**,  
professeur émérite, ESPE d'Aquitaine.

\*alain.dumon@neuf.fr

