Chimie sous écoulement - Chemistry under flow

Guo-Hua HU

Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (UMR CNRS 7274), CNRS-Université de Lorraine, ENSIC-LRGP, 1 Rue Grandville, BP 20451, 54001 Nancy, France. guo-hua.hu@univ-lorraine.fr.

Objectifs de cette présentation :

Cette présentation a pour objet de faire émerger la chimie sous écoulement (chemistry under flow), d'en donner la définition, d'en décrire les applications potentielles et d'en discuter les bases scientifiques. Elle liste aussi quelques verrous scientifiques et techniques de cette nouvelle chimie.

Définition de la chimie sous écoulement :

La chimie sous écoulement est la conduite des réactions (bio-)chimiques dont le milieu réactionnel en phase liquide est soumis à un champ de vitesses. L'essence de la chimie sous écoulement consiste à piloter, grâce à la maîtrise du champ de vitesse, la dynamique (l'étirement, l'alignement, la diffusion et la collision) des molécules réactives afin de contrôler la cinétique et la sélectivité des réactions chimiques (promouvoir celles désirables et freiner celles indésirables). Donc la chimie sous écoulement n'est pas la chimie en flux (flow chemistry en anglais) qui a fait son apparition il y a une dizaine d'année et dont l'objectif premier est de segmenter les synthèses en différentes étapes et dont les principes théoriques sont bien décrits ailleurs [Falk]. La traduction en anglais de la chimie sous écoulement devrait être « Chemistry under flow » afin de ne pas être confondue avec la « flow chemistry ».

Applications potentielles de la chimie sous écoulement :

Comme mentionné ci-haut, la chimie sous écoulement vise à accélérer la cinétique des réactions chimiques et/ou améliorer leur sélectivité grâce au pilotage, par le champ de vitesses, de l'orientation, de la diffusion et de la collision des molécules réactives. La figure 1 illustre une application potentiellement très intéressante de cette chimie : la croissance versus la cyclisation des molécules porteuses de deux différents groupes fonctionnels réactifs. Ceux-ci peuvent réagir soit entre deux molécules en formant une molécule deux fois plus longues (réaction de croissance), soit au sein d'une même molécule en formant une moléculaire circulaire (réaction de cyclisation). Pour des raisons de simplicité, supposons que les réactions de croissance et de cyclisation soient irréversibles qui sont caractérisées par les constantes de vitesse k_1 et k_2, respectivement.

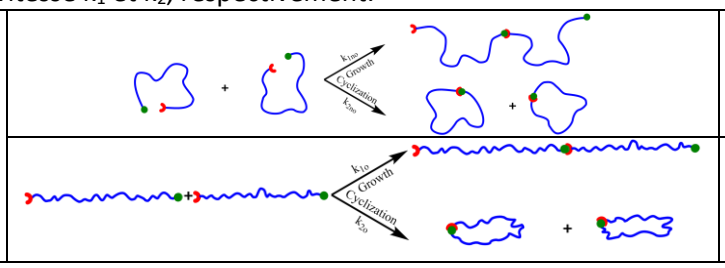

Figure 1. Croissance et cyclisation d'une molécule porteuse de deux différents groupes fonctionnels réactifs. (a) milieu réactionnel sans écoulement ; (b) milieu réactionnel sous écoulement (cisaillement simple).

Nous comparons deux cas de figure : celui où le milieu réactionnel n'est pas soumis à un écoulement (a), et celui où il est soumis à un écoulement à cisaillement simple (b). Dans le cas (a), les molécules réactives ne sont pas étirées par un champ extérieur, alors que dans le cas (b), elles sont étirées grâce au cisaillement simple. Il est concevable que le cas (a) soit plus favorable à la réaction de cyclisation que le cas (b), alors que c'est exactement le contraire pour la réaction de croissance. C'est-à-dire que $k_{1no}/k_{2no} < k_{1o}/k_{2o}$ où les indices « no » et « o » désignent « molécules non-orientées » et « molécules orientée ». Donc la figure 1 montre qu'il est théoriquement possible de contrôler la sélectivité de réactions chimiques via le pilotage de l'orientation des molécules réactives. En outre, si les molécules réactives mises en jeu sont suffisamment longues de sorte qu'elles puissent s'enchevêtrer entre elles, alors lorsqu'elles sont soumises à un champ de vitesses, elles peuvent diffuser plus rapidement suivant la direction de l'écoulement principal, ce qui peut accélérer la cinétique de réaction.

Bases scientifiques :

L'écoulement peut influer sur l'étirement, l'orientation et la diffusion des molécules réactives, et en conséquence la collision entre elles. Plus le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ auquel les molécules sont soumises est élevé, plus elles s'étirent suivant la direction du cisaillement. L'étirement d'une molécule peut être caractérisé par son rayon de giration R_g. Comme le montre la figure 2, lorsque $\dot{\gamma}$ est inférieur à un taux

de cisaillement critique $\dot{\gamma}_{cr}$(de l'ordre de 10^9 s^{-1}), R_g du trimère de 1-décène est à l'équilibre et donc indépendant de $\dot{\gamma}$. Lorsque $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_{cr}$, R_g (ou l'étirement de la molécule) augmente avec l'augmentation de $\dot{\gamma}$. Parallèlement, la viscosité reste constante quand $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_{cr}$, et commence à diminuer lorsque $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_{cr}$ (Figure 3). $\dot{\gamma}_{cr}$ dépend de la taille (masse molaire) de la molécule, comme le montre la figure 4. Plus la molécule est grande, plus $\dot{\gamma}_{cr}$est faible.

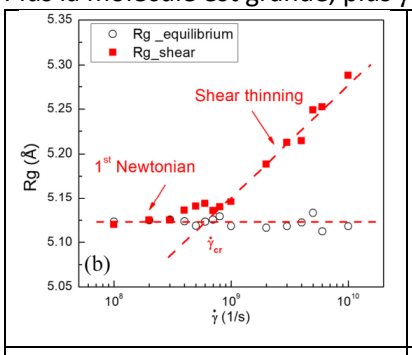

Figure 2 : Influence du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ sur le rayon de giration R_g du trimère de 1-décène. D'après Liu et al.

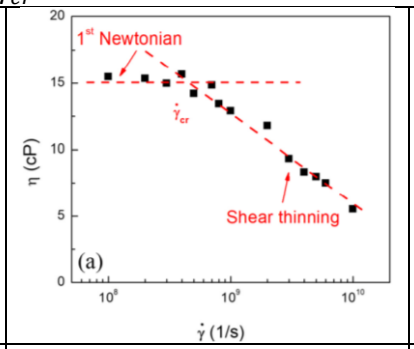

Figure 3 : Influence du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ sur la viscosité η du trimère de 1-décène. D'après Liu et al.

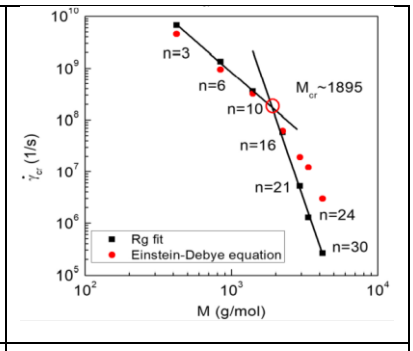

Figure 4 : Influence de la masse molaire sur le taux de cisaillement critique $\dot{\gamma}_{cr}$. D'après Liu et al.

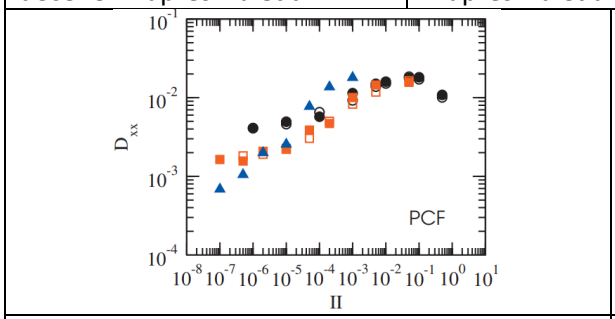

Figure 5 : Influence du taux de cisaillement sur le coefficient de diffusion d'alkanes linéaires C_nH_{2n+2}. Cercles : n = 20, carrés : : n = 50, et triangles : n = 100. D'après Hunt et Todd.

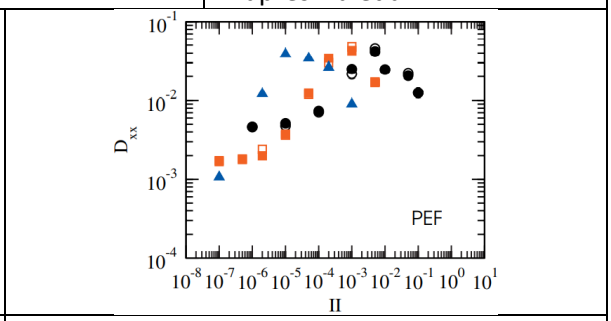

Figure 6 : Influence du taux de déformation élongationnelle sur le coefficient de diffusion. D'après Hunt et Todd.

Lorsque les molécules sont étirées, elles diffusent plus rapidement suivant la direction de l'étirement. C'est ce que les figures 5 et 6 le montrent. Lorsque le taux de déformation augmente, le coefficient de diffusion suivant la direction principale de la déformation augmente également. De surcroît, cette augmentation est encore plus significative lorsque l'écoulement est de type élongation (PEF) que lorsqu'il est de type Couette (PCF).

Verrous scientifiques et techniques :

Au niveau scientifique, si les relations entre l'écoulement et la dynamique hors équilibre des molécules en phase liquide sont qualitativement ou semi-quantitativement établies, les relations quantitatives entre eux restent à construire. Celles entre la dynamique hors équilibre des molécules et la fréquence de collisions sont peu connues. Au niveau technique, le plus grand verrou réside dans la réalisation de l'étirement des molécules. En effet, il faut que le taux de déformation soit supérieur à l'inverse du temps de relaxation des molécules réactives non-enchevêtrées (de l'ordre de 10^{-9} à 10^{-7} s) pour pouvoir les étirer de manière permanente.

Références bibliographiques :

Falk, L.; Commenge, J.-M.; Portha, J-F., Principes théoriques de la chimie en flux, Techniques de l'Ingenieur, 2019. hal-02943211.

Hunt, T.A.; Todd, B. D., Diffusion of linear polymer melts in shear and extensional flows, J. Chem. Phys. 2009, 131, 054904.

Liu, P.; Lu, J.; Yu,H.; Ren, N.; Lockwood, F.E.; Wang, Q.J., Lubricant shear thinning behavior correlated with variation of radius of gyration via molecular dynamics simulations, J. Chem. Phys., 2017, 147, 084904.