

La catalyse : de Berzelius au *Traité* de Grignard

Habib Batis et Maurice Chastrette



Cet article s'inscrit dans la série publiée suite à la conférence du club Histoire de la chimie qui s'est tenue à Lyon le 19 juin 2003, consacrée à Victor Grignard et au *Traité de Chimie organique* (voir *L'Act. Chim.*, 2004, 275, p. 35).

Résumé

La présentation de la catalyse dans le *Traité de Chimie organique* de Grignard est analysée au regard du développement historique de ce concept. Le combat mené par Liebig contre les idées de Berzelius aboutit à une éclipse très longue de l'idée même de catalyse, jusqu'à la renaissance due au développement de la cinétique chimique et aux travaux d'Ostwald et de Sabatier. Le *Traité* donne peu d'écho aux controverses théoriques et privilégie une revue exhaustive des réactions catalytiques en chimie organique connues à la date de sa parution.

Mots-clés

Catalyse, histoire, controverses, Berzelius, Liebig, Ostwald, Sabatier, Grignard, *Traité de Chimie organique*.

Abstract

Catalysis: from Berzelius to Grignard's Treatise

The way catalysis described in *Grignard's Treatise* is analysed, taking into account the historical development of this concept. The battle fought by Liebig against the ideas of Berzelius resulted in a very long eclipse of catalysis, followed by a strong revival due to the appearance of chemical kinetics and to the works of Ostwald and Sabatier. The *Treatise* retains only a small part of these controversies and privileges an exhaustive review of catalytic reactions in organic chemistry.

Keywords

Catalysis, history, controversies, Berzelius, Liebig, Ostwald, Sabatier, Grignard's Treatise.

Dans le *Traité de Chimie organique* publié sous la direction de Victor Grignard, la catalyse est présentée en 1936 dans le tome II, soit cent ans après l'introduction du mot catalyse par Berzelius dans son rapport annuel de 1835 [1] et dans un article publié en 1836 [2]. Ce siècle a vu la mise en place progressive et difficile des concepts fondamentaux de la catalyse, jusqu'au développement de la théorie du complexe activé par Eyring [3] et Evans et Polanyi [4] à partir de 1935. Il nous a semblé intéressant de voir comment cette évolution était traduite dans le *Traité*, dont l'objectif prioritaire semble avoir été la revue exhaustive des expériences connues.

La catalyse est située au carrefour des différents domaines de la chimie et figure à juste titre avec la cinétique chimique dans les programmes d'enseignement dès le niveau secondaire. Elle n'est pas sans poser aux élèves plusieurs problèmes de compréhension qui semblent parfois renvoyer à des difficultés rencontrées dans l'histoire de la chimie.

L'examen de l'évolution des idées sur la catalyse met en lumière trois points principaux :

- La théorie actuellement acceptée ne s'est imposée que plus d'un siècle après les premières expériences. En effet, si certains phénomènes catalytiques comme la fermentation étaient utilisés depuis des siècles, les aspects proprement chimiques ne se sont développés qu'à la fin du XVIII^e et au début du XIX^e siècle. Il s'est produit alors une accumulation importante de faits expérimentaux relatifs à la modification

de diverses réactions chimiques par la présence de faibles quantités de substances qu'on ne pouvait considérer ni comme réactifs, ni comme produits.

- Les expériences de catalyse réalisées dans diverses branches de la chimie 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. Presque toujours, les résultats de ces expériences ont été présentés seulement qualitativement et ne peuvent être expliqués par la participation d'une substance dans un rapport stœchiométrique.

- Le rattachement décisif de la catalyse à la cinétique chimique s'est fait bien après l'invention du concept de catalyse, comme l'a remarqué Ostwald [5] : « *Tout a changé quand on a compris que la catalyse se rattache à un problème de cinétique chimique. Dans l'histoire de la science, je ne connais pas d'autres exemples, où la seule formation d'un concept, sans augmentation notable du nombre des faits connus, ait si brillamment et si manifestement exercé une action décisive et rapide sur le développement scientifique* » (p. 288).

La lenteur du développement de la théorie de la catalyse peut s'expliquer, au moins en partie, par le contexte scientifique et industriel dans lequel sont apparues les premières expériences. Nous rappellerons brièvement ce contexte avant de présenter quelques points saillants dans le développement de la catalyse sans prétendre en retracer l'évolution historique complète. Enfin, nous analyserons, en

relation avec le développement historique, le contenu du tome II du *Traité* de Grignard.

Le contexte scientifique et industriel

Au début du XIX^e siècle, la loi des proportions définies est peu à peu admise par tous les chimistes. Il est alors compréhensible que toute explication d'un phénomène chimique doive cadrer avec les lois de la stœchiométrie. La catalyse ne peut échapper à cette règle, comme le montrent les travaux de Désormes et Clément sur la synthèse de l'acide sulfurique catalysée par le salpêtre [6]. L'étude de la réaction a commencé en 1793, mais les auteurs n'ont pu formuler leur théorie qu'en 1806, lorsque les règles de formation des combinaisons chimiques formulées selon les vues de Proust ont eu l'aval de la communauté des chimistes.

La notion d'affinité telle qu'elle apparaît au début du XIX^e siècle laisse dans l'ombre la nature des forces chimiques. Les prouesses de l'électrochimie incitent d'excellents chimistes comme Davy, Faraday ou Berzelius à tenter de substituer aux forces newtoniennes des forces de nature électrique. Berzelius proposera sa théorie dualiste comme une explication générale des combinaisons chimiques.

Entre 1794, date des recherches de E. Fulhame sur le rôle de l'eau dans l'oxydation du charbon, et 1835, un grand nombre de réactions que nous appelons aujourd'hui catalytiques ont été étudiées [7]. Plusieurs de ces réactions ont eu une grande importance dans la société, parmi lesquelles la synthèse de l'acide sulfurique, le briquet de Döbereiner qui a persisté pendant près d'un siècle avec un million d'exemplaires vendus au total (voir encadré), et la lampe de sûreté de Davy développée en 1816 et utilisée pendant une centaine d'années.

Vers le concept de catalyse

La multiplication de phénomènes non explicables par les théories en vigueur a posé des problèmes aux chimistes qui avaient à reconnaître la généralité du phénomène de catalyse, et à lui trouver un nom et une explication. Nous avons noté précédemment [7] les propositions de Thenard et de Mitscherlich, faites avant la synthèse de Berzelius.

La proposition de Berzelius en 1835

La reconnaissance de la généralité du phénomène

C'est dans la partie consacrée à la chimie végétale de son rapport annuel du 31 mars 1835 que Berzelius formule ses réflexions sur la catalyse sous le titre : « *Quelques observations sur une force jusqu'ici inconnue, et sur l'action qu'elle exerce dans la formation des composés organiques dans la nature vivante* » [1]. Nous nous appuyerons sur la traduction française publiée en 1837 et sur l'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* » [2].

Berzelius commence par une revue des expériences connues, mais il ne cite que les travaux de Kirchoff (1812), Thenard (1813), Davy (1817), Döbereiner (1822) et Mitscherlich qui avait regroupé en 1834 [8] 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.

Alors qu'en 1831 Berzelius [9] avait signalé la saccharification de l'amidon par les acides et par le malt découverte par Kirchoff, sans associer les deux faits, il rapproche en 1835 des phénomènes bien plus disparates et met en évidence une propriété commune à toute une série de corps [1] : « *Il est donc prouvé que beaucoup de substances simples ou composées, solides ou dissoutes, possèdent la*

Le briquet chimique de Döbereiner

Après un apprentissage d'apothicaire entrepris en 1794, Johann Wolfgang Döbereiner (1780-1849) crée de petites entreprises chimiques qui ne survivront pas aux guerres napoléoniennes. Nommé en 1810 professeur associé de chimie et de pharmacie à Iéna, il devient titulaire d'une chaire en 1819.

Au cours de ses travaux sur le platine, il vient en possession de quantités importantes de minerai de platine. En cherchant à séparer le platine de son minerai, il découvre que le platine finement divisé rougit lorsqu'il est placé dans un courant d'hydrogène et qu'il est même capable d'enflammer ce gaz. Il ne parvient pas à trouver une explication satisfaisante, mais



Johann Wolfgang Döbereiner (1780-1849).

il comprend que cette propriété peut être mise à profit pour construire un briquet chimique mis en vente en 1823. Döbereiner ne manqua pas d'en offrir un exemplaire à son ami Johann Wolfgang von Goethe.

Le briquet connut un immense succès, car il n'y avait pas alors de moyen commode de produire une flamme. Les premières allumettes avaient été produites à Paris en 1805 par Jean Chancel. Le bois

était recouvert d'un mélange de chlorate de potassium, de sucre et de gomme arabique. L'allumette s'enflammait au contact d'acide sulfurique concentré dont l'emploi limitait beaucoup leur utilité. Ce n'est qu'en 1827 que John Walker, un pharmacien anglais, mettra en vente des allumettes dont la tête sera recouverte d'un mélange de chlorate de potassium, de sulfure d'antimoine et de gomme arabique. On reprochera à ces allumettes, qui s'enflammaient par frottement sur du papier de verre, leur odeur repoussante.



Le briquet est constitué d'un récipient en verre, fermable en haut, à moitié rempli d'acide sulfurique dilué. A l'intérieur se trouve un cylindre de verre, fermé par un robinet, auquel est suspendu un morceau de zinc. Le métal et l'acide réagissent avec un dégagement de dihydrogène qui repousse l'acide en dehors du cylindre interne, ce qui arrête la réaction.

En ouvrant le robinet situé en haut du cylindre, on peut produire un courant de dihydrogène qui s'enflamme au contact d'une « éponge de platine ». La pression dans le cylindre interne baisse, l'acide sulfurique entre à nouveau en contact avec le zinc et une nouvelle provision de dihydrogène est produite.

faculté d'exercer sur des corps composés une influence essentiellement distincte de l'affinité chimique, influence qui consiste à produire un déplacement et un autre arrangement de leurs éléments, sans y participer directement ou nécessairement, à l'exception de quelques cas spéciaux » (p. 106).

La force catalytique et la catalyse

Dans son rapport de 1835, Berzelius, ayant reconnu les points communs dans un ensemble de phénomènes, invoque pour les expliquer une force nouvelle : « Cette force paraît consister en définitive, en une faculté des corps, à éveiller par leur simple présence, et sans y participer chimiquement, ce jeu de certaines affinités, qui, à cette température, restaient inactives, de manière à déterminer, en conséquence d'une nouvelle répartition des éléments du composé, un nouvel état de parfaite neutralisation chimique » [1] (p. 107).

Il crée les mots correspondant aux nouveaux concepts : « Néanmoins, aussi longtemps que nous ne pénétrons pas la nature réelle de cette force, il sera plus simple, pour nos recherches futures, de la considérer comme indépendante, et de lui donner, pour la facilité de l'intelligence, un nom particulier. Je la nommerai, en conséquence, en suivant une étymologie bien connue en chimie, la force catalytique des corps, et la décomposition qu'elle détermine, la catalyse, de même qu'on a désigné par analyse la séparation des éléments d'un composé au moyen des affinités chimiques ordinaires » (p. 107).

Il est clair que Berzelius comprend le mot catalyse dans le sens de destruction que lui avait donné en 1597 l'alchimiste Libavius (1540 ?-1616) dans son livre *Alchemia* [10]. Ceci est confirmé dans le traité de 1845 : « L'action de cette force est plus générale et en même temps plus mystérieuse, dans les opérations de la chimie organique, surtout dans les corps vivants. [...] Nous avons donné à la cause de ces phénomènes le nom de force catalytique, tiré de καταλυω, je détruis » [11] (p. 111).

La nature de la force catalytique

Berzelius se pose naturellement le problème de la nature et des propriétés de cette nouvelle force [2] : « 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 pourrions pas voir leur liaison et leur dépendance mutuelle, il sera plus commode de la désigner par un nom séparé » (p. 150).

Plus tard, dans le *Traité* de 1845, Berzelius fixe les limites de ses explications : « ... et si ces idées sont fondées, il est évident que la force catalytique agit principalement sur la polarité des atomes, qui est augmentée, diminuée ou changée par elle. En d'autres termes, la force catalytique se manifeste par l'excitation de rapports électriques, qui jusqu'à présent ont échappé à nos recherches » [11] (p. 112).

La critique de Liebig et ses conséquences

Les échanges d'idées entre Berzelius et Liebig à propos de la force catalytique ont commencé dès 1835 [12] et l'opposition de Liebig au concept de force catalytique est restée ferme au cours du temps.

La critique de Liebig

Liebig critique très fortement plusieurs des propositions de Berzelius. Il considère que la création d'une nouvelle force

est non seulement inutile mais nuisible, comme le montre cet extrait du *Guide pour l'introduction à la chimie*, traduit en français en 1864 : « Quoiqu'on ne sût contester que ces faits ne peuvent s'expliquer par la décomposition ordinaire d'un sel par un acide, ceci néanmoins ne nous donne pas la moindre raison pour créer une nouvelle force par un nouveau mot qui n'explique pas davantage le phénomène. L'admission de cette force nouvelle est préjudiciable au développement de la science ; car elle satisfait en apparence l'esprit et entrave ainsi les recherches ultérieures » [13] (p. 171).

Pour Liebig, la cause des fermentations et des putréfactions est la communication d'un mouvement [14]. Ainsi, l'action de la levure dans la transformation du sucre en alcool résulte pour lui d'un choc mécanique venu de la levure en décomposition : « 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 » (p. 160). En ce qui concerne les catalyseurs métalliques, Liebig se range au côté de Faraday et conclut que l'action du platine est plutôt liée à son aptitude à « absorber les gaz » et propose un mécanisme qu'il assimile à « un véritable mouvement perpétuel » [15].

La désaffection envers la catalyse

La critique de Liebig a été tellement efficace que non seulement le mot mais encore le concept même de catalyse disparaissent pratiquement de la chimie jusqu'à la fin du XIX^e siècle, comme le montrent, à titre d'exemples, les deux textes suivants.

Dans l'article consacré au mot catalyse du *Dictionnaire* de Wurtz, Salet va jusqu'à remettre en cause le regroupement des phénomènes dits catalytiques [16] : « Ainsi, qu'y a-t-il de commun entre l'action de la levure de bière sur les jus sucrés, l'action du noir de platine sur un mélange d'hydrogène et d'oxygène, et celle du même corps sur l'eau oxygénée ? Ces trois phénomènes, qui furent tous trois confondus sous le nom de phénomènes catalytiques, s'expliquent aujourd'hui d'une façon simple et fort diversement [...] ».

Naquet et Harriot prennent la même position [17] : « On a donné le nom de phénomènes catalytiques à des phénomènes dans lesquels un corps détermine une combinaison ou une décomposition par le seul fait de sa présence et sans intervenir dans la réaction. Pour expliquer cette action, on a invoqué autrefois une force particulière, la force catalytique ; mais une étude plus scientifique de ces phénomènes a montré que leur cause peut être rapportée aux différents agents physiques et chimiques connus ».

Ostwald remarque que, malgré l'abondance des faits catalytiques, les recherches expérimentales n'ont pas été entreprises : « La science n'a guère cherché à expliquer ces faits, si importants et si nombreux qu'ils soient. Nous sommes surpris qu'on n'ait jamais fait de recherches expérimentales pour trouver les lois de la catalyse, alors qu'on a étudié d'une façon très suivie des choses d'intérêt infiniment moindre. La science se tenait éloignée de la catalyse comme d'un lieu mal famé. De temps en temps, on réchauffait la vieille hypothèse mécaniste, et c'était tout » [5] (p. 286).

Il pense cependant, en faisant preuve d'un optimisme sans doute exagéré, que les choses ont changé : « Il y a peu d'années encore, si quelque chimiste osait employer le mot catalytique, on l'accusait de manquer d'esprit scientifique, et

ce reproche lui était adressé d'autant plus volontiers que la critique comprenait moins la question. Aujourd'hui les choses ont essentiellement changé, et le mot longtemps banni est aussi régulièrement employé que n'importe quel autre terme scientifique clairement défini et s'appliquant à un ensemble régulier de faits » [5] (p. 272).

La catalyse selon Oswald



Wilhelm Ostwald
(1853-1932).

dont l'importance n'échappe pas à Ostwald.

La deuxième moitié du XIX^e siècle est marquée par la naissance de la thermodynamique, avec son lot important de concepts et de grandeurs mesurables, et par la fin des errements du concept d'affinité. Dans la même période, se développent en chimie organique des réactions dont la caractéristique principale est leur lenteur. Ce développement impose progressivement des études, jusque là inhabituelles, sur l'évolution temporelle des réactions chimiques et conduit à la mise en place de la cinétique chimique,

Les concepts de la cinétique

Les premières approches de la loi de vitesse ont vu le jour en 1850 avec les travaux de Wilhelmy consacrés à l'hydrolyse du sucre de canne en présence d'un acide [18]. L'auteur déterminait la marche de la réaction par la variation du pouvoir rotatoire de la solution, mesuré à l'aide d'un polarimètre. Ces expériences appellent plusieurs remarques :

- Wilhelmy a suivi la réaction grâce à la mesure d'une propriété physique alors que, à la même époque, la même réaction d'inversion du sucre de canne était étudiée par voie chimique par Loewental et Lensen [19].

- Le concept de vitesse de réaction n'était pas encore connu du temps de Wilhelmy, et comme le souligne Oswald : « ... on ne pouvait le créer sans anticiper en quelque sorte sur des résultats que l'on ne connaissait pas encore » [5] (p. 256).

- Wilhelmy a admis que dans des volumes égaux de la solution acidulée, la vitesse de transformation est proportionnelle à la concentration du sucre resté inaltéré : $dZ/dt = kZ$; Z étant la concentration du sucre au temps t. Cette idée, même si elle figurait sous une autre forme dans les travaux de Wenzel (cité dans [5], p. 258), peut être considérée comme un changement de paradigme.

Cependant, ces travaux n'ont été connus par la communauté scientifique que quelques décades après leur réalisation, grâce à Oswald. Entre temps, Berthelot et Péan de Saint-Gilles ont publié à partir de 1862 leur étude cinétique de la réaction d'estérification [20]. Cette réaction incomplète, tout en étant plus complexe que l'inversion du sucre car plusieurs concentrations varient simultanément pendant le déroulement de la réaction, est cependant traitée selon le principe général établi par Wilhelmy. Plusieurs autres travaux menés indépendamment par Harcourt et Esson [21], Guldberg et Waage, Van't Hoff et Arrhenius, ont conduit aux mêmes résultats et ont permis de poser les bases théoriques de la cinétique chimique en accord avec les lois de l'équilibre qui s'établissent à la fin de la réaction.

Liens avec la thermodynamique

Après une période d'incompréhension de plus d'un demi-siècle, il était devenu clair, au moins pour Ostwald, que les phénomènes de la catalyse pouvaient s'expliquer dans le cadre de la cinétique chimique. Oswald préfère cependant aborder le phénomène de catalyse selon sa conception « d'énergétiste » : « Comme Berzelius et d'autres après lui l'avaient déjà reconnu plus ou moins nettement, on ne peut réaliser par catalyse aucune réaction, qui soit en contradiction avec les lois de l'énergie. Le catalyseur ne peut donc apporter qu'une quantité d'énergie insignifiante, et même la plupart du temps, on le retrouve inaltéré à la fin de la réaction » [5] (p. 289).

Ayant admis que les aspects énergétiques de la réaction ne sont pas modifiés par la présence du catalyseur, Oswald définit le domaine d'intervention de la catalyse : « En d'autres termes, seules les réactions qui seraient possibles sans catalyse peuvent être produites par l'action des catalyseurs, et cette influence ne peut se rapporter à l'équilibre lui-même, mais seulement à la vitesse avec laquelle il est atteint. Par conséquent, un catalyseur est un corps qui modifie la vitesse d'une réaction chimique, sans apparaître, lui-même, dans les produits résultant de cette réaction » [5] (p. 289). La définition que donne Oswald du catalyseur, et que l'on retrouve plus d'un siècle après dans beaucoup de manuels utilisés pour l'enseignement de la catalyse, demeure assez ambiguë.

Les débuts de la théorie des intermédiaires

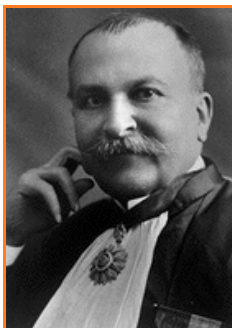
Bien avant Oswald, plusieurs auteurs ont cherché à expliquer l'action du catalyseur, en restant dans le cadre des lois de la stœchiométrie. Henry [22], De la Rive [23] et d'autres ont développé l'idée que dans une réaction $A + B \rightarrow AB$, le catalyseur C intervient en formant un composé intermédiaire AC de composition constante qui, en réagissant avec le second réactif, régénère le catalyseur.

Ce point de vue, qui a initié la « théorie chimique de la catalyse », était une bonne base pour la compréhension du mécanisme de la catalyse, à savoir la recherche systématique de l'intermédiaire réactionnel. La synthèse de l'acide sulfurique dans une chambre de plomb était un exemple édifiant. Pour Oswald, cette théorie, qu'on appelle aussi « théorie des intermédiaires réactionnels », ne peut être considérée comme générale mais la question reste ouverte : « La théorie des réactions intermédiaires ne pourrait-elle pas devenir, en se développant, une théorie générale de la catalyse ? Il est vraisemblable que non. [...] Néanmoins, une question aussi vaste que celle-ci doit être poursuivie assidûment, et le nombre des catalyses connues d'une façon relativement suffisante n'est pas encore assez grand pour justifier une opinion définitive » [5] (p. 304).

Les travaux de Sabatier en chimie organique vont permettre d'apporter de nombreux exemples et de préciser les possibilités d'interaction entre le ou les réactifs et le catalyseur.

La catalyse selon Sabatier

Le développement de nouvelles réactions en chimie organique et les recherches pour l'amélioration de leur rendement constituent un champ d'intense activité au début du XX^e siècle. C'est avec les travaux de Sabatier (prix Nobel en 1912) que la catalyse en chimie organique a conquis une place de choix.



Paul Sabatier
(1854-1941).

Sabatier, pas plus que Mitscherlich avant lui, n'a accepté le point de vue purement physique de l'action catalytique, basé sur l'absorption des gaz dans les pores du métal et soutenu par Faraday et de Saussure. Sabatier postulait la formation de composés intermédiaires instables qui déterminent le sens et la vitesse de la réaction. Il a montré que dans certaines réactions, comme les réactions d'oxydation des composés organiques catalysées par le cuivre et la décomposition du monoxyde de carbone catalysée par le nickel, les intermédiaires peuvent être isolés et identifiés. La formation d'intermédiaires instables est aussi expliquée dans le cadre de la thermodynamique : « *La création de composés intermédiaires fournis par les catalyseurs, puis leur destruction ultérieure, correspondent le plus souvent l'une et l'autre à une diminution d'énergie libre du système ; et cette dégradation par échelon est fréquemment bien plus facile que la dégradation directe immédiate, de la même manière que l'usage d'un escalier facilite la descente* » (p. 55).

Sabatier a formulé son point de vue sur le mécanisme de la catalyse en optant pour une intervention purement chimique du catalyseur : « *La catalyse nous semble donc en général résulter de phénomènes purement chimiques accomplis grâce à la présence 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, capable de poursuivre indéfiniment le même effet* » [24] (p. 65).

Tout en admettant le bien fondé des doutes d'Oswald sur l'utilisation systématique des intermédiaires pour expliquer le mécanisme de la catalyse, Sabatier a soutenu que cette explication est une bonne voie aussi bien pour la compréhension que pour la prédiction de l'intervention des divers catalyseurs en milieu homogène et hétérogène : « *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* » [24] (p. 66).

La catalyse dans le *Traité de Grignard*

La catalyse en chimie organique, à laquelle les travaux de Sabatier ont apporté une contribution décisive, est traitée dans le deuxième fascicule du tome II du *Traité de chimie organique*. Les 204 pages de ce texte n'ont pas été rédigées par Sabatier, mais par E. Carrière et H. Bonnet. La bibliographie arrêtée au 1^{er} décembre 1933 comporte 1727 références, ce qui est une indication claire de l'essor de la catalyse en chimie organique. La plus grande partie du texte est consacrée à une revue détaillée des réactions connues et seulement 17 pages, comportant 133 références, sont consacrées aux généralités et au mécanisme de la catalyse. Une deuxième contribution de 49 pages, consacrée aux

réactions d'oxydation est rédigée par C. Dufraisse. La bibliographie, arrêtée en 1935, comporte 843 références.

Revue des réactions catalytiques en chimie organique

Le *Traité* de Grignard a rassemblé un ensemble important de réactions catalytiques utilisant des molécules organiques. Les descriptions rapportées ont traité les différents aspects du processus catalytique : technologie de la préparation des catalyseurs, activation et désactivation, conditions de température et de pression utilisées dans ces réactions, etc. Les réactions les plus importantes ont été regroupées en réactions d'hydrogénation et de déshydrogénation en phase gazeuse et liquide, réactions d'oxydation, réactions d'hydratation et d'hydrolyse, réactions de déshydratation en milieu gazeux et liquide, réactions d'estérification, réactions d'isomérisation et de polymérisation...

Domaine d'intervention et rôle du catalyseur

Incontestablement, les réactions d'hydrogénation catalytique étudiées par Sabatier ont constitué le point de départ d'une longue série de réactions organiques avec l'utilisation de plusieurs types de catalyseurs (oxydes, métaux, sels...) dans des systèmes comportant une ou plusieurs phases. Ceci a pu se produire grâce à un développement aussi bien technologique (pour la réalisation de ces réactions sous différentes pressions) que chimique, avec la diversification des méthodes de préparation des catalyseurs.

Comme un catalyseur est utile par son activité, tous les facteurs qui la modifient se sont avérés plus que jamais importants en chimie organique et notamment pour une utilisation à grande échelle. Ainsi, les mécanismes de désactivation chimique (par empoisonnement et encrassement) et physique (par frittage des catalyseurs), ont été largement étudiés. Parallèlement, se sont développées des voies permettant d'atténuer leur effet ou de les éliminer par l'utilisation de promoteurs, de catalyseurs mixtes ou supportés.

Mécanisme de la catalyse

Deux théories sont mentionnées dans le *Traité* pour expliquer le mécanisme de la catalyse : la théorie basée sur la formation de composés intermédiaires et la théorie basée sur le phénomène d'adsorption.

La première théorie, largement utilisée et développée par Sabatier, a été déjà appliquée par Désormes et Clément pour expliquer la formation de l'acide sulfurique dans les chambres de plomb, même si la nature chimique de l'intermédiaire réactionnel a fait l'objet de controverses tout au long de la première moitié du XIX^e siècle. Cette théorie a été appliquée dans les réactions d'oxydation en postulant la formation d'un peroxyde dans la réaction de déshydratation de l'éthanol, en supposant la formation d'un sulfate acide d'éthyle intermédiaire ; dans les réactions d'hydrogénation sur les métaux, en supposant la formation d'un hydrure...

La théorie basée sur l'adsorption est relativement plus récente que celle basée sur la formation de composés intermédiaires. Tout en étant plus générale, l'adsorption conduit dans certains cas à des combinaisons intermédiaires avec le catalyseur et est, par conséquent sur ce point, en accord avec la première théorie. Cependant, grâce à l'introduction du concept d'adsorption, elle échappe à la vieille spéculation sur la recherche de l'intermédiaire pour expliquer le méca-

nisme. Taylor, qui est l'un des fondateurs de cette théorie [25], a distingué l'adsorption chimique sur des centres actifs dus à la présence d'atomes superficiels coordinativement insaturés de l'adsorption physique due à la surface totale. L'énergie mise en jeu dans le premier type d'adsorption est du même ordre de grandeur de celle de la liaison chimique et peut expliquer l'analogie avec les composés intermédiaires postulés dans la première théorie. Le concept de centre actif va devenir ensuite un concept clé en catalyse, notamment pour déterminer la vitesse de formation des produits.

Catalyse d'autoxydation

La dernière partie du tome II du *Traité* de Grignard est réservée à la catalyse négative, notamment aux antioxygènes, substances qui ont la propriété d'empêcher la fixation d'oxygène libre sur de la matière spontanément oxydable. La présence de telles études se justifie en raison du grand nombre de composés organiques autoxydables, susceptibles de modifier la vitesse de fixation de l'oxygène.

Durant plus d'un siècle, les expériences sur la préservation contre l'oxygène s'accumulent dans plusieurs domaines. Une opinion assez répandue supposait que les préservateurs agissaient en consommant l'oxygène plus rapidement que la matière à protéger. Le caractère erroné de cette opinion, selon le texte de Dufraisse, renvoie à la nécessité de développer des notions scientifiques précises : « *Il ne suffit donc pas, pour conclure à un effet antioxygène, de montrer que la matière altérable a été préservée ; il faut en outre, établir que l'oxygène, pendant ce temps, est resté inactif sans être détourné de la dite matière par un processus fortuit quelconque, tel que raréfaction accidentelle, oxydation du corps protecteur, ou tout autre. En somme c'est plutôt l'oxygène qu'il faut surveiller que le corps oxydable, et le seul vrai critérium d'un effet antioxygène est la non-consommation d'oxygène* » (*Traité*, p. 1150).

La véritable nature du phénomène antioxygène s'était fait connaître avec les travaux de Moureu et Dufraisse en 1921. Après accumulation d'un grand nombre d'expériences, Dufraisse reconnaît la généralité du phénomène antioxygène : « *En résumé, il semble qu'aucune matière, quelle qu'elle soit, ne puisse être exclue du phénomène antioxygène, soit dans le rôle de corps à protéger, soit dans le rôle de corps protecteur. On a condensé cette notion dans les propositions géminées que voici : 1° toute autoxydation doit pouvoir être entravée par un antioxygène approprié ; 2° toute matière apte à réagir chimiquement doit pouvoir, dans des conditions expérimentales appropriées, fonctionner comme antioxygène* » (*Traité*, p. 1156).

En rassemblant les théories de l'action antioxygène, Dufraisse distingue celles où le corps empêchant a un rôle passif de celles où il a un rôle actif. Dans la première théorie, deux types d'action sont cités : soit le corps empêchant intervient à la façon d'un vernis étalé sur une surface, soit ce corps agit à la manière d'un écran qui brise la propagation des effets (énergies transmises ou chaînes) de l'autoxydation.

Dans le deuxième cas, Dufraisse note quatre actions possibles : l'empoisonnement, la neutralisation (combinaison entre l'antioxygène et un présumé catalyseur de l'autoxydation qui mettrait celui-ci hors d'état d'agir), la désactivation des molécules qui prennent part à l'autoxydation, et l'oxydation préventive qui est une sorte de formation de couche protectrice. Selon l'auteur, cette dernière ne peut être considérée comme un véritable mécanisme antioxygène.

Après une critique de toutes ces théories, l'auteur, reconnaissant la peroxydabilité comme la propriété commune à tous les antioxygènes, formule un autre point de vue sur le phénomène : « *En résumé, le pouvoir antioxygène doit s'exercer par voie chimique. Il semble lié à une certaine affinité du catalyseur pour l'oxygène, commune aux corps les plus variés, quand ils sont soumis à un potentiel d'oxydation assez élevé, comme c'est le cas en présence des peroxydes d'autoxydation. Mais l'oxydation du catalyseur ne peut être que transitoire, sinon, les longues durées du fonctionnement inhibiteur ne s'expliqueraient pas* » (*Traité*, p. 1172).

Moureu et Dufraisse ont développé en 1923 une autre théorie inspirée de la réduction mutuelle de deux peroxydes antagonistes avec libération de l'oxygène. Cette théorie a un pouvoir explicatif du phénomène indépendamment des corps impliqués, mais elle est loin d'être parfaite, notamment sur le choix des intermédiaires qui se forment. La complexité du phénomène antioxygène a amené l'auteur à conclure ainsi son analyse des phénomènes : « *En résumé, aucune des théories explicitées jusqu'ici ne peut être considérée comme donnant l'image exacte du phénomène antioxygène. On a même l'impression de n'avoir pas beaucoup progressé dans la connaissance du mécanisme, malgré le nombre de travaux qui lui ont été consacrés* » (*Traité*, p. 1174).

Conclusion

Le *Traité* rend compte de manière détaillée des progrès de la catalyse jusqu'à la date de sa rédaction et ne manifeste pas de désaffection envers le concept de catalyse, mais il reste curieusement très discret sur le mécanisme des phénomènes catalytiques.

L'étude de la catalyse constitue un domaine interdisciplinaire complexe où les progrès dans la compréhension des mécanismes et dans les applications dépendent incontestablement des progrès faits dans d'autres domaines. Ceci est clairement pris en compte dans le *Traité* où le support technologique est présenté comme décisif pour tester une variété plus large de réactions chimiques, autres que celles de décomposition.

Cependant, les deux théories, présentées d'ailleurs assez brièvement, ne sont pas confrontées aux autres explications et les nombreuses controverses aussi bien sur l'utilité du concept que sur les tentatives souvent infructueuses de théorisation du phénomène catalytique n'ont pas trouvé d'écho dans le *Traité*. Les aspects pratiques et empiriques des phénomènes y ont, de loin, une place privilégiée, comparativement aux aspects théoriques. L'origine de ce parti pris peut être attribuée à plusieurs raisons, parmi lesquelles :

- la multiplicité et la complexité des théories destinées à expliquer les relations entre le pouvoir catalytique et la nature du catalyseur,

- l'absence de consensus dans la communauté des spécialistes de l'époque et la valeur très inégale des explications fournies qui touchent aux disciplines les plus diverses,

- le manque de généralité des explications qui sont souvent propres à une réaction ou à un catalyseur, ou même simplement à un état physique donné de ce catalyseur,

- la grande variété des phénomènes que l'on range sous le nom de catalyse, qui induit le caractère spécifique et limité de beaucoup de théories.

L'analyse de l'évolution du concept de catalyse, depuis son invention au début du XIX^e siècle jusqu'à l'importante mise au point réalisée dans le *Traité* de Grignard environ un

siècle plus tard, permet de dégager un certain nombre de points acquis :

- la catalyse est un phénomène qui se rattache à la cinétique d'une réaction chimique ;
- son rôle ne se manifeste que pour les réactions qui peuvent se dérouler en son absence ;
- son effet d'accélération de la réaction n'est pas le même que celui de la chaleur ;
- la catalyse hétérogène est un phénomène de surface dans lequel certaines parties de la surface, appelées centres actifs, jouent un rôle privilégié ;
- le catalyseur peut évoluer d'une manière notable s'il est soumis à des variations des conditions mécaniques, physiques ou chimiques.

La réflexion sur le savoir scientifique est indissociable de la réflexion sur son évolution qui permet de mieux appréhender les difficultés et les obstacles. Le cas de la catalyse est un exemple particulièrement édifiant, car les concepts ont mis beaucoup de temps pour se construire.

L'utilisation de la catalyse est encore sujette actuellement à l'empirisme et on est encore loin du moment où le choix d'un catalyseur donné s'imposera pour une réaction donnée. L'état des connaissances sur le phénomène de catalyse est certes bien avancé sur le plan macroscopique. La compréhension du phénomène à l'échelle microscopique passe inévitablement par l'explication du comportement cinétique des molécules en transformation, domaine en cours d'exploration mais qui a déjà donné lieu au prix Nobel 1999 attribué à Zewail pour l'observation du mouvement des atomes au cours d'une réaction chimique grâce aux techniques laser.

Références

- [1] Berzelius J.J., *Rapport annuel sur les progrès des sciences naturelles*, 1835 (trad. française, Thomine, Paris, 1837).
- [2] Berzelius J.J., *Ann. Chim. Phys.*, 1836, 61, p. 146.
- [3] Eyring H., *J. Chem. Phys.*, 1935, 3, p. 107.
- [4] Evans M.G., Polanyi M., *Trans. Faraday Soc.*, 1935, 31, p. 875.
- [5] Oswald W., *L'évolution d'une science : La chimie*, Flammarion, Paris, 1909.
- [6] Désormes C.B., Clément N., *Ann. Chim. Phys.*, 1806, 59, p. 329.
- [7] Ben Kilani C., Batis H., Chastrette M., *L'Act. Chim.*, juillet-août 2001, p. 44.

- [8] Mitscherlich E., *Ann. Chim. Phys.*, 1834, 56, p. 433.
- [9] Berzelius J.J., in Simon L.J., *Bull. Soc. Chim.*, 1903, 29, p. I-XX.
- [10] Libavius A., in Partington J.R., *A history of Chemistry*, Mc Millan, New York, 1961, vol. 2, p. 254.
- [11] Berzelius J.J., *Traité de chimie minérale, végétale et animale*, 2^e éd. française, Firmin Didot, Paris, 1845, p. 111.
- [12] Blondel-Mégrelis M., *L'Act. Chim.*, mai-juin 2002, p. 5.
- [13] Liebig J., *Guide pour l'introduction à l'étude de la chimie*, trad. de l'allemand par C. Gerhardt, Eugène Lacroix, Paris, 1864.
- [14] Liebig J., *Ann. Chim. Phys.*, 1839, 71, p. 147.
- [15] Liebig J., *Lettres sur la chimie considérée dans ses applications à l'industrie, à la physiologie et à l'agriculture*, 1845, C. Gerhardt (éd.), Masson, Paris, 1847, 8^e Lettre, p. 87.
- [16] Salet G., *Dictionnaire de chimie pure et appliquée*, A. Wurtz (éd.), Hachette, Paris, 1870.
- [17] Naquet A., Hanriot M., *Principes de chimie fondée sur les théories modernes*, 4^e éd., F. Savy (éd.), Paris, 1883, Tome 1, p. 6.
- [18] Wilhelmly L., *Poggendorf Ann.*, 1850, 81, p. 413 et 499.
- [19] Loewental J., Lenssen E., *J. Prakt. Chem.*, 1862, 86, p. 321 et 421, cité par Partington J.R., *A history of Chemistry*, Mc Millan, New York, 1961, vol. 2, p. 584.
- [20] Berthelot M., Péan de Saint-Gilles, *Ann. Chim. Phys.*, 1862, 65, p. 385 ; 66, p. 5 ; 1863, 68, p. 225.
- [21] Harcourt A.V., Esson W., *Proc. Roy. Soc.*, 1865, A14, p. 470 ; *Phil. Trans.*, 1866, 156, p. 193 ; *Phil. Trans.*, 1867, 157, p. 117.
- [22] Henry W.C., *Phil. Mag.*, 1835, VI, p. 354 ; *Ann. Phys.*, 1835, XXXVI, p. 150.
- [23] De la Rive A.A., Lettre à Becquerel, *CRAS*, 1838, VII, p. 1061.
- [24] Sabatier P., *La catalyse en chimie organique*, Librairie Polytechnique, Paris, 1913, p. 46.
- [25] Taylor H.S., Burns R.M., *J. Am. Chem. Soc.*, 1921, 43, p. 1273.



H. Batis

Habib Batis

est professeur à la Faculté des sciences de Tunis*.

Maurice Chastrette

est professeur émérite à l'Université Claude Bernard Lyon 1**.



M. Chastrette

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

** LIRDHIST, Université Claude Bernard-Lyon 1, 43 bd du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne.
Courriel : maurice.chastrette@wanadoo.fr

La rédaction de L'Actualité Chimique
vous souhaite de bonnes vacances !

Au programme de la rentrée :
en septembre, un numéro double sur le thème
Chimie et environnement
et en novembre, un numéro spécial traitant de
Réflexions et pratiques autour de la vulgarisation de la chimie