

Texte de la 236^e conférence de l'Université de tous les savoirs donnée le 23 août 2000.

**La catalyse
par Christian Minot**

La définition

Pourquoi avoir sélectionné la catalyse parmi les thèmes des conférences de l'an 2000 ? C'est parce que les réactions catalytiques jouent un rôle important dans notre vie. Les processus catalytiques interviennent à tous les niveaux usuels de notre vie, dans notre corps et dans les produits quotidiens. La plupart des réactions biologiques du corps humain sont des réactions catalytiques : celles qui nous permettent de respirer, qui régissent le transport et l'assimilation des aliments, la photosynthèse des plantes... La catalyse joue un rôle également déterminant dans des processus industriels majeurs, pour fabriquer tous les produits chimiques de notre environnement : les engrais se font à partir de l'ammoniac dont la synthèse est un processus catalytique. Le pétrole extrait sous sa forme brute n'est pas utilisable; sa transformation en un produit utilisable ne peut être faite que par un procédé catalytique; c'est le raffinage. Les voitures et les usines produisent des composés nocifs (monoxyde de carbone ou oxydes d'azote) et leur élimination ne peut se faire qu'en les transformant en produits inoffensifs à l'aide de processus catalytiques. Pour les voitures, les catalyseurs sont des métaux précieux présents sous forme dispersée dans les pots catalytiques.

Je vais essayer d'expliquer ce qu'est la catalyse. Il faut tout d'abord souligner qu'il y a un grand enjeu industriel protégé par des brevets et que, d'un point de vue pragmatique, la compréhension du phénomène n'est pas le but premier ; la priorité est l'amélioration des performances ; si l'on dispose d'un catalyseur efficace, on peut améliorer son efficacité par tâtonnements. Il y a une recherche des catalyseurs nouveaux par chimie combinatoire en effectuant un large échantillonnage de réactifs pour sélectionner les systèmes prometteurs.

Parallèlement, expérimentateurs et théoriciens essaient d'expliquer les processus catalytiques. Comprendre un processus catalytique, c'est aller *au delà d'un simple bilan*, cela nécessite de décrire le parcours des réactifs dans leur environnement. C'est en cela que des progrès devraient voir le jour durant le prochain siècle.

Commençons par une histoire bien connue que mon grand-père m'avait racontée lorsque j'étais enfant. « Un homme avait 3 enfants et 17 chameaux ; à sa mort, son testament attribuait la moitié des chameaux à son fils aîné, le tiers au puîné et le neuvième au plus jeune mais interdisait bien entendu que l'on découpe un chameau. Les frères alors consultèrent un sage qui leur conseilla d'emprunter un chameau et de faire le partage sur le tout, 18 chameaux : 9 pour l'aîné, 6 pour le puîné, 2 pour le cadet. Au terme du partage, il était resté alors un chameau indemne pour rembourser l'emprunt. » Je ne connaissais pas assez les fractions à cet âge, mais le chameau emprunté et rendu me semblait mystérieux et me semble donner une bonne image de ce qu'est un catalyseur : un composé qui *rend possible une réaction chimique mais qui n'est pas lui même modifié* lors de cette réaction; comme le chameau, il rend possible le partage et en ressort indemne.

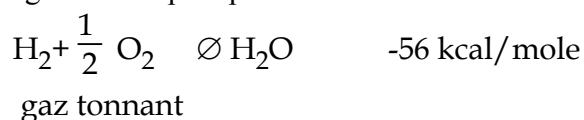
Le mot de catalyse a été créé en 1836 par Berzélius, un baron suédois à l'origine de la chimie moderne, à partir du grec *katalusis*, action de dissoudre. Ce n'est pas un bon exemple du phénomène catalytique qui doit impliquer l'intervention d'un composé

extérieur. Actuellement, excepté si le solvant joue un rôle très spécifique, on ne le considère plus comme un corps étranger mais comme un paramètre physique.

Une notion liée à la cinétique

La notion de catalyse est liée à la *cinétique* par opposition à la *thermodynamique*. D'une manière simplifiée, c'est la thermodynamique qui nous dit si une réaction est possible ou non. La thermodynamique nous apprend qu'il existe des fonctions locales (ou fonctions d'état) qui sont associées aux quantités de matière. Pour simplifier, j'emploierai sans le préciser le terme d'énergie. Une transformation chimique se traduit par un gain ou une perte d'énergie ; ces variations ne dépendent que des réactifs et des produits et sont indépendantes du chemin pour passer des premiers aux derniers. En allant de Grenoble à Gênes vous finirez toujours par avoir descendu 214 mètres, la différence d'altitude entre les deux villes. L'altitude est une fonction locale qui est définie pour les deux villes, celle de départ et celle d'arrivée : la thermodynamique vous apprend qu'on doit pouvoir aller de Grenoble à Gênes sans trop se fatiguer puisqu'on arrive 214 mètres plus bas qu'on est parti. L'inverse est plus fatigant puisque l'on remonte. Il est évident que ce renseignement est insuffisant à décrire votre voyage. Vous pouvez passer par les Alpes et donc monter avant de descendre ; vous pouvez prendre l'avion et monter encore plus haut avant de redescendre ; vous pouvez contourner la montagne en passant par Marseille et la mer. Une voie est plus facile que l'autre. La cinétique étudie les vitesses des réactions. Dans la catalyse, pour poursuivre mon image, on va s'intéresser au moyen de transport et, comme dans la vie, il y a plusieurs choix : on peut choisir le voyage le plus rapide, le moins coûteux ou le plus touristique.

L'expérience montre que les processus contraires à la thermodynamique n'ont jamais lieu. On peut descendre sans effort ; on ne peut monter qu'en fournissant un effort. En revanche, les processus théoriquement permis peuvent aussi ne pas être observés. Il faut posséder le prix du billet pour le voyage mais cela ne garantit pas totalement l'arrivée. S'il y a un puits, personne n'est obligé de tomber au fond. Ainsi les réactions qui s'accompagnent d'un gain d'énergie ne sont pas spontanées :



Cette réaction, qui s'accompagne d'un gain d'énergie¹, devrait se faire facilement ; cependant, elle n'a pas lieu dans les conditions naturelles. C'est en ajoutant du platine que la réaction devient instantanée et explosive. Vers 1817, Davy, et 1823 Döbereiner, avaient déjà observé que cette réaction s'accompagnait alors d'une petite flamme ; c'est le principe de la boîte à amadou utilisée pour produire du feu avant l'existence des allumettes. D'une certaine manière on peut être satisfait que les réactions qui peuvent se faire, ne se fassent pas toujours spontanément. Si cette réaction était spontanée, l'oxygène de l'air serait très vite consommé et la vie ne serait plus possible, l'air devenant irrespirable.

¹Le signe moins traduit un gain d'énergie pour le milieu extérieur : les produits (l'eau) sont plus stables que les réactifs de départ (H₂ et O₂) ; l'excès d'énergie est rendu au milieu extérieur sous forme de chaleur.

On modifie la vitesse d'une réaction de différentes manières en agissant sur l'environnement (en modifiant la température, en exposant à la lumière). La catalyse consiste à *ajouter un produit dans l'environnement pour modifier cette vitesse*.

Un catalyseur peut agir sur un acte élémentaire ou sur le bilan d'une réaction complexe ; enfin il peut orienter vers une réaction plutôt qu'une autre.

Agir sur un acte élémentaire

En général une réaction chimique consiste à casser des liaisons et à en reformer. Au cours du processus, on est souvent amené à casser avant de reconstruire et on passe d'abord par un intermédiaire qui est moins stable en énergie ; c'est ce que l'on appelle un état de transition. Le prix à payer est la montée, c'est-à-dire la différence d'énergie entre l'état de transition et les réactifs (énergie d'activation). Une fois passé le col, on redescend vers les produits sans effort. Un partenaire extérieur modifie les stabilités de l'état de transition et des réactifs. Il se peut que l'état de transition soit davantage stabilisé que les réactifs ; dans ce cas le prix à payer au départ diminue et la réaction est facilitée. On a alors à faire à un catalyseur.

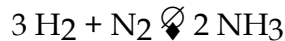
Agir sur le bilan d'une réaction complexe

Le bilan total d'une réaction peut être trompeur.

1) le catalyseur n'apparaît pas dans le bilan global, ce qui est normal : il est présent au début et à la fin et n'est pas modifié.

2) Un bilan ne nous renseigne pas sur la trajet parcouru; pour reprendre l'image du trajet de Grenoble à Gênes, la lecture d'un billet de train nous donne plus de renseignements en indiquant les stations intermédiaires.

La réaction de synthèse de l'ammoniac sur des catalyseurs à base de fer

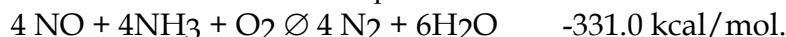


implique la rencontre de quatre molécules ce qui est improbable :

3 fois	$\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_{\text{ads}}$
1 fois	$\text{N}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2 \text{ ads}$
1 fois	$\text{N}_2 \text{ ads} \rightleftharpoons 2 \text{N}_{\text{ads}}$
2fois	$\text{N}_{\text{ads}} + \text{H}_{\text{ads}} \rightleftharpoons \text{NH ads}$
2fois	$\text{NH}_{\text{ads}} + \text{H}_{\text{ads}} \rightleftharpoons \text{NH}_2 \text{ads}$
2fois	$\text{NH}_2 \text{ads} + \text{H}_{\text{ads}} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \text{ads}$
1 fois	$\text{NH}_3 \text{ads} \rightleftharpoons \text{NH}_3$
bilan	<hr/> $3 \text{H}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3$

La réaction est une succession d'étapes avec adsorption² dissociative de l'hydrogène sur le catalyseur, adsorption moléculaire de l'azote qui se dissocie ensuite sur la surface du catalyseur. Il y a ensuite migration des espèces adsorbées et recombinaison jusqu'à désorption de l'ammoniac formé.

La réaction qui permet d'éliminer les oxydes d'azote nocifs qui sont produits dans les usines est aussi une réaction complexe : elle s'écrit

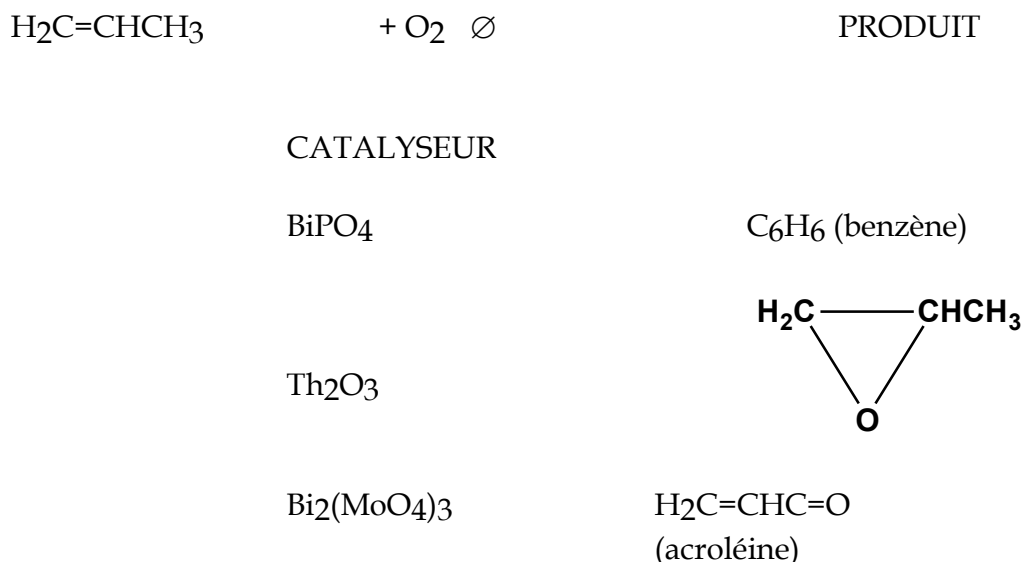


Une équation faisant appel à neuf molécules ne peut pas être élémentaire : il est impensable de supposer la rencontre simultanée de neuf molécules, la rupture d'un grand nombre de liaisons et la formation d'autres. Quatre électrons doivent changer de place. La réaction globale n'est que le bilan d'une succession d'étapes élémentaires auquel le catalyseur doit participer. Le catalyseur est un oxyde de vanadium; son écriture n'apparaît pas dans le bilan global car il n'est pas consommé lors de la réaction.

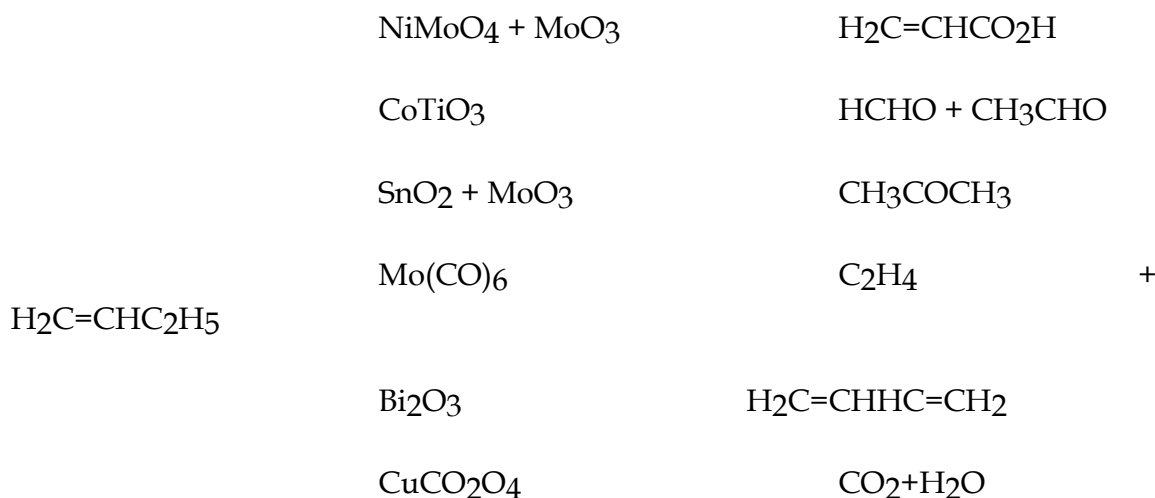
Orienter vers une réaction plutôt qu'une autre

Si vous partez en voyage depuis Grenoble, il n'est pas évident que vous souhaitez aller finalement à Gènes, vous pouvez changer d'humeur. Les routes conduisent vers beaucoup de destinations plus tentantes ; il en est de même en chimie et des réactifs peuvent se combiner de multiples façons pour conduire à des produits différents en passant par des réactions concurrentes. Le catalyseur modifie les données du jeu et donc oriente vers un résultat plutôt qu'un autre ; on parle alors de *sélectivité*. Dans la réaction d'oxydation du propène, chaque catalyseur peut orienter vers un produit plutôt qu'un autre.

Oxydation du propène



²Le mot adsorption est à distinguer du mot absorption qui concerne les rayonnements ; la lumière est absorbée par un composé tandis qu'une molécule (l'adsorbat) se dépose (est adsorbée) sur un substrat.



Le turnover

Pour compléter la définition d'un catalyseur, il faut aussi introduire la notion de turnover. Une caractéristique du catalyseur est de ne pas être consommé par la réaction ; on dit qu'il est régénéré. Une conséquence immédiate de ce fait est que le catalyseur peut resservir après emploi. Les réactions se répètent en principe indéfiniment. Bien entendu, je décris là une situation idéale ; en réalité le catalyseur vieillit. Les catalyseurs métalliques sont recouverts d'espèces qui bloquent leur activité : il s'agit principalement de dépôt de carbone (cokage, dépôt de polymères) et d'empoisonnement par le soufre. L'efficacité du catalyseur dépend du nombre de réactions successives. Cela est traduit par le terme anglais de turnover. Si le bilan financier est favorable, les catalyseurs sont retraités. Le coût de récupération d'un métal précieux sur alumine se situe aux alentours de 30F par kg. Dans le cas des pots catalytiques, les quantités de métaux précieux sont en général trop faibles pour être récupérées. Enfin, comme « à toute chose malheur est bon », on peut profiter du phénomène d'empoisonnement. On peut utiliser une petite quantité de poison sous forme de prétraitement pour bloquer des réactions parasites et augmenter la sélectivité d'un catalyseur.

Les quatre principaux domaines de la catalyse

Maintenant que nous avons défini ce qu'est un catalyseur, je vais présenter les principaux domaines de la catalyse qui concerne en fait presque toute la chimie. On peut les classer en 4 domaines principaux : la chimie organique (c'est la catalyse acido-basique), la biochimie (ce sont les enzymes), la chimie organométallique (c'est la catalyse homogène) et la chimie des surfaces (la catalyse hétérogène).

La catalyse acido-basique

Gould, un chimiste organicien, a fait remarquer que la moitié des réactions décrites dans une encyclopédie (les 76 chapitres des 8 tomes de *Organic Reactions*) sont catalysées par des acides, des bases ou les deux. Plus l'acide ou la base sont forts, plus le catalyseur est

puissant. La vitesse de la déshydratation des diols, des composés qui ont deux fonctions OH, corrèle avec l'acidité des acides carboxyliques qui sont utilisés comme catalyseurs.

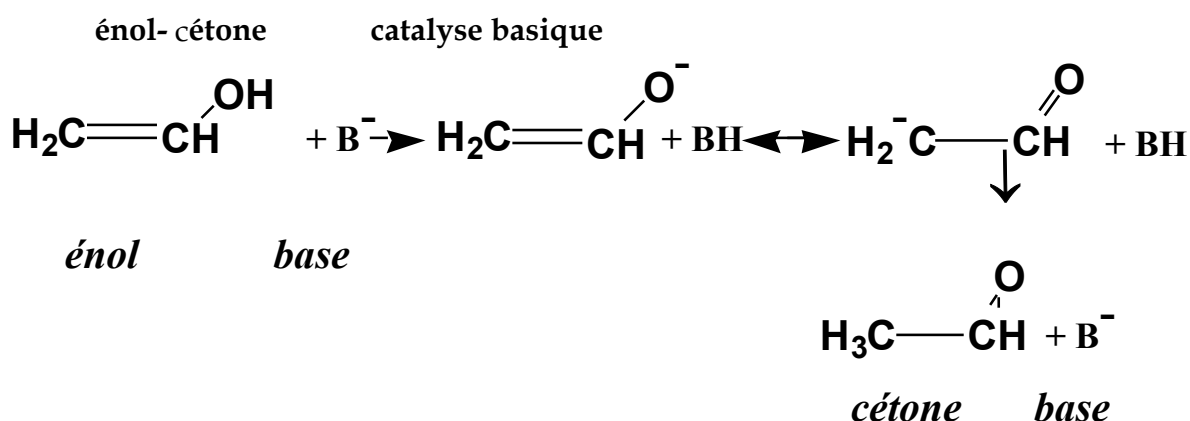
La catalyse acido-basique évite la rupture d'une liaison sans compensation initiale.

Prenons comme exemple la transformation d'énol en cétone, deux composés qui ont

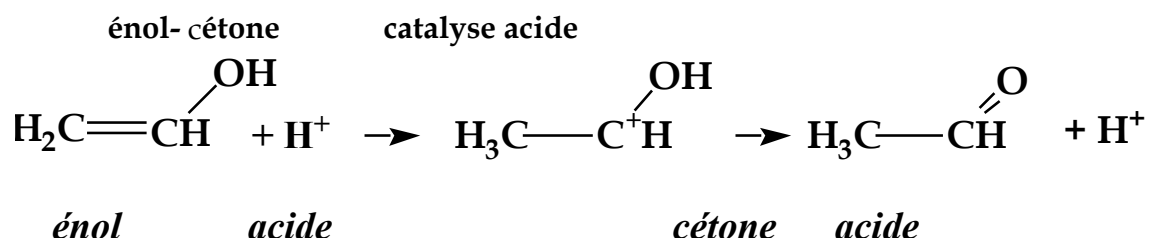
la même formule brute. L'énol $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{OH}$, le produit le moins stable, se

transforme en une cétone $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$, l'acétaldéhyde, qui est produit le plus stable, en milieu basique ou acide. L'isomérisation d'énol en cétone implique la migration d'un hydrogène de l'oxygène au carbone. Sans catalyseur, il faudrait qu'une liaison OH se rompe, ce qui coûte de l'énergie, avant que le proton puisse se déplacer et se lier au carbone. La dépense d'énergie précède le gain ce qui pose des problèmes de trésorerie ; il faut payer d'avance et se faire rembourser à la fin. Il est en général préférable que les formations et ruptures de liaisons soient concertées.

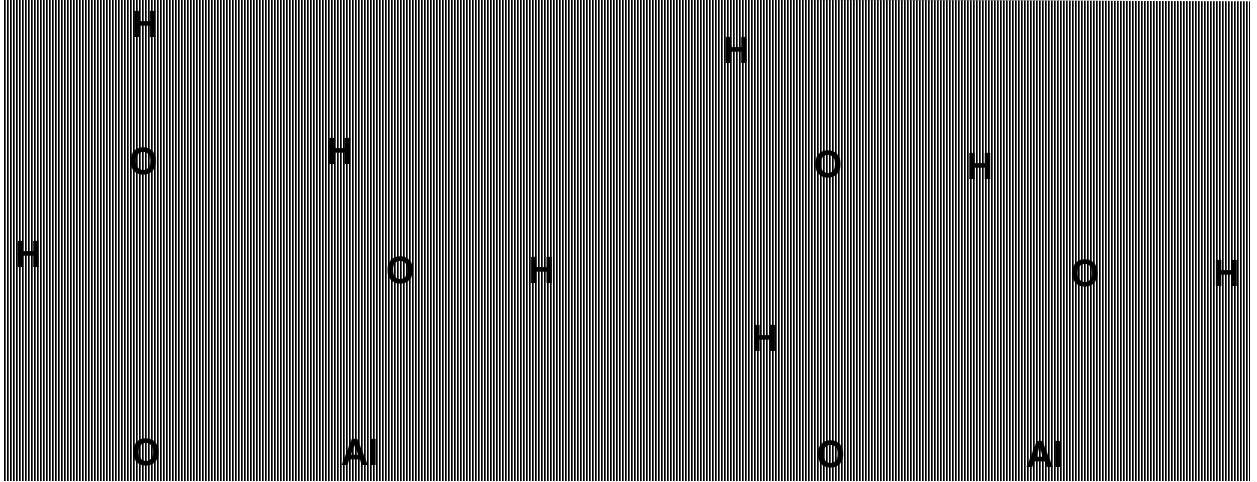
Dans la catalyse basique, la rupture de O-H s'accompagne de la formation d'une liaison B-H. On obtient alors un énolate que l'on peut écrire de deux manières et de là la cétone.



Dans la catalyse acide, la formation de liaison C-H précède la rupture de O-H. L'hydrogène qui se retrouve dans la liaison C-H n'est pas celui de la liaison O-H de l'énol.



La dissociation de l'eau est difficile car les liaisons O-H sont fortes. Elle se fait néanmoins assez facilement sur une surface d'alumine en présence d'une seconde molécule d'eau. Il s'agit d'une catalyse à la fois acide et basique.



Les enzymes

Les enzymes sont des catalyseurs très sélectifs et très performants qui catalysent des réactions biochimiques. Ce sont des protéines qui peuvent aussi comporter une partie non protéique appelée coenzyme laquelle contient souvent un ion métallique. Les vitamines en se fixant dans le corps se transforment en coenzymes et participent au phénomène catalytique nécessaire à la vie. Les enzymes sont très spécifiques, n'agissant que sur un seul substrat ou sur une famille de composés ayant des analogies structurales.

La spécificité vient de 2 facteurs : *l'appariement* pour que le catalyseur soit présent et *l'acte catalytique lui même* qui est localisé sur un site particulier en général distinct du site de fixation. L'enzyme doit épouser une forme complémentaire du substrat pour s'adapter. Elle doit se déformer et pouvoir adopter la forme correcte (conformation). L'appariement est maintenu par des liaisons (ponts disulfure, liaisons hydrogène...). Ce rapprochement permet le contact en un site particulier différent des sites de fixation, *le site actif* où se produit la réaction catalysée.

L'adaptation géométrique est un préalable à l'acte catalytique. Le processus de repliement s'opère très rapidement 10^{-2} secondes. Cette rapidité est surprenante (paradoxe de Levinthal, 1968) : S'il fallait échantillonner toutes les possibilités de formes d'une protéine (2^{100} conformations à une vitesse de l'ordre de celle des fréquences de vibrations 10^{13} Hz), l'âge de l'univers n'y suffirait pas. C'est une des difficultés de la simulation. L'acte catalytique lui-même est semblable à ceux des autres domaines de la catalyse qui peuvent servir de modèle à la catalyse enzymatique.

Les inhibiteurs empêchent la catalyse. Soit ils ressemblent au substrat et trompent l'enzyme qui se fixe sur eux et n'est plus disponible (concurrence- inhibiteurs compétitifs), soit ils modifient l'enzyme en se fixant sur le site actif sans empêcher la fixation.

La catalyse homogène

L'appellation homogène s'oppose à celle d'hétérogène. Dans la catalyse homogène, le catalyseur est un complexe organométallique dans une solution qui constitue un milieu homogène. C'est un composé bien connu tant du point de vue géométrique qu'électronique. Dans la catalyse hétérogène, la catalyse se produit à l'interface d'un solide et d'une phase liquide ou gazeuse. Le catalyseur est un site de la surface du solide qui varie selon l'emplacement. L'intérêt de la catalyse homogène est qu'elle peut être davantage contrôlée ; elle concerne un site unique dont l'environnement est bien défini.

La réaction se produit au cours d'un "cycle catalytique" au cours duquel le complexe de métal de transition passe d'une forme moins stable à une forme plus stable puis est régénéré. On relie la stabilité des complexes métalliques à un décompte des électrons de valence : 16 ou 18, 18 pour les composés les plus stables, 16 dans les cas des catalyseurs que l'on utilise.

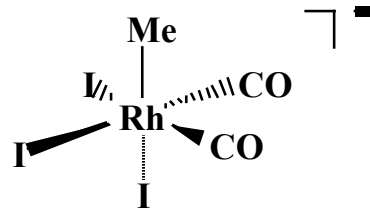
Le catalyseur dont je vais parler, $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$, a quatre ligands (quatre groupes d'atomes liés au métal) et 16 électrons :

Rh^+ a 8 électrons de valence. Les 4 ligands I^- et CO apportent 2 électrons chacun



soit un total de 16 pour

La forme intermédiaire que l'on va retrouver est $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_3\text{Me}]^-$ a 6 ligands, les

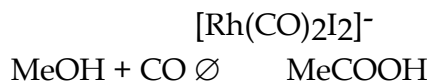


trois I^- , les deux CO et Me^- apportent 12 électrons pour

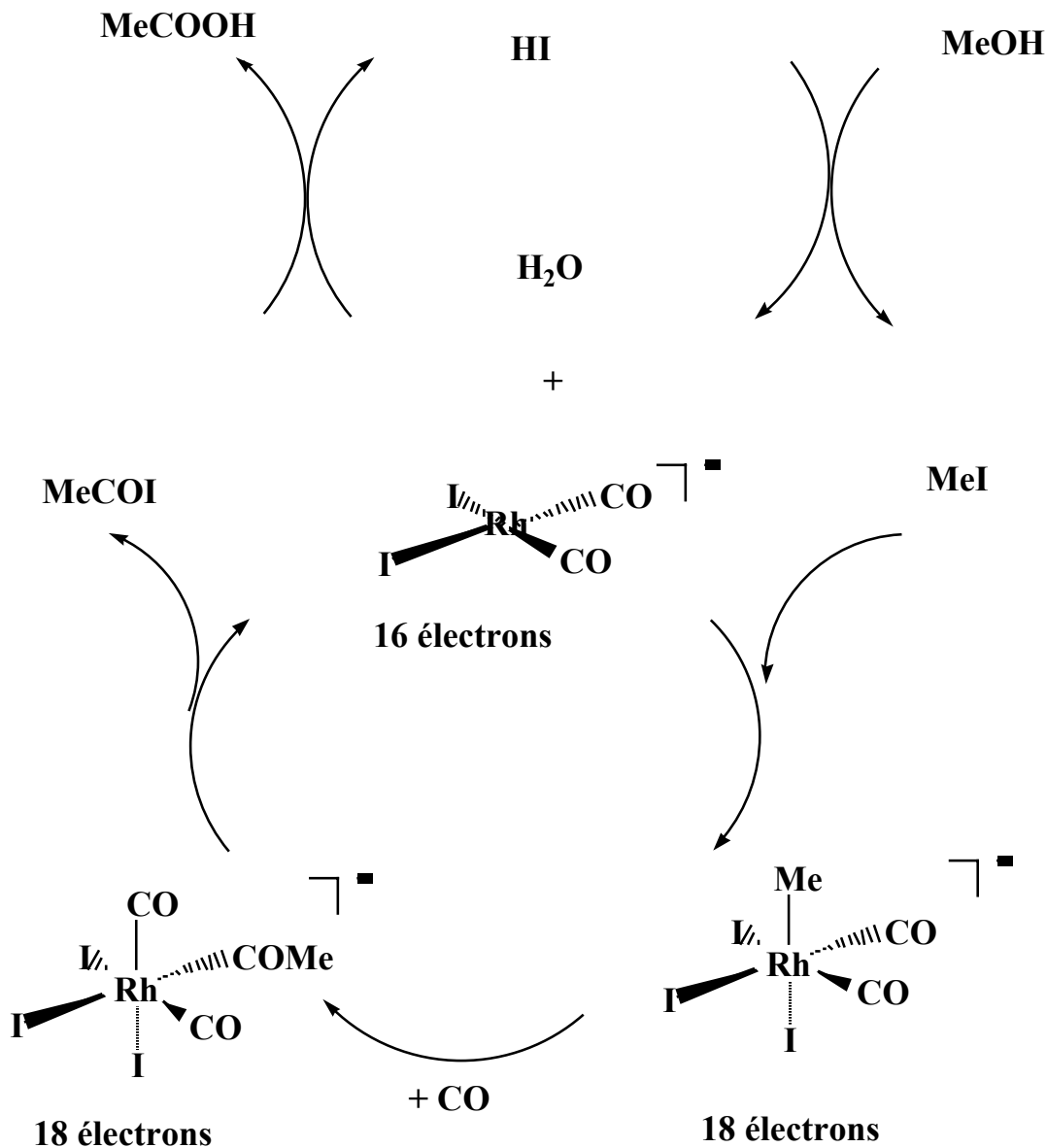
Le rhodium est sous la forme de Rh^{3+} avec 6 électrons de valence. Cela conduit à un total de 18 électrons.

Ces complexes vont se retrouver dans le procédé Monsanto de formation de l'acide acétique. La production d'acide acétique est de 4 mégatonnes par an dont la moitié est réalisée par ce procédé Monsanto. Ce procédé est extrêmement efficace. Le turnover est de 10 à 100 réactions par seconde et la durée de vie du catalyseur correspond environ à dix millions de réactions consécutives (quelques heures à une journée).

La réaction consiste en l'insertion d'un CO entre le carbone et l'oxygène du méthanol en présence du complexe métallique que je viens de décrire.



Le méthanol est formé par un mélange CO/H_2 et le catalyseur, $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$, est formé à partir de n'importe quelle source de rhodium et d'iodure.



Le cycle inf\u00e9rieur est le cycle catalytique ; il effectue la transformation $\text{MeI} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{MeCOI}$ et implique un complexe \u00e0 16 \u00e9lectrons qui permet l'addition du groupe m\u00e9thyle en formant un complexe \u00e0 18 \u00e9lectrons. Celui-ci se r\u00e9arrange pour ins\u00e9rer CO puis lib\u00e9rer MeCOI en reformant le complexe \u00e0 16 \u00e9lectrons. Le cycle sup\u00e9rieur correspond juste \u00e0 un \u00e9change entre les groupes OH et I, catalys\u00e9 par l'eau et HI.



L'inconv\u00e9nient majeur du proc\u00e9d\u00e9 est le prix du catalyseur. Le complexe de rhodium est on\u00e9reux : 1 mole de complexe de rhodium co\u00fbte 210 000 FF environ. Par contre, les iodures sont bon march\u00e9 ; leurs inconv\u00e9nients sont d'\u00eatre corrosifs.

Les processus homog\u00e8nes \u00e0 grand turnover sont h\u00e9las rares.

La catalyse hétérogène

La supériorité de la catalyse hétérogène sur la catalyse homogène vient précisément du turnover. Les réactions se reproduisent beaucoup plus vite sur un même site actif; ces sites actifs sont beaucoup plus nombreux.

Les catalyseurs principaux sont les métaux, les oxydes de métaux et les zéolithes. Les métaux utilisés en catalyse sont ceux de la droite du tableau périodique ; ils comportent les métaux précieux, rhodium et platine. Les métaux servent principalement aux pots catalytiques (dans une proportion qui fait penser à un gaspillage), au raffinage pétrolier (il s'agit de transformer un hydrocarbure à faible indice d'octane en un autre à plus fort indice d'octane) et à la production de produits à valeur ajoutée par exemple, la formation d'aromatiques utilisables ensuite pour la fabrication de nylon ou de polyesters, plus généralement pour les produits de base où intervient la chimie (les parfums, les colorants, l'habillement, les matériaux nouveaux et les médicaments ; c'est notre environnement quotidien et il vaut mieux utiliser le pétrole en le valorisant qu'en le brûlant). Les métaux sont aussi une denrée précieuse et limitée. Le coût du platine est de l'ordre de 160 000 FF le kilo. En 1999, la joaillerie est restée l'usage majoritaire pour le platine (48 %), mais les pots catalytiques en ont consommé 27 %. L'industrie (en globalisant les usages pour la chimie, l'électricité, le pétrole et les verres) a seulement représenté 17 %.

L'inconvénient de la catalyse hétérogène est que le catalyseur est très difficile à caractériser. Il comporte de nombreux sites qui ne sont pas tous semblables et qui peuvent avoir des activités différentes.

Les différents substrats métalliques

Les métaux se présentent sous forme d'agrégats, de monocristaux ou de métal déposés sur un support, de la silice ou un oxyde de métal.

Les **agrégats** sont probablement les plus intéressants du point de vue industriel : la réaction se produisant en surface, il y a une forte proportion d'atomes en surface par rapport aux atomes enfouis à l'intérieur. Ces atomes ont peu de voisins et se lient donc plus facilement. Ils ont le défaut pour l'analyse d'être assez mal définis. Il y a beaucoup de structures proches et il est difficile de caractériser un site actif. Parallèlement, il est difficile de les modéliser par une approche théorique. C'est pourquoi il est utile de comprendre la catalyse à partir de **monocristaux** moins performants mais mieux caractérisés. Il est important de bien caractériser le système étudié dans des conditions bien reproductibles, la nature du site actif étant bien déterminée. Les faces cristallines des métaux purs se prêtent bien à la caractérisation. On peut tailler les cristaux ou les faire croître de façon à avoir une face bien définie où tous les sites sont semblables. La périodicité est utilisée pour les mesures spectroscopiques. Elle sert aussi au théoricien pour la modélisation. Toutefois, l'étude sur des surfaces bien propres a révélé des surprises.

À l'origine de la catalyse par les métaux, Sabatier (chimiste français du début du siècle dernier, prix Nobel en 1912) avait étudié des réactions d'hydrogénation et utilisait le fait que l'hydrogène se dissociait très facilement en présence de platine.



Récemment, Somorjai, professeur à Berkeley, a montré que la probabilité de rompre une liaison H-H sur la face la plus stable du platine était en dessous de la limite de

détection, 10^{-3} . Cette probabilité croît sur des faces moins denses et donc plus réactives ; elle est proche de l'unité sur des surfaces à marches et près des défauts.

Le plus souvent, la surface d'un catalyseur n'est pas une surface parfaite engendrée par une coupure franche du cristal ; il y a des défauts, des marches, des terrasses. Les adsorptions se font différemment sur ces irrégularités de la surface. L'adsorption peut être plus forte au sommet d'une marche par ce que les atomes sont moins coordonnés ou au pied des marches car il y est plus facile de former plusieurs liaisons à la fois. Les espèces adsorbées qui vont intervenir dans la catalyse peuvent se retrouver majoritairement près des défauts.

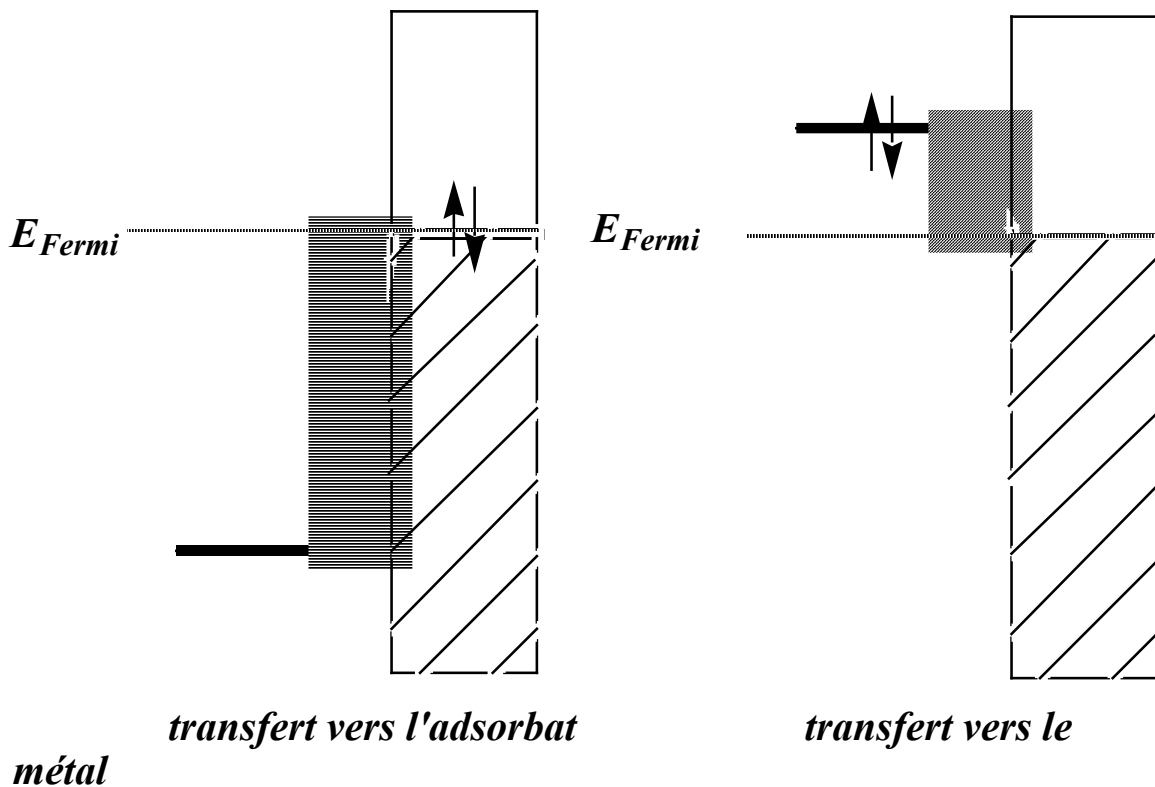
Enfin, la présence d'un support peut modifier la chimisorption des réactifs et des produits. L'effet est très grand par exemple sur l'hydrogénation de CO. Cette réaction a lieu bien plus facilement quand le nickel est déposé sur de l'oxyde de titane que lorsque le nickel est massif.

Facteurs contrôlant l'adsorption

Le contrôle électronique

Dans les cristaux, le rhodium, le platine et le cuivre ont la même topologie (cubique à faces centrées) ; le mode d'adsorption, la force d'adsorption et la hauteur de la barrière d'adsorption varient avec la nature du métal. Ces variations reflètent bien l'importance du décompte électronique (ces métaux n'ont pas le même nombre d'électrons de valence, 9, 10 ou 11). Notons qu'à la différence des complexes de métaux de transition, on ne peut plus attribuer 2 électrons aux liaisons. Le nombre d'électrons par liaison varie et reste inférieur à 2. Il s'agit là d'une différence fondamentale avec les petits systèmes moléculaires où les électrons sont affectés par paires aux liaisons. Contrairement au complexe de métal de transition, aucun décompte des électrons n'obéit à des règles simples (comme le décompte de 16 ou 18 électrons).

En revanche, comme il y a un grand nombre d'atomes de métal, il y a un nombre encore plus grand d'électrons d'énergies très voisines. On peut facilement ajouter ou prendre un électron à ce total. Le niveau d'énergie le plus élevé des électrons du métal, le niveau de Fermi, va jouer un rôle déterminant. L'adsorbat va prendre ou donner des électrons suivant qu'il a la possibilité de loger ces électrons mieux ou moins bien en terme d'énergie. On dit que le *métal sert de réservoir d'électrons*.



Les électrons transférés modifient la structure de l'adsorbat et forcent également le métal à se déformer. On dit qu'il y a reconstruction de la surface, induite par l'adsorption. On pense maintenant que cette reconstruction des atomes de surface peut avoir une influence importante sur la catalyse.

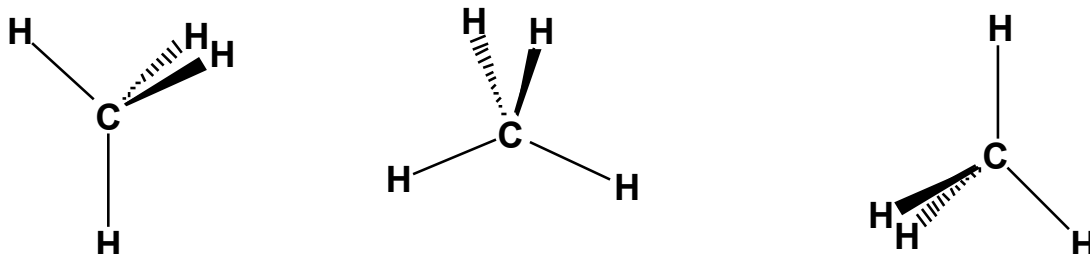
Le contrôle géométrique. Les symétries du site actif. L'analogie avec les structures familières

Il est difficile de séparer ce qui est géométrie de ce qui est interaction d'électron. Les interactions concernent les électrons mais pour qu'une interaction se fasse, il faut une parenté géométrique (une symétrie commune). Les premiers modèles d'adsorption ont recherché une analogie entre les structures des sites actifs et des adsorbats : le benzène est hexagonal et s'adsorbera bien sur la face "hexagonale" des métaux. S'il y a du vrai dans cette idée qui guide toujours lorsque l'on recherche un modèle plausible, son application est loin d'être automatique. L'adsorption se fait également sur la face "carrée". Cette face est même assez réactive car elle est moins dense et que les atomes les moins coordonnés sont plus réactifs. Revenons à la face hexagonale qui possède trois sites principaux : au dessus d'un atome, en pont entre deux atomes, au milieu de trois atomes. La meilleure façon de placer le benzène pour garder la symétrie hexagonale serait de centrer le benzène à la verticale d'un atome. Les deux autres sites conduisent à une perte de symétrie. Ce sont pourtant eux qui sont occupés : sur le rhodium, le benzène est centré au dessus d'un site ternaire et sur le platine au dessus d'un site en pont.

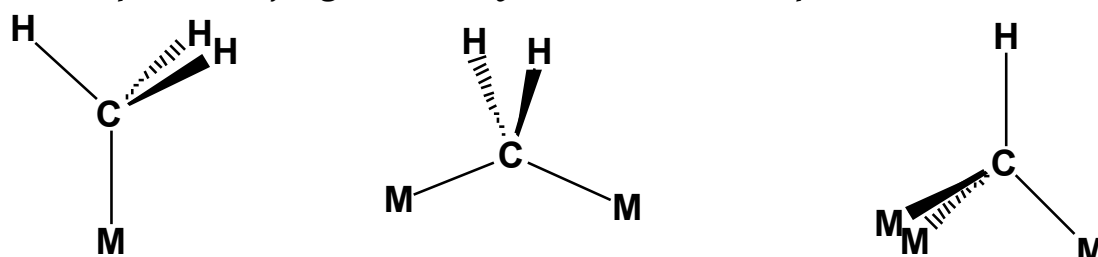
L'analogie avec les structures familières nous suggère des modes d'adsorption qui nous paraissent logiques. Si l'on prend pour modèle la structure du méthane, on a

l'impression de retrouver cette structure lorsque les fragments d'hydrocarbures sont adsorbés de façon à ce que le carbone ait toujours quatre voisins. On prédit alors des modes d'adsorption différents pour CH, CH₂ et CH₃ sur la face hexagonale des métaux.

trois orientations du méthane



l'adsorption des fragments d'hydrocarbure correspondante



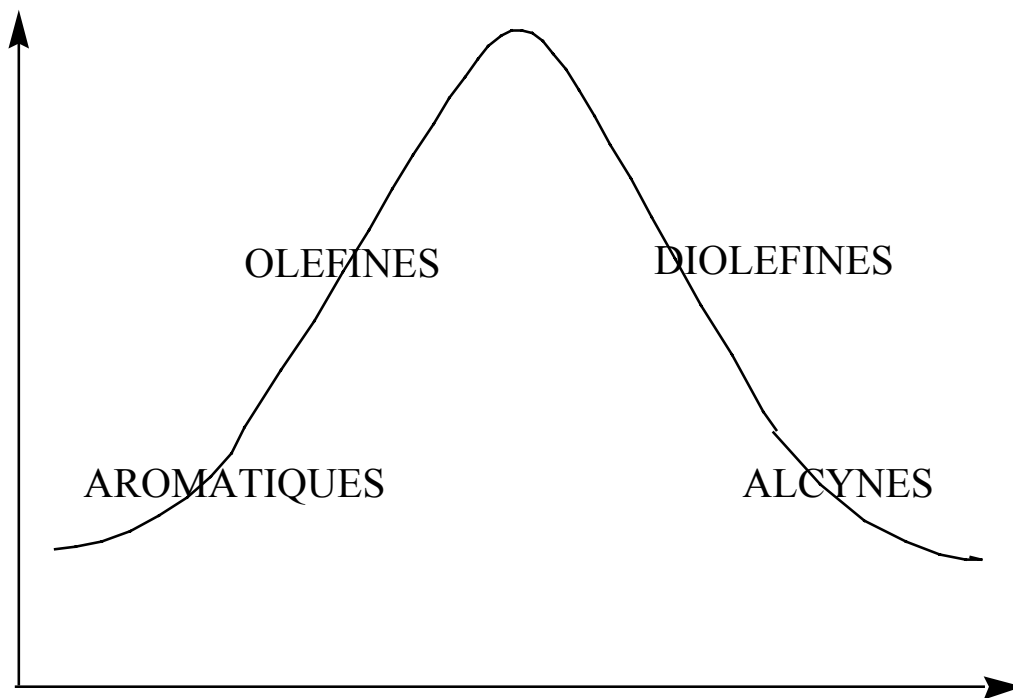
CH₃ au dessus d'un atome CH₂ en pont CH en site ternaire

Le site d'adsorption est en général bien celui-là, mais pas toujours ; dans le cas du nickel, le site ternaire est toujours plus favorable que les autres.

Adsorption et Catalyse

L'adsorption est nécessaire à la catalyse mais cette dernière ne se résume pas à l'adsorption. Sans adsorption il n'y a pas de catalyse possible, mais il ne faut pas qu'une adsorption soit trop forte. Sabatier avait déjà énoncé que la stabilisation de l'intermédiaire commun avec le catalyseur devait être *assez stable mais sans excès*. Un bon catalyseur doit former *des liaisons de force intermédiaire*. S'il forme des liaisons trop faibles, il est inefficace et s'il forme des liaisons trop fortes, les espèces adsorbées sont figées sur la surface et ne se recombinent plus. Il y a donc une situation optimale et l'efficacité des métaux représentée en fonction de la force d'adsorption a une allure de volcan. En terme d'efficacité, il faut "remonter la pente". Cela signifie adsorber plus fort pour les aromatiques et moins fort pour les alcynes. Pour la compréhension de la catalyse, c'est une difficulté car il ne faut pas forcément tirer des modes d'adsorption des conclusions immédiates sur la réactivité.

VITESSE DE REACTION



FORCE D'ADSORPTION

Un autre exemple sur la distinction entre science des surfaces qui étudie l'adsorption et catalyse, concerne l'abondance des produits adsorbés. La première s'applique à observer les espèces adsorbées les plus nombreuses. Ce renseignement là n'est pas forcément le bon pour la catalyse. L'adsorption de l'éthylène sur le rhodium conduit à plusieurs sortes de composés d'adsorption : majoritairement, on obtient un fragment fortement adsorbé, l'éthylidyne, CCH_3 . C'est lui que l'on voit et que l'on calcule comme étant le plus stable. Pourtant, l'hydrogénation de l'éthylène concerne l'espèce moléculaire faiblement liée (complexe- π) qui est très minoritaire sur la surface. La réaction est un million de fois plus rapide que sur le produit majoritaire !

Les mécanismes de réaction

J'ai parlé jusqu'à présent surtout d'adsorption pour les métaux; je vais dire quelques mots des mécanismes de réaction (mécanisme de type **Ealey-Rideal**). On a longtemps interprété l'hydrogénation catalytique de double liaisons en supposant qu'un seul des réactifs était adsorbé. L'hydrogénation se fait d'un même côté de la double liaison au contraire des additions en phase gazeuse. Dans ce modèle, l'adsorption ne concerne qu'un des deux réactifs, l'autre réagit sous forme de gaz (la molécule gazeuse attrape au vol son partenaire adsorbé sur la surface). Le nickel dissocie l'hydrogène qui est adsorbé et réagit sur la face de l'éthylène qui se placerait au dessus de lui. L'inverse conduirait à la même orientation pour les hydrogènes. Ce type de réaction implique des mécanismes peu sensibles à la surface puisque l'un des réactifs détache l'autre sans vraiment interagir avec la surface est en fait rare. Le mécanisme le plus courant n'est pas celui-là. Les réactifs sont adsorbés tous les deux ; c'est le mécanisme de **Langmuir-Hinshelwood**. L'hydrogénation

procède par un tel mécanisme. Les molécules adsorbées (ou les fragments adsorbés si l'adsorption est dissociative) doivent alors migrer sur la surface pour se rencontrer. Les espèces adsorbées sont en effet souvent mobiles sur la surface. Les images un peu guerrières de ces deux mécanismes sont pour la première un oiseau de proie saisissant sa victime à partir du ciel et pour la seconde un combat de fantassins.

Les autres substrats

Les **oxydes de métaux** (également les chlorures) offrent davantage de possibilités que les métaux. Ils présentent 2 types d'atomes en surface : un cation métallique et l'ion O^- ; le site métallique est acide et le site O^- est basique. Sur les surfaces anhydres, tous les composés organiques, lorsqu'ils ne se dissocient pas se lient aux cations métalliques qui sont des sites acides. Quand l'interaction est forte, ils se dissocient en une paire d'ions qui s'accouplent avec les sites de surface de charge opposée.

Les zéolithes. Les solides microporeux sont des structures dans lesquelles on peut incorporer des composés d'intercalation qui peuvent être confinés et réagir. Ils sont constitués de feuilletts. Les silicates d'aluminium (zéolithes ou tamis moléculaires) sont constitués de réseaux de cages avec des sites acides et basiques. Ce sont d'excellents catalyseurs pour le craquage catalytique du pétrole. Encore une fois la structure poreuse imite la nature. Les os sont faits d'apatite dont la structure est très proche.

PERSPECTIVES

J'ai insisté sur le fait que la catalyse concernait presque toute la chimie ; les réactions élémentaires engendrées par la rencontre de deux réactifs sont rares. Le développement de la catalyse me semble lié à celui de la chimie et correspondre à une prise en compte plus complète de ce qu'est une réaction; j'ai insisté sur le fait qu'on doit aller au delà d'un simple bilan. C'est peut-être un peu décevant de ne pas annoncer de révolution pour le prochain siècle mais la science est aussi faite d'évolutions et d'approfondissement. Nous avons les concepts pour comprendre la matière; mais il reste un énorme travail de connaissance et il s'agit de dominer les transformations de matière pour en accepter certaines et en écarter d'autres.

La science moderne s'applique en ce moment à explorer l'action des catalyseurs à l'échelle moléculaire. La science des surfaces fournit des moyens de concevoir rationnellement la modification de l'activité catalytique et de la sélectivité. Le but est d'aller vers 100 % de sélectivité. Pour cela il faut utiliser différents ingrédients qui demandent de bien comprendre ce qui se passe :

- bloquer des sites trop réactifs de manière à choisir le site actif ;
- utiliser des catalyseurs bifonctionnels : des alliages. C'est déjà exploré pour les pots catalytiques ;
- modifier les propriétés par des interactions métal-support.

La catalyse est par excellence un domaine frontière. C'est vrai de la catalyse enzymatique; c'est vrai au premier degré pour la catalyse hétérogène; on est à l'interface solide-liquide, solide-gaz solide-liquide ou solide-solide. C'est l'interface entre l'air, la mer et la terre; celle des côtes qui a été très importante pour l'origine de la vie et l'évolution des espèces.

On fait à la catalyse, comme à la chimie, un mauvais procès l'associant à un développement industriel effrayant parce que polluant. C'est une sorte d'injustice que de rejeter sur cet outil, la crainte que nous avons sur l'usage qu'en font les hommes. La catalyse est nécessaire à la vie et, dans l'usage que nous en faisons, les préoccupations de dépollution sont maintenant très importantes.

Au début du XX^e siècle (1902), Ostwald développa le processus d'oxydation de l'ammoniac en monoxyde d'azote comme précurseur de la fabrication d'acide nitrique. Nous nous intéressons aujourd'hui à la réaction inverse, celle de la réduction du monoxyde d'azote pour protéger notre environnement. Comprendre la chimie c'est maîtriser les transformations. Comme tous les autres outils, et comme d'une façon plus générale toute connaissance, elle peut conduire à un bon ou un mauvais usage et les développements suivent les choix politiques et les financements qui en découlent.

Peut-on se diriger dans le monde des transformations de la matière dans un sens toujours favorable en évitant des contreparties négatives ? La catalyse nous aide à faire les meilleurs choix. Je ne suis pas sûr que l'existence de contreparties soit tout à fait mauvaise. Quand j'ai parlé d'empoisonnement, j'ai dit qu'on pouvait détourner ce phénomène à notre profit. On a en ce moment tendance à faire du progrès une valeur négative ; il est vrai que chaque progrès s'accompagne d'inconvénients. Il en serait autrement, ce serait un facteur de déséquilibre pour le monde, l'évolution n'étant plus contrôlée. Ce que nous appelons inconvénient joue à mon sens également un rôle modérateur en freinant l'évolution et en permettant au monde de conserver son équilibre. La meilleure connaissance des évolutions possibles devrait nous aider à faire les meilleurs choix et réduire les inconvénients.

Il me semble paradoxal d'opposer chimie et nature. La maxime de Lavoisier "rien ne se crée, rien ne se perd, tout se transforme" montre bien que la chimie ne fait que redistribuer les cartes qui sont dans la nature. J'ai voulu montrer que la catalyse aidait à contrôler ces redistributions. L'importance de la catalyse est primordiale dans le corps humain. Les réalisations que nous faisons dans le monde technologique et industriel ne sont encore que des imitations de processus naturels, souvent encore des imitations grossières, mais la catalyse devrait permettre de se rapprocher des transformations fines et maîtrisées que la nature sait opérer.