

Journées plénières du GDR EMIE

10-14 Juin 2024 à Biarritz

Grille de lecture alternative en cinétique chimique à très basse température : pourquoi l'efficacité des réactions en phase-gazeuse est surestimée ?

Olivier Durif[†]

[†] Kungliga Tekniska högskolan (École royale polytechnique), Département de Chimie, Stockholm, Suède

I) Le contexte général

Les expériences de la vie quotidienne nous l'enseignent: la température est un facteur crucial dans l'efficacité des réactions chimiques.

La chaleur favorise la possibilité d'une réaction entre deux molécules. C'est par exemple le principe du moteur à combustion: un piston est actionné pour compresser de l'air et augmenter sa température. Au-delà d'un certain seuil critique, le mélange air/carburant s'enflamme, provoquant des réactions chimiques très efficaces qui restituent de l'énergie. Une fois initiée à haute température, la réaction s'auto-entretient.

Le froid, au contraire, ralentit la vitesse des réactions chimiques. C'est pour cela que les aliments se conservent mieux dans un réfrigérateur ou, encore mieux, dans un congélateur, ralentissant les processus d'oxydation et de décomposition.

Cependant, depuis environ 30 ans, des scientifiques ont rapporté une augmentation exceptionnelle de la réactivité chimique pour des systèmes en phase gazeuse en dessous d'environ 100 K (approximativement -200°C). Cette augmentation surprenante de l'efficacité des réactions chimiques a été mesurée en laboratoire de manière quasi systématique pour une panoplie de systèmes au cours des dernières décennies. La raison invoquée derrière ce phénomène serait un effet tunnel de la mécanique quantique, qui prédominerait à ces très basses températures.[1]

Pourtant une autre interprétation de ces résultats à priori surprenant existe: les signaux mesurés ne correspondent pas à une augmentation de la réactivité chimique, mais à un effet de diffusion, qui constitue un artefact de détection dans le cadre de ces mesures.[2]

III) L'objet de la controverse

Un exemple emblématique de cette erreur d'interprétation est un article publié dans la prestigieuse revue Science, en 2007.[4]

L'eau catalyserait les réactions en phase-gazeuse à ces très basses températures et les résultats des observations sont soutenues par des calculs de chimie quantique. La réaction testée ici est celle entre CH_3CHO et OH.

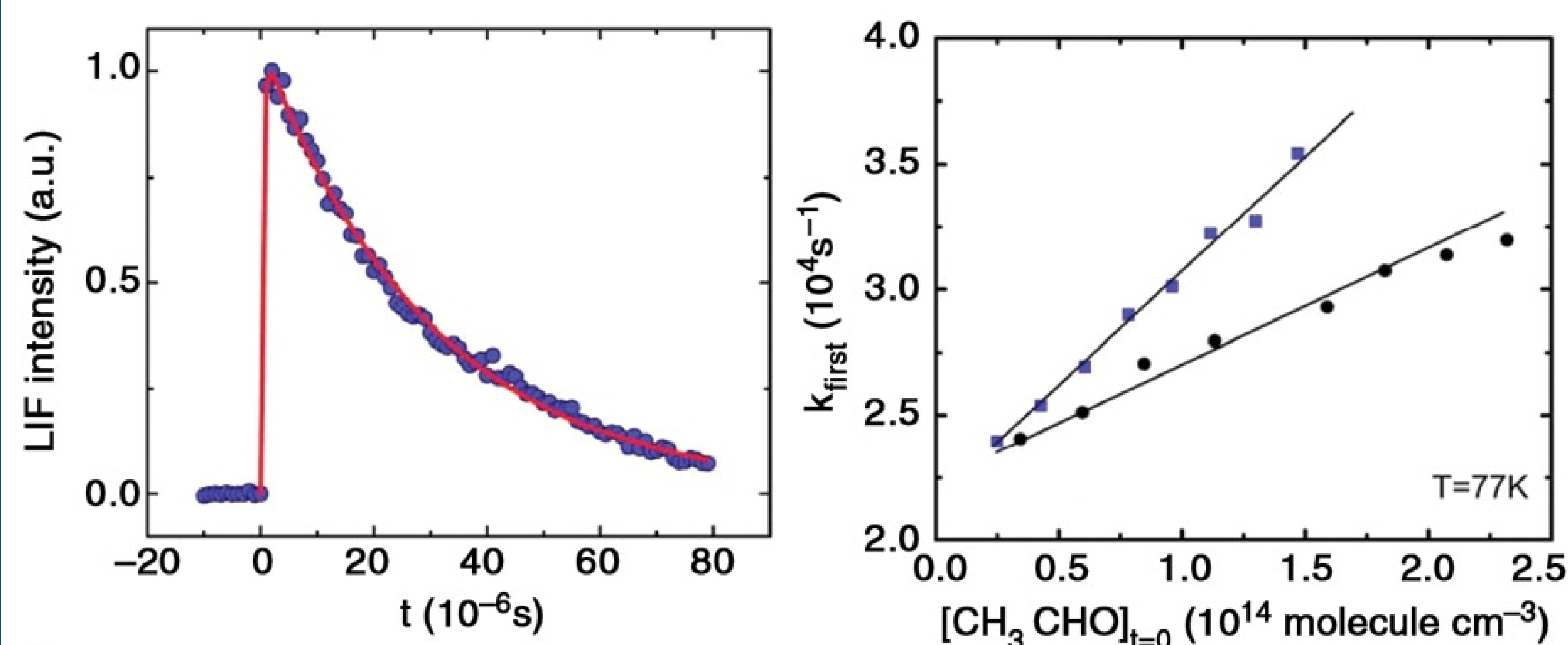


FIGURE 2 – Extrait de l'étude[4]. À gauche, une mesure par LIF suivant le radical OH à une certaine concentration en CH_3CHO , à droite la courbe de pseudo premier-ordre rapportant les vitesses des décroissances exponentielles en fonction du CH_3CHO avec et sans eau.

Que faut-il remarquer sur ces graphiques typiques (Figure 2), comme dans plusieurs centaines d'études dans la littérature scientifique ? → IV)

II) La mesure cinétique par écoulement dense

La mesure cinétique en phase-gazeuse à très basse température s'effectue par une méthode dite d'écoulement supersonique uniforme. Derrière le nom barbare, le principe est simple: un écoulement de haute densité (10^{16} cm^{-3} à 10^{17} cm^{-3}) est produit en pompant un réservoir à travers une tuyère. La détente du gaz provoque une chute de densité et un refroidissement permettant d'atteindre les températures pertinentes pour l'astrochimie (1 K à 100 K). Si la détente est uniforme en densité et en température, des mesures cinétiques sont alors possibles (généralement dans une gamme de temps réactionnel de 10 μs à 500 μs).

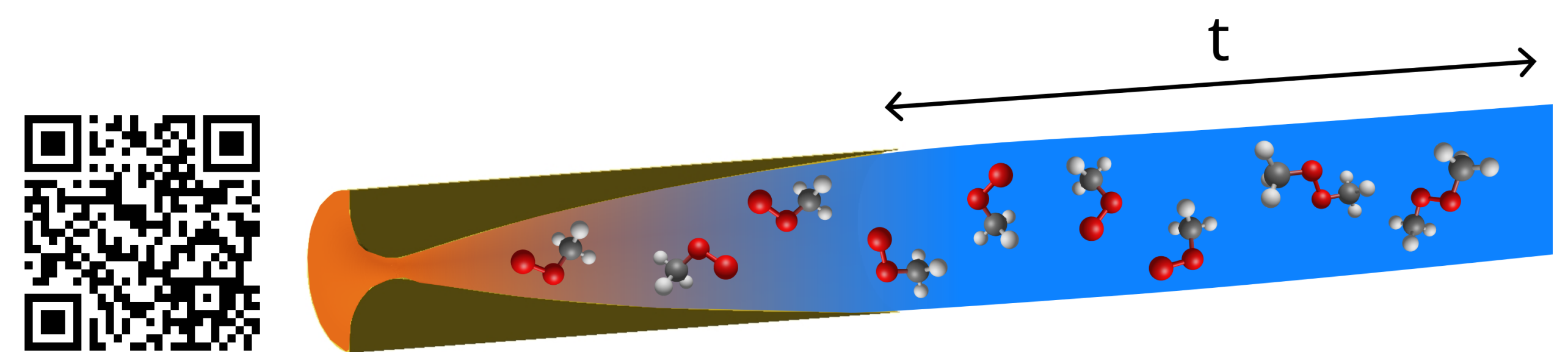


FIGURE 1 – Code QR vers l'application pour générer des profils de tuyères de Laval optimisées pour des écoulements supersoniques uniformes et illustration schématique du principe de cette mesure de cinétique chimique.

Pour ces usages, un outil facile à utiliser afin de calculer le profil géométrique de tuyères de Laval a été mis au point.[3] Cette application permet de construire les tuyères adéquates pour générer un écoulement uniforme dans diverses conditions.

IV) La réinterprétation des données

Dans cette communauté de recherche, la décroissance de plus en plus rapide du radical, suivie expérimentalement, en fonction de l'augmentation de la concentration de second réactant est la preuve communément acceptée de sa réaction. Suivant ce raisonnement, la décroissance encore plus rapide observée avec l'eau serait donc la preuve de son effet catalytique.

Pourtant, la mesure de la décroissance du signal des radicaux le long de ces écoulements n'est que l'expression d'une chute de densité, et pas la preuve de sa réaction. En effet, l'intercept de ces pentes de pseudo-premier ordre est non-nul. Autrement dit: en l'absence de co-réactant, un taux de perte du radical OH est quand même mesuré. Dans la littérature, cet effet est le plus souvent attribué à de la diffusion puis balayé sous le tapis. Mais que signifie *diffusion*, sinon que l'écoulement n'est pas homogène, donc que sa densité chute? L'interprétation de ces données ici défendue étant que l'augmentation de la concentration des réactifs induit une augmentation de la turbulence qui provoque cette diffusion. Celle-ci varie, dans un certain régime, linéairement à la concentration des réactifs.

La prédiction qui découle de cette interprétation étant que ces cinétiques réactionnelles mesurées expérimentalement ont été fortement surestimées. Les produits, si ils étaient formés, ne seront pas mesurables dans les proportions stoechiométriques attendues.

Cette grille de lecture fournit la réponse à l'objet d'une interrogation récente d'astrophysicien the most recent photos, taken recently by an amateur photographer friend of mine.[5]

Références

- [1] B. ROWE, A. CANOSA et D. HEARD. *Uniform Supersonic Flows in Chemical Physics: Chemistry Close to Absolute Zero Studied Using the CRESU Method*. Fév. 2022. DOI : 10.1142/q0324.
- [2] O. DURIF. "Commentary Regarding the CRESU-SIS Experiment: Concerns About the Uniform Supersonic Flow Reactor". In : arXiv:2306.12349 (sept. 2023). DOI : 10.48550/arXiv.2306.12349.
- [3] O. DURIF. "Design of de Laval nozzles for gas-phase molecular studies in uniform supersonic flow". In : *Physics of Fluids* 34.1 (jan. 2022). DOI : 10.1063/5.0060362.
- [4] E. VÖHRINGER-MARTINEZ, B. HANSMANN, H. HERNANDEZ, J. S. FRANCISCO, J. TROE et B. ABEL. "Water Catalysis of a Radical-Molecule Gas-Phase Reaction". In : *Science* 315.5811 (jan. 2007), p. 497-501. DOI : 10.1126/science.1134494.
- [5] N. BALUCANI, C. CECCARELLI, F. VAZART, F. DULIEU, D. SKOUTERIS, M. ROSI, F. PIRANI, E. BIANCHI, P. CASELLI et C. CODELLA. "Can Astronomical Observations Be Used to Constrain Crucial Chemical Reactions? The Methoxy Case. SOLIS XVIII". In : *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 528.4 (mars 2024), p. 6706-6719. DOI : 10.1093/mnras/stae232.