



Développement des idées sur la catalyse au début du XIX^e siècle

Chiraz Ben Kilani*, doctorante, Habib Batis**, professeur et Maurice Chastrette***, professeur

Summary Development of the ideas concerning catalysis at the beginning of the XIXth century

After the discovery, at the beginning of the XIXth century, of several types of catalytic reactions, Berzelius (1835) was able to recognize the common features in these phenomena and to propose an explanation based on an electrical « catalytic force », as well as the name of catalysis.

This paper shows that Thenard, having himself studied several catalytic reactions, had previously recognized the generality of the phenomenon. He discussed, without accepting it, the hypothesis of an electrical force, which could have been excluded based on the work of Faraday (1833).

Besides the prevailing explanation based on an electrical force, other explanations were proposed. The transfer of motion from a ferment to compounds in reaction was accepted for fermentation and the importance of intermediate compounds was recognized for the synthesis of sulfuric acid in lead chambers.

Mots-clés

Catalyse, histoire, Thenard, Berzelius.

Key-words

Catalysis, history, Thenard, Berzelius.

La catalyse joue un rôle capital dans la fabrication de la plupart des produits chimiques en usage dans notre société. Elle figure, à juste titre, avec la cinétique chimique dans les programmes d'enseignement dès le niveau secondaire, non sans poser aux élèves quelques problèmes de compréhension, qui semblent parfois correspondre à des difficultés rencontrées dans l'histoire de la chimie.

L'examen de l'évolution historique des idées sur la catalyse montre que la théorie actuellement acceptée a mis plus d'un siècle à s'imposer, après les premières expériences. En effet, si certains phénomènes catalytiques comme la fermentation étaient connus depuis des siècles, les aspects proprement chimiques se sont développés seulement à partir du début du XIX^e siècle. Alors que les exemples de réactions catalysées se multipliaient, l'établissement d'une théorie se heurtait à l'ignorance des causes et des modalités des réactions chimiques.

On attribue généralement à Berzelius le mérite d'avoir formalisé, en 1835, les résultats d'expériences éparses, d'avoir reconnu le phénomène et d'avoir proposé le nom de catalyse. Nous nous proposons dans cet article, après avoir rappelé brièvement les faits expérimentaux connus à l'époque et les vues exprimées par Berzelius, de montrer les apports importants mais trop oubliés de Thenard et de Faraday dans le développement des premières idées sur la catalyse.

Les expériences premières

La fin du XVIII^e et le début du XIX^e siècle sont marqués par une accumulation importante de faits expérimentaux relatifs à la modification de diverses réactions chimiques par la présence de faibles quantités de substances étrangères (ni réactif, ni produit). Le *tableau 1* présente quelques-unes des plus importantes expériences connues impliquant une catalyse.

Ces expériences réalisées dans diverses branches de la science semblaient n'avoir en commun que le caractère incompréhensible de leurs résultats, qui ne pouvaient pas être interprétés dans le cadre alors familier de la théorie de l'affinité chimique. Souvent, dans des réactions de décomposition par exemple, la catalyse était due à l'activité de solides préalablement chauffés et pouvait être attribuée à l'action de la chaleur. Cependant, cette explication ne pouvait plus suffire après que Thenard, Davy et Döbereiner aient montré que même des solides qui ne sont pas préalablement chauffés interviennent par leur présence.

Presque toujours, les résultats de ces expériences sont présentés seulement qualitativement et ne peuvent être considérés comme des exemples de participation d'une substance dans un rapport non stœchiométrique. Les travaux de Clément et Désormes (1806), où interviennent des relations quantitatives entre « l'acide sulfureux » (SO₂), l'oxygène et les oxydes d'azote, sont l'exception.

* Laboratoire de recherche éducation, didactique et psychologie, Institut Supérieur de l'Éducation et de la Formation Continue, 43, rue de la Liberté, 2019 Le Bardo, Tunisie.

** Laboratoire d'études de solides catalyseurs, Faculté des Sciences de Tunis, Département de chimie, 1060 Tunis, Tunisie.

*** Laboratoire interdisciplinaire de recherche en didactique et histoire des sciences et de la technologie, Université Claude Bernard, Lyon I, 43, bd du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne. E-mail : maurice.chastrette@wanadoo.fr



Tableau I - Quelques réactions catalysées étudiées de 1806 à 1835 (d'après [1]).

Année	Expérience	Catalyseur	Auteurs
1806	Préparation de l'acide sulfurique	NOx	Clément et Désormes
1812	Oxydation de H ₂	Charbon	Vogel
1814	Hydrolyse de l'amidon en glucose	Acides	Kirchhoff
1817	Oxydation des gaz de mine	Pt préchauffé	Davy H.
1818	Synthèse et décomposition de H ₂ O ₂	Métaux, oxydes...	Thenard
1819	Décomposition de H ₂ O ₂	Métaux, fibrine...	Thenard
1820	Oxydation des gaz de mine	Pt divisé	Davy E.
1820	Décomposition du chlorate de potassium	Oxyde de manganèse	Döbereiner
1823	Oxydation de l'éthanol en acide acétique	Pt	Döbereiner
1823	Synthèse de l'eau	Pt	Döbereiner
1823	Décomposition de NH ₃	Pt, Cu, Au, Ag	Dulong et Thenard
1824	Effet de C ₂ H ₄ sur la réaction H ₂ + O ₂	Pt	Henry
1824	Oxydation de H ₂ /CO/CH ₄	Pt	Henry
1825	Fermentation		Colin
1825	Combustion	Pt	Fusinieri
1831	Oxydation de SO ₂ en SO ₃	Pt	Phillips
1831	Empoisonnement du Pt par H ₂ S	Pt	Schweiger
1834	Oxydation de H ₂	Pt	Faraday
1834	Formation de l'éther	H ₂ SO ₄	Mitscherlich

La synthèse de Berzelius en 1835

Dans la partie consacrée à la chimie végétale de son rapport annuel du 31 mars 1835, Berzelius formule, en suédois, ses réflexions sur la catalyse sous le titre : « *Sur une force jusqu'ici peu remarquée qui est probablement active dans la formation des composés organiques* » [2]. Il reprend ses réflexions dans un article paru en 1836 dans les *Annales de Chimie* sous le titre « *Quelques Idées sur une nouvelle Force agissant dans les Combinaisons des corps Organiques* » [3], et c'est sur cet article en français que nous nous appuyons de préférence. Berzelius commence par une revue des expériences déjà connues et cite, parmi tous les travaux figurant dans le *tableau I*, seulement ceux de Kirchhoff, Thenard, Davy, Döbereiner et Mitscherlich. Kirchhoff avait observé que, dans la réaction d'hydrolyse de l'amidon en présence d'acide sulfurique, ce dernier intervient en quantité non stœchiométrique et est retrouvé intégralement dans

le liquide sucré [4]. L'action de l'acide était comparée à celle de la chaleur qui, souvent, permet à une réaction de se dérouler.

Thenard (1813) [5], Davy (1817) [6] et Döbereiner (1823) [7] ont montré que des combinaisons entre gaz sont favorisées par des métaux ou d'autres corps solides, même quand ils ne sont pas préalablement chauffés. Une telle action ne peut plus être mise sur le compte de la chaleur mais pourrait être comparée à celle de l'acide sulfurique. Mitscherlich a regroupé sous le nom d'actions de contact ses observations sur la déshydratation de l'alcool en présence d'acide sulfurique et sur d'autres réactions de combinaison ou de décomposition [8].

Les travaux de Clément et Désormes [9] sur la synthèse de l'acide sulfurique dans les chambres de plomb ne figurent pas dans le rapport de Berzelius. Alors qu'en 1831 Berzelius avait signalé la saccharification de l'amidon par les acides et par le malt découverte par Kirchhoff, sans associer les deux faits, il rapproche en 1835 des phénomènes



HISTOIRE DE LA CHIMIE

a priori bien plus disparates et conclut son analyse en mettant en évidence une propriété commune à toute une série de corps [10] : « Il est donc prouvé que plusieurs corps simples et composés, solubles et insolubles, ont la propriété d'exercer sur d'autres corps une action très différente de l'affinité chimique ».

Comment expliquer cette action insolite ? Berzelius, en accord avec la pensée de son époque, invoque une force nouvelle et lui donne le nom de force catalytique. Dans son rapport de 1835, Berzelius dit : « La force catalytique paraît consister en ceci que les corps, par leur seule présence et non par leurs affinités, peuvent éveiller les affinités assoupies à cette température, de sorte qu'en conséquence de celles-ci, dans une combinaison, les éléments se groupent dans telle autre relation qui produise une neutralisation électrochimique plus complète » [10].

Berzelius précise en 1836 : « J'appellerai donc cette force, **force catalytique**. J'appellerai de même **catalyse** la décomposition des corps par cette force, de même qu'on désigne par analyse la décomposition des corps par l'affinité chimique ».

Il reprend ainsi une ancienne dénomination de l'alchimiste Libavius (1540 ?-1616) qui avait utilisé en 1597, dans son livre *Alchemia* [11], le terme catalyse dans son sens originel de « destruction » (du grec kata : de haut en bas, en-dessous ; lusus : dissolution, destruction). Dans l'ancien grec, le terme est utilisé pour dénoter la rupture d'une contrainte sociale ou éthique (l'émeute est une catalyse). Le chinois et l'arabe utilisent des termes traduisant mieux le caractère d'intermédiaire du catalyseur (cf. note 1).

Berzelius se pose naturellement le problème de la nature et des propriétés de cette force : « Cette nouvelle force, qui était inconnue jusqu'ici, est commune à la nature organique et inorganique. Je ne crois pas qu'elle soit une force tout à fait indépendante des affinités électrochimiques de la matière ; je crois au contraire qu'elle n'en est qu'une nouvelle manifestation ; mais tant que nous ne pourrons pas voir leur liaison et leur dépendance mutuelle, il sera plus commode de la désigner par un nom séparé » [3].

Il essaie enfin de définir quelques propriétés de cette nouvelle force et pose une série de questions :

- « Cette force catalytique peut-elle produire des différences dans les produits catalytiques suivant qu'elle est plus ou moins intense ? » ;
- « Des corps différents doués de force catalytique, peuvent-ils engendrer des produits catalytiques différents aux dépens d'un même corps composé ? » ;

- « Les corps doués de force catalytique peuvent-ils exercer cette action sur un grand nombre de corps composés différents, ou cette action est-elle restreinte à un petit nombre de corps ? ».

La synthèse présentée par Berzelius est remarquable, en ce sens qu'il a rapproché des phénomènes *a priori* sans rapport, leur a donné un nom et en a proposé une explication raisonnable. Il serait cependant injuste de négliger les apports des travaux antérieurs de Thenard, de Faraday et de Liebig.

Les travaux de Thenard

Thenard a étudié plusieurs types de réactions catalytiques (fermentation, décomposition de l'ammoniac, combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène) et surtout la décomposition de l'eau oxygénée par toute une série de substances. Il a considéré l'explication de la catalyse par des forces électriques bien avant Berzelius, mais avec des conclusions moins tranchées que celles de ce dernier.

Les travaux sur l'eau oxygénée

En 1818, Thenard concluait ainsi son premier article sur la décomposition de l'eau oxygénée : « Et s'il m'était permis d'aller plus loin, je dirais vraisemblablement que la plupart des corps ont sur l'eau oxygénée une action qui tend à unir plus intimement l'oxygène à l'eau ou à l'en séparer. Tous les acides sont dans le premier cas ; les métaux, les sulfures métalliques, les oxydes métalliques, le charbon etc. sont dans le second ; ce qui tend à nous faire voir de plus en plus que ce phénomène dépend de l'électricité » [12].

Il était beaucoup moins affirmatif dans un autre article de la même année : « La cause de ces singuliers résultats est encore cachée pour nous ; seulement nous voyons qu'elle ne réside point dans l'affinité, du moins telle qu'on la conçoit ordinairement, qu'elle est probablement physique, et qu'elle se rattache peut-être à l'électricité » [13].

Dès 1819, Thenard reconnaissait que des catalyseurs très différents sont capables de décomposer l'eau oxygénée et admettait que tous ces effets sont dus à une même « force » qui n'est pas identifiée : « Mais puisque la fibrine, les tissus du poumon, de la rate, du rein etc. possèdent comme le platine, l'or, l'argent etc. la propriété de dégager l'oxygène de l'eau oxygénée, il est très probable que tous ces effets sont dus à une même force » [14].

En 1834, dans la sixième édition de son *Traité de chimie* [15], Thenard reprend sans changement le



bilan de ses recherches sur la décomposition de l'eau oxygénée établi dans l'édition de 1821. Sa perplexité quant à la nature du phénomène apparaît clairement : « *Après avoir exposé tous les phénomènes que présente l'eau oxygénée ou le bioxyde d'hydrogène dans son contact avec la plupart des corps, il faudrait en rechercher la cause : malheureusement nous ne pouvons former jusqu'à présent que des conjectures à cet égard* ».

Il passe alors en revue les causes possibles de l'action catalytique et choisit l'électricité, par élimination plutôt que par conviction : « *Le corps décomposant ne prend la place d'aucun des corps qu'il rend libres ; il ne s'engage dans aucune combinaison nouvelle ; il agit, en quelque sorte, comme par répulsion. De semblables résultats ne peuvent s'expliquer par l'affinité ; du moins telle qu'on la conçoit ordinairement ; ils ne peuvent être produits par une cause physique. Or on ne peut les attribuer ni au calorique ni à la lumière, ni, selon toute apparence, au fluide magnétique : l'on est donc conduit à les attribuer au fluide électrique* ».

Il expose ensuite ses tentatives infructueuses de mise en évidence d'électricité (positive ou négative) libérée lors des décompositions, à l'aide d'un électromètre à feuille d'or.

Les travaux sur la catalyse par les métaux

En 1823, Dulong et Thenard reprennent les travaux de Döbereiner sur la catalyse de la combustion de l'hydrogène par le platine en éponge avec l'intention d'en découvrir la théorie : « *N'ayant aucune connaissance des recherches que l'auteur de cette belle expérience a sans doute entreprises pour en découvrir la théorie, nous n'avons pu résister au désir de faire nous-mêmes quelques essais dirigés vers ce but* [...] » [16].

Ils rappellent leurs recherches précédentes sur l'action des métaux dans la décomposition de l'ammoniac et notent le caractère apparemment inépuisable de l'action du catalyseur : « *L'un de nous a prouvé que le fer, le cuivre, l'or, l'argent et le platine avaient la propriété de décomposer l'ammoniac à une certaine température sans absorber aucun des principes de cet alcali, et que cette propriété paraissait inépuisable* ».

Ils comparent ensuite les effets de différents métaux dans les deux réactions et remarquent la spécificité des catalyseurs : « *Or, si l'on observe que le fer qui décompose si bien l'ammoniac n'opère point ou n'opère que difficilement la combustion de l'hydrogène avec l'oxygène, et que le platine, qui est si efficace pour cette dernière combinaison, ne*

produit qu'avec peine la décomposition de l'ammoniac [...] ».

Devant les difficultés d'une explication théorique, les auteurs, dans la tradition newtonienne, se défendent de présenter des hypothèses pour expliquer les faits observés : « *Nous nous abstenons d'ailleurs de présenter les conjectures que ces phénomènes singuliers ont fait naître dans notre esprit jusqu'à ce que nous ayons terminé les expériences que nous avons entreprises pour les vérifier* ».

La reconnaissance de la généralité du phénomène

Dès 1821, Thenard reconnaît clairement la généralité des phénomènes catalytiques : « *Quelle que soit, au reste, la cause des phénomènes que nous avons rapportés et sa manière d'agir, n'est-il pas très probable que c'est la même qui en produit beaucoup d'autres ? Par exemple [...]* » [17]. Il cite alors comme exemples : la détonation de l'ammoniac d'argent, du chlorure et de l'iodure d'azote, les poudres fulminantes, la décomposition du gaz ammoniac par les métaux, la transformation de l'amidon en sucre par des quantités infiniment petites de diastase et la transformation du sucre en alcool et acide carbonique par quelques pour cent de ferment.

Sur la théorie électrique de la catalyse

Berzelius, en donnant sa définition de la catalyse, faisait plus que regrouper des faits expérimentaux sous une même dénomination. Il reliait la catalyse au développement d'une force agissante du catalyseur et suggérait que l'action catalytique est une manifestation des propriétés électrochimiques de la matière. En 1843, il rendait compte, dans le cadre de sa théorie dualiste, de l'action de cette force mystérieuse et occulte [18] qui « *agit principalement sur la polarité des atomes, qui est augmentée, diminuée ou changée par elle. En d'autres mots, la force catalytique se manifeste par l'excitation de relations électriques qui ont jusqu'ici échappé à nos recherches* ».

Döbereiner considérait l'action catalytique du platine comme un cas particulier d'action voltaïque, le platine et l'hydrogène formant une « *combinaison voltaïque* » dans laquelle l'hydrogène représente le zinc [19]. Nous avons montré les hésitations de Thenard à ce sujet, mais l'explication de la catalyse en tant que phénomène de nature électrique était largement répandue et a perduré malgré les critiques



HISTOIRE DE LA CHIMIE

formulées à son égard avant (en particulier par Faraday) et après le rapport de Berzelius en 1835.

Les travaux de Faraday

Faraday, étudiant en 1833 la décomposition de l'eau dans une cuve à électrodes de platine, avait trouvé une différence entre les électrodes positive et négative et montré que les impuretés déposées sur l'électrode négative l'empêchaient, au bout d'un certain temps, de manifester son activité [20]. Il montra d'abord que le platine était toujours efficace à condition de bien nettoyer l'électrode et ensuite que la catalyse se produit avec les métaux dont la surface est très propre, indépendamment de l'électricité. Ayant démontré que l'électricité ne joue aucun rôle dans le phénomène de catalyse, il admet que les solides comme le platine très propre ont un grand pouvoir d'attraction à leur surface. Les gaz condensés à la surface du platine par suite de cette attraction ont des propriétés d'élasticité particulières et ne subissent plus la répulsion mutuelle que subissent normalement les particules gazeuses. Ces gaz sont ainsi placés dans un état favorable à leur union, dont la conséquence est la production de vapeur d'eau et une élévation de la température. La vapeur d'eau formée diffuse rapidement à travers les gaz restants ; de nouvelles parties de ces gaz viennent sur le métal, se combinent, et la vapeur nouvelle ainsi formée diffuse elle-même. Le processus est accéléré par le dégagement de chaleur et la température s'élève ainsi graduellement jusqu'à ce que l'ignition en résulte. L'explication proposée contient déjà les prémisses de la théorie de l'adsorption qui sera développée bien plus tard par Langmuir [21].

Les conclusions de Faraday, qui éliminent le rôle de l'électricité dans cette réaction, semblent avoir été ignorées de Berzelius, qui ne cite d'ailleurs pas les travaux de Faraday dans sa revue des cas de catalyse connus.

La critique de Liebig

Liebig notait en 1829 que certains faits s'accordent mal avec les hypothèses sur le rôle de l'électricité : « La coopération de l'électricité est encore moins vraisemblable quand on considère que non seulement le platine mais encore d'autres métaux, du verre, de la porcelaine pilée, possèdent la propriété de déterminer la combinaison du gaz hydrogène, quoiqu'à une température plus élevée [...] » [22].

Il concluait que l'action du platine est plutôt liée à son aptitude à « absorber les gaz » et ceci d'autant

plus que son état de division est important : « On voit donc par là que l'oxydation lente de l'alcool se fonde principalement sur la propriété du noir de platine d'absorber l'oxygène de l'air, et sur le grand état de division dans lequel l'alcool lui est présenté ».

Les vues de Faraday et de Liebig qui font appel à des propriétés physiques du platine ne sont pas sans relation avec l'interprétation actuelle des phénomènes catalytiques.

Les autres explications de la catalyse

La communication d'un mouvement

La transmission du mouvement du corps catalyseur au corps catalysé était à la base des idées de Stahl sur la fermentation, le ferment agissant en communiquant le mouvement de ses particules au corps qui fermente. Cette idée avait été évoquée par Bacon au début du XVII^e siècle [23], à propos des mouvements provoqués par la levure, le lait caillé dans la pâte, la bière, le beurre. Colin écrit à propos de la levure de bière : « l'ensemble des phénomènes me porte à croire, au contraire, qu'il se fait dans la levure même un travail intestin dont le mouvement se communique au sucre, et ne cesse d'avoir lieu que lorsqu'elle est épuisée, soit par la matière sucrée, soit par son action sur elle-même » [24].

Cette idée de la transmission d'un mouvement est une sorte de théorie primitive de la catalyse qui sera plus tard reprise et développée par Liebig. Liebig explique l'action de la levure dans la réaction de transformation du sucre en alcool, rangée par Berzelius dans les actions dues à la force catalytique, comme un choc mécanique venu de la levure en décomposition et se portant sur le sucre : « Cette cause est la faculté que possède un corps en décomposition ou en combinaison, c'est-à-dire en action chimique, d'éveiller la même action dans un autre corps, qui se trouve en contact avec lui, ou de le rendre apte à subir l'altération qu'il éprouve lui-même » [25].

Son explication, étendue à d'autres faits expérimentaux, est donnée dans le souci de s'opposer au concept de force catalytique utilisé par Berzelius : « C'est à tort qu'on a attribué ce genre de décomposition à une cause particulière ; car, si l'on ne veut pas admettre que c'est tantôt le frottement ou le choc qui développe la force catalytique dans les fulminates d'argent et de mercure, et dans l'argent fulminant de Berthollet ; tantôt la chaleur de la main, ou une température un peu plus élevée qui la provoque dans l'oxyde de



chlore et l'acide chloré, cette force ne peut pas non plus agir dans la décomposition du persulfate d'hydrogène ou de l'eau oxygénée ; car il y a dans ces décompositions uniquement cette différence, que pour l'un des cas elles s'opèrent dans un corps solide, pour l'autre dans un gaz et enfin, pour ceux que l'on attribue à la force catalytique, dans un liquide ».

Liebig affirme que le contact entre des corps différents perturbe leur affinité et provoque nécessairement une altération dans la combinaison chimique. Ce contact est dû au changement de température ou au contact avec un agent étranger qui demeure inchangé après la réaction : « Mais comme dans la nature la température varie constamment et qu'une indifférence d'attraction est impossible entre des combinaisons chimiques hétérogènes, il en résulte que dès que deux corps différents viennent à se toucher, une certaine action chimique est mise en jeu. De plus, comme deux corps ne sauraient être comprimés, frappés, frottés ou seulement touchés sans changer d'état électrique, on voit que ce sont là des causes suffisantes pour amener la perturbation de l'équilibre dans des combinaisons où l'attraction des éléments est déjà extrêmement faible ».

Comme le signalera plus tard Ostwald, la théorie de la transmission des mouvements se heurte à deux problèmes : l'absence de généralité (les catalyseurs organiques, les ferments agissent tout à fait comme les catalyseurs inorganiques) et l'absence de possibilité de validation expérimentale et de prédiction d'événements encore inconnus.

Les composés intermédiaires

Depuis son introduction en 1746, le procédé de fabrication de l'acide sulfurique à partir de soufre et de salpêtre (dit des chambres de plomb) gardait tout son mystère, bien qu'on ait remarqué que la quantité de salpêtre utilisée était bien inférieure à celle de l'oxygène nécessaire pour la combustion. Ce n'est qu'en 1806 que Clément et Désormes ont suggéré que la « déflagration » du salpêtre produit du « gaz acide nitreux rutilant » qui agit comme un agent oxydant sur le dioxyde de soufre produit par la combustion du soufre [9]. L'oxyde d'azote ainsi produit est réoxydé en dioxyde par l'oxygène de l'air. La théorie de Clément et Désormes cadrait bien avec les lois stœchiométriques et de ce fait ne semblait pas révéler un phénomène inhabituel. C'est probablement la raison pour laquelle elle ne figure pas dans les travaux cités par Berzelius.

Pour De la Rive, l'action catalytique du platine est « due à une oxydation et une réduction alternative

du métal... il n'est pas nécessaire de recourir à l'action d'une force mystérieuse, telle que celle que Berzelius a admise sous le nom de force catalytique » [26]. Son point de vue est basé sur l'observation de la surface d'un fil de platine, brillante au départ puis terne et rugueuse après usage répété dans l'électrolyse de l'acide sulfurique dilué avec renversement fréquent du sens du courant.

Les explications de ce genre sont à la base de la théorie chimique de la catalyse, devenue pour des années le guide de toutes les recherches sur la catalyse et notamment dans la synthèse organique. Cependant, dans beaucoup de cas, le phénomène catalytique était considéré comme suffisamment expliqué par un composé intermédiaire de composition définie et il suffisait d'imaginer une réaction intermédiaire pour expliquer une catalyse. L'explication se trouvait validée chaque fois qu'on trouvait dans le mélange un produit intermédiaire présumé même si on avait aucun moyen de décider si c'était réellement un intermédiaire.

Conclusion

La catalyse est devenue dans la première moitié du XIX^e siècle un outil indispensable pour le chimiste dont la préoccupation est de préparer de nouveaux corps. On ne peut pas dire que la science n'ait pas cherché à expliquer les résultats expérimentaux troublants enregistrés à cette époque dans divers domaines. Mais on ne peut pas dire non plus que des recherches poussées aient été entreprises pour trouver les lois de la catalyse. La complexité des théories destinées à expliquer les relations entre le pouvoir catalytique et la nature du catalyseur ne saurait surprendre, vu le grand nombre de phénomènes très différents qu'on range sous le même nom.

La construction du concept de catalyse a souffert de l'absence d'une théorie de la liaison chimique et de la réaction chimique, chacun s'accordant cependant sur le fait que l'affinité ne pouvait expliquer les phénomènes catalytiques. Ce n'est que beaucoup plus tard que sont apparues les considérations fondamentales sur l'énergie d'activation.

De plus, l'absence d'un consensus sur l'hypothèse atomique et l'impact de la théorie électrochimique de Berzelius contribuaient à maintenir un cadre conceptuel peu favorable au développement des idées sur la catalyse.

Enfin, ce sujet difficile a souffert de la concurrence due à la très forte mobilisation des chimistes autour des problèmes de la composition des substances et des lois stœchiométriques (lois de Proust, de Richter et de Dalton).



HISTOIRE DE LA CHIMIE

Références

- [1] van Santen R.A., Niemantsverdriert J.W., *Chemical Kinetics and Catalysis*, Plenum Press, New York, 1995, p. 1.
- [2] Berzelius J.J., *Jahresbericht du 31 mai 1835*, cité par Partington J.R., *A History of Chemistry*, McMillan, New York, 1964, vol. 4, p. 263.
- [3] Berzelius J., *Ann. Chim. Phys.*, **1836**, 61, p. 146.
- [4] Kirchhoff G.S.C., *J. Chem.*, **1812**, 4, p. 108. Conversation de Schrader avec Kirchhoff, citée par Poggendorf J.C., *Handwörterbuch zur Geschichte der exacten Wissenschaften*, Barth, Leipzig, **1863**, tome 1, p. 1260.
- [5] Thenard L.J., *Ann. Chim.*, **1813**, 85, p. 61.
- [6] Davy H., *Phil. Trans. Roy. Soc. (London)*, **1817**, p. 77.
- [7] Döbereiner J.W., *Ann. Chim. Phys.*, **1823**, 24, p. 91.
- [8] Mitscherlich E., *Ann. Chim. Phys.*, **1834**, 56, p. 433.
- [9] Clément D., Desormes C., *Ann. Chim.*, **1806**, 59, p. 329.
- [10] Simon L.J., *Bull. Soc. Chim.*, **1903**, 29, p. I-XX.
- [11] Libavius, *Alchemia*, 1597, cité par Partington J.R., *A History of Chemistry*, McMillan, New York, 1961, vol. 2, p. 264.
- [12] Thenard L.J., *Ann. Chim. Phys.*, **1818**, 9, p. 314.
- [13] Thenard L.J., *Ann. Chim. Phys.*, **1818**, 9, p. 441.
- [14] Thenard L.J., *Ann. Chim. Phys.*, **1819**, 11, p. 85.
- [15] Thenard L.J., *Traité de Chimie élémentaire*, **1834**, 6^e édition, tome 1, p. 533.
- [16] DuLong P.L., Thenard L.J., *Ann. Chim. Phys.*, **1823**, 23, p. 440.
- [17] Thenard L.J., *Traité de Chimie élémentaire*, **1821**, 3^e édition, tome 1, p. 600.
- [18] Berzelius J.J., cité par Partington J.R., *A History of Chemistry*, McMillan, New York, 1964, vol. 4, p. 603.
- [19] Döbereiner J.W., *Ann. Physik*, **1835**, 36, p. 308.
- [20] Williams L.P., *Michael Faraday*, Chapman & Hall, London, **1965**, p. 274.
- [21] Langmuir I., *J. Am. Chem. Soc.*, **1916**, 38, p. 2221 ; **1918**, 40, p. 1361.
- [22] Liebig J., *Ann. Chim. Phys.*, **1829**, 42, p. 316.
- [23] Bacon F., cité par Partington J.R., *A History of Chemistry*, McMillan, New York, 1961, vol. 2, p. 413.
- [24] Colin A., *Ann. Chim. Phys.*, **1825**, 30, p. 42.
- [25] Liebig J., *Ann. Chim. Phys.*, **1839**, 71, p. 147.
- [26] De la Rive A., *Lettre à Becquerel*, CRAS, 1838, VII, p. 1061.

Note

¹Le terme « tsoo mei », employé par les Chinois pour catalyseur et qui signifie « courtier de mariage », traduit d'une manière plus pertinente la perception du terme par un profane. Les termes « alwaqaata et ettahliz » utilisés dans la langue arabe pour catalyse n'ont pas le même sens. Le premier « alwaqaata » dont le tronc est « waqaata » signifie se mettre au milieu. Le second « ettahliz » est un mot polysémique dont le tronc est « hafaza » qui signifie entre autre « inciter, faire bouger, pousser par derrière... ». Ces termes traduisent des aspects différents de la catalyse, en insistant sur son caractère dynamique.

Les composés intermédiaires

Dans une réaction de catalyse, le catalyseur agit comme un courtier de mariage entre les réactifs et les produits. Il facilite le passage de l'état de transition à l'état final. Les composés intermédiaires sont des espèces chimiques qui se forment au cours de la réaction et qui disparaissent à la fin. Ils jouent un rôle crucial dans le mécanisme de la réaction. Les composés intermédiaires peuvent être des radicaux, des ions, ou des molécules. Ils sont souvent très réactifs et ont une durée de vie très courte. Leur étude est essentielle pour comprendre le mécanisme de la réaction et pour optimiser les conditions de catalyse.