

Le rôle surprenant du champ électrique d'une surface minérale dans la synthèse de l'acide formique

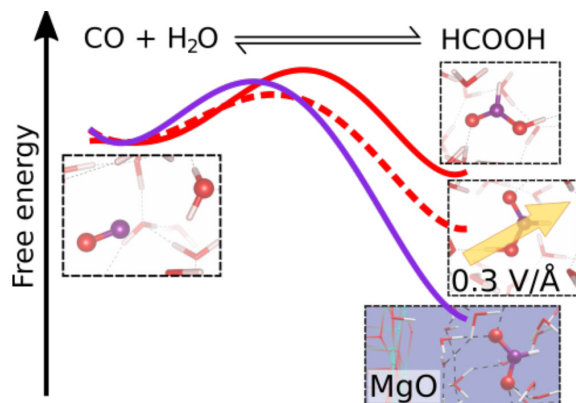
Les surfaces minérales ont des effets bien connus sur la réactivité chimique, modifiant les barrières cinétiques et les grandeurs thermodynamiques des réactions. La modélisation de ces phénomènes invoque généralement des contacts directs entre molécules et surfaces des solides. Une étude théorique de la formation d'acide formique à partir de monoxyde de carbone, effectuée dans les équipes PHYSIX et BIOMIN, basée sur la dynamique moléculaire ab initio, dévoile un effet intense du champ électrique d'une surface d'oxyde de magnésium (MgO) agissant dans la fine couche d'eau juste au dessus de l'interface avec l'eau.

La réaction ayant lieu au-delà de la première couche moléculaire d'eau, la surface semble agir à distance sur l'acide formique en modifiant la conformation isomérique de la molécule produite par la réaction. Des simulations dans un volume d'eau, avec ou sans champ électrique, montrent que ce dernier a un effet sur la thermodynamique de la réaction similaire à celui de la surface. Nous en concluons que le champ électrique, très localisé mais très intense, généré par la surface est à l'origine de ce phénomène de catalyse.

La réaction entre le monoxyde de carbone et l'eau, donnant l'acide formique, est importante en biotechnologie et dans certains schémas de chimie prébiotique. Elle a été étudiée par simulation de dynamique moléculaire *ab-initio*, couplée avec des méthodes telle que la métadynamique et le protocole d'« umbrella sampling », afin d'obtenir des profils d'énergie libre au cours de l'avancement du processus. Cette réaction a été simulée à une température de 400 K dans trois cas distincts : dans l'eau soumise ou non à un champ électrique de 0,3 V/Å, ainsi qu'à l'interface entre MgO(001)/eau.

La métadynamique, utilisée le long de coordonnées de réactions définies à partir l'interconnectivité et la coordinence des atomes au début et à la fin du processus, montre, dans un premier temps, que l'acide formique existe sous la forme cis (f-cis) dans l'eau, mais que la forme trans (f-trans) est plus stable dans le champ électrique, ainsi qu'à proximité de la surface de MgO. Nous montrons aussi que, pour f-trans, un saut de proton vers le solvant donne l'ion formate, sans barrière d'énergie.

Les profils d'énergie libre obtenus par le protocole d'« umbrella sampling », montrent une stabilisation de l'acide formique dans la couche d'eau de surface d'environ 30 kcal/mol par rapport à l'espèce en solution. Dans un champ électrique de 0,3 V/Å, la stabilisation dans l'eau est d'environ 15 kcal/mol. Les constantes d'équilibre et les barrières d'énergie libre obtenues dans cette modélisation sont compatibles avec les valeurs expérimentales actuellement disponibles.



Figure

Photographies montrant (A) une pyrite framboïdale (microscopie électronique à balayage) et représentation schématique des profils d'énergie libre obtenus dans les trois cas étudiés.

Ces résultats suggèrent qu'une partie des effets catalytiques à l'interface minéral/eau sont en fait dus au champ électrique intrinsèque à la surface. Ceci a des implications pour l'étude des réactions chimiques en catalyse hétérogène, rarement pensées sans un événement d'adsorption directe des molécules réactives sur les surfaces, et présente une nouvelle approche de modélisation de la réactivité chimique dans les premières couches d'eau au contact des minéraux dans l'environnement.

Référence

"Formic Acid Synthesis in a Water–Mineral System: Major Role of the Interface"
 Sara Laporte, Fabio Pietrucci, François Guyot, and A. Marco Saitta
 J. Phys. Chem. C, 124, 5125-5131 (2020)
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b09979>

Contacts

marco.saitta@sorbonne-universite.fr
 fabio.pietrucci@sorbonne-universite.fr