Le retour de l'hypothèse radiative de Jean Perrin

Xavier Bataille* et ** *professeur agrégé*, **Georges Bram**** et *** *professeur*, **Alain Fuchs**** *professeur*

Summary : ***Jean Perrin's radiation hypothesis is back***

In a recent paper [1], R.C. Dunbar and T.B. McMahan review evidence from Fourier transform ion cyclotron resonance experiments which show that for certain reactions the blackbody radiation field is the source of activation energy. This corresponds to the early « radiation hypothesis » of Jean Perrin (1919) which had been rejected for nearly eight decades.

Mots clés : ***Jean Perrin, théorie radiative, histoire des sciences, cinétique chimique.***
Key-words : *Jean Perrin, radiation hypothesis, sciences history, chemical kinetics.*

Deux chimistes, R.C. Dunbar de la Case Western Reserve University de Cleveland (Ohio, États-Unis) et T.B. McMahon de l'université de Waterloo (Canada) viennent de publier un article [1] qui fait le bilan de sept ans de recherches dans lequel ils montrent que les décompositions d'agrégats ioniques réalisés à basse pression dans l'enceinte d'un spectromètre de résonance cyclotronique ionique peuvent être interprétées à partir du rayonnement thermique du corps noir. Or, l'activation d'une réaction monomoléculaire par le rayonnement du corps noir constitue l'hypothèse de base de la théorie radiative ou théorie radiochimique, un modèle défendu par Jean Perrin de 1919 à sa mort, et rejetée alors par la communauté scientifique faute de justifications expérimentales.

Jean Perrin (1870-1942)

Jean-Baptiste Perrin est un homme aux multiples talents [2]. Ce scientifique, né à Lille en 1870, est « l'homme qui a compté les atomes » en déterminant la valeur du nombre d'Avogadro par treize méthodes. En dehors de ses travaux scientifiques, il a aussi joué un rôle social et politique important, de l'affaire Dreyfus au Front populaire. Il sera un des principaux organisateurs de la recherche scientifique française en participant à la fondation du CNRS, et il s'investira aussi dans la diffusion de la connaissance scientifique en créant le Palais de la Découverte à Paris. Il va s'illustrer en chimie-physique, science naissante en ce début de XXe siècle, où il effectuera de nombreuses recherches que récompensera un prix Nobel de physique en 1926. A partir de 1913, il s'engage dans l'interprétation de l'activation des réactions monomoléculaires. Cet intérêt pour la cinétique chimique l'amènera à accepter l'hypothèse radiative qu'il va développer au point d'en devenir un des principaux défenseurs.

* ENCPB, 11 rue Pirandello, 75013 Paris. Tél. : 01.44.08.06.50. Fax : 01.44.08.06.51.
E-mail : xavier.bataille@wanadoo.fr
** Groupe d'Histoire et de Diffusion des Sciences d'Orsay (GHDSO), Université de Paris-Sud, bât. 407, 91405 Orsay. Tél. : 01.69.15.72.66. Fax : 01.69.85.54.93.
E-mail : georges.bram@icmo.u-psud.fr
*** Institut de Chimie Moléculaire d'Orsay (ICMO), Université de Paris Sud, 91405 Orsay.
**** URA 1104, Université de Paris-Sud, 91405 Orsay. Tél. : 01.69.15.75.84. Fax : 01.69.15.42.00.
E-mail : fuchs@cpma.u-psud.fr

La théorie des collisions

Les années 1910-1920 sont les années du développement de la chimie-physique et de la cinétique chimique. En 1889, le chimiste suédois Svante Arrhenius [3] propose une loi empirique qui montre que la constante de vitesse de la loi cinétique est fonction de la température :

$$k = A \exp(-E_A/RT)$$

Ce début de XXe siècle, qui voit se développer la théorie atomique, voit aussi prendre de plus en plus d'importance à la mécanique statistique, prolongement de la théorie cinétique des gaz de James Clerck Maxwell (1860) et des travaux de Ludwig Boltzmann.

En 1918, les physico-chimistes William Cudmore McCullagh Lewis [4] et Max Trautz [5] vont appliquer cette méthode d'analyse statistique à la cinétique des réactions chimiques et vont proposer, en 1918, une première approche de la théorie des collisions. Cette théorie des collisions est

basée sur l'hypothèse qu'une réaction chimique est amorcée par l'énergie produite par le choc de deux molécules de réactifs. De cette théorie, se déduit une loi cinétique où l'expression de la constante de vitesse k est analogue à celle d'Arrhenius, et où le facteur préexponentiel A est assimilé à la fréquence de collision, z_{AB}. Cette théorie des collisions a été initialement mise au point pour interpréter les réactions bimoléculaires en phase gazeuse du type :

$$A + B \rightarrow C$$

Dans le cadre de la théorie des collisions, la loi cinétique fait intervenir la concentration de chaque réactif (ou les pressions partielles en phase gazeuse) :

$$v = k\,[A]\,[B]$$

Mais, cette théorie des collisions ne permet pas d'expliquer les réactions monomoléculaires, comme les réactions d'isomérisation [6] ou les réactions de décomposition :

$$A \rightarrow B \text{ ou } A \rightarrow B + C$$

En effet, l'expérience donne apparemment une loi du premier ordre [7] :

$$v = k_u\,[A], \text{ ou encore } [A]_t = [A]_0 \exp(-k_u t)$$

Selon la théorie des collisions, une réaction monomoléculaire, activée par le choc entre deux molécules A devrait conduire à une cinétique du second ordre :

$$v = k_u\,[A]^2$$

Comment justifier la loi cinétique expérimentale ? C'est ici qu'intervient l'hypothèse radiative.

Les débuts de l'hypothèse radiative

Si ce ne sont pas les chocs qui activent la réaction, ce doit être une autre source d'énergie.

L'hypothèse radiative se base sur les travaux de Max Planck relatifs au rayonnement du corps noir. Ces travaux montrent que tout corps placé à une température non nulle émet des radiations. Le premier physico-chimiste à proposer le modèle radiatif est M. Trautz en 1906 [8]. Son modèle intéresse J. Perrin, qui y travaille à partir de 1913, et McC. Lewis qui vont indépendamment chercher à l'améliorer [9]. Ce ne sera qu'une fois la première guerre mondiale passée que les trois chercheurs pourront constater que leurs travaux conduisent aux mêmes conclusions [10]. Ainsi, J. Perrin propose en 1919 que la verrerie chauffée qui sert de confinement au milieu réactionnel émet une énergie qui est utilisée pour amorcer les réactions monomoléculaires [11].

L'hypothèse radiative remise en question [12]

En 1919, Albert Einstein, à qui J. Perrin demande son avis sur la théorie radiative, reste très dubitatif [13]. La première attaque viendra de Frederick Alexander Lindemann [14] qui montre par le calcul que le rayonnement solaire n'influe en rien sur les cinétiques de réaction. Les critiques viendront aussi de Irving Langmuir [15]. La théorie radiative va vite devenir un sujet épineux dans ces années 1920. Pour faciliter le débat, la Faraday Society organise, en 1921, un colloque sur le thème « The radiation theory of chemical action ». Les conférences se succèdent, les débats sont animés, et tout le monde conclut qu'il n'y a pas encore assez de résultats expérimentaux pour trancher.

De nouvelles expériences ne tardent pas à être mises au point. Les résultats ne sont pas en faveur des « radiativistes ». Les expériences ne permettent pas de montrer qu'il y ait une influence des radiations sur l'activation des réactions chimiques, exception faite des réactions proprement photochimiques. Jusqu'à sa mort, J. Perrin continuera à défendre la théorie radiative dont il considère en 1935 qu'elle complète la théorie des collisions [16].

Deux arguments sont avancés pour expliquer pourquoi la théorie radiative n'est pas valable : dans les conditions expérimentales mises en œuvre, les molécules n'absorbent pas les radiations dans la gamme de fréquence capable d'activer la réaction et la densité de radiation du corps noir ne semble pas assez importante pour promouvoir la dissociation monomoléculaire observée.

A partir de 1924, certains partisans de la théorie radiative, comme Gilbert Newton Lewis ou Farrington Daniels, vont rejoindre le camp des « collisionnistes ». Pendant ce temps, Jens Anton Christiansen [17], en 1921, et F.A. Lindemann [18], en 1922, vont indépendamment interpréter la cinétique des réactions monomoléculaires par la théorie des collisions, en proposant le modèle de la cinétique en deux étapes : formation d'une molécule activée par choc (A*) suivie de la modification de cette molécule activée.

$$A + M \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\longleftrightarrow}} A^* + M$$

$$A^* \xrightarrow{k_d} B + C$$

Dans l'hypothèse où les échanges d'énergie par collision sont rapides vis-à-vis de la dissociation de la molécule activée, on trouve une loi de vitesse qui, dans la limite des hautes pressions, est une loi du premier ordre, la cinétique étant du second ordre aux basses pressions.

En 1927, le traitement de Cyril Norman Hinshelwood [19] viendra compléter la théorie de Lindemann. Ce modèle de Hinshelwood [20] lui apportera d'ailleurs le prix Nobel de chimie 1956 qu'il partagera avec le chimiste russe Nicolas N. Semenov.

Les années 1990

Le principe des expériences menées par R.C. Dunbar et T.B. McMahon consiste à étudier des espèces chargées dans un spectromètre de résonance cyclotronique ionique [1]. Dans un tel dispositif, un agrégat ionique peut être piégé à très basse pression pendant un temps de l'ordre de la seconde ou plus, temps très long à l'échelle des vitesses des réactions étudiées. Dans ces conditions, les auteurs ont observé qu'un agrégat moléculaire (dont les constituants sont faiblement liés) tel que $[F(CH_3OH)_3]^-$ ou $[Cl(H_2O)_3]^-$ pouvait se décomposer spontanément sans avoir, dans le cadre des probabilités de collision, subi de choc d'une autre espèce. Les expériences montrent que la constante de vitesse observée

ne dépend pas, dans la limite des très basses pressions, de la quantité de gaz. On se trouve alors en présence d'une réaction monomoléculaire qui n'est pas explicable par le schéma traditionnel de Lindemann.

Il semble aujourd'hui établi que le rayonnement du corps noir puisse contribuer à l'activation d'un processus monomoléculaire. Dans les cas cités ci-dessus, l'activation de l'agrégat nécessite un rayonnement dans l'infrarouge, domaine dans lequel l'intensité du rayonnement du corps noir n'est pas négligeable. Pendant le temps long du piégeage, l'agrégat absorbe plusieurs photons et finit par se dissocier. Dans les conditions habituelles d'une réaction chimique en phase gazeuse, ce processus d'absorption multiphotonique en absence de collisions est masqué par le mécanisme standard de Lindemann qui devient alors le processus dominant.

Les travaux de R.C. Dunbar et T.B. McMahon n'ont pas fondamentalement remis en cause les mécanismes couramment admis. Ils ont montré que la contribution du rayonnement du corps noir qui avait été oubliée, pouvait dans certains cas se révéler déterminante. Les auteurs ajoutent que des études cinétiques, effectuées dans les conditions particulières où la réaction est activée par le rayonnement du corps noir, permettent de déterminer des énergies de liaisons.

En aucun cas les résultats de R.C. Dunbar et T.B. McMahon ne constituent une « réhabilitation » de la théorie radiative de Jean Perrin, qui, dans son contexte, reste erronée. On peut néanmoins préférer au jugement de I. Langmuir [21], pour lequel la théorie radiative possède toutes les « *caractéristiques de l'hypothèse infructueuse* », celui de F. Daniels [22], pour qui « *l'hypothèse radiative, comme toutes les hypothèses, a aidé au développement de la science en inspirant de nouvelles expériences et de nouveaux approfondissements* [...] ». Une théorie rejetée à juste titre par la communauté scientifique au début du XXe siècle est ainsi validée 80 ans plus tard dans un contexte expérimental différent. Finalement, ni la science ni son histoire ne sont de longs fleuves tranquilles...

Références et notes

[1] Dunbar R.C., McMahon T.B, *Science*, **1998**, *229*, p. 194-197.

[2] Charpentier-Morize M., *Perrin, savant et homme politique*, Belin, Paris, **1997**. Certains aspects de cette biographie récente ont été contestés : Bram G., *Pour la Science*, février **1998**, *244*, p. 110-111.

[3] Arrhenius S., Z. *Physik. Chem.*, **1889**, *4*, p. 226. Pour plus de détails : Laidler K.J., *Chem. Ed.*, **1984**, *61*, p. 494-498.

[4] Lewis W.C.McC., *J. Chem. Soc.*, **1918**, *113*, p. 471-492.

[5] Trautz M., *Z. anorg. Chem.*, **1916**, *96*, p. 1.

[6] L'exemple étudié à l'époque est l'isomérisation du cyclopropane en propène.

[7] Cinétique du premier ordre en haute pression, du second ordre en basse pression, d'ordre compris entre un et deux pour les pressions intermédiaires.

[8] Trautz M., *Z. Photo*, **1906**, *4*, p. 160-183.

[9] Il est intéressant de constater que ce sont Trautz et McC. Lewis, auteurs de la théorie des collisions, qui vont chercher à bâtir une autre théorie, la théorie radiative, pour régler le problème de l'activation des réactions monomoléculaires.

[10] Les bases de la théorie radiative sont exposées entre 1916 et 1918 dans les trois articles de W.C.McC. Lewis : *J. Chem. Soc.*, **1916**, *109*, p. 796-815 ; **1917**, *111*, p. 457-469 ; **1918**, *113*, p. 471-492, et dans l'article de M. Trautz : *Z. anorg. Chem.*, **1918**, *104*, p. 169-211.

[11] Perrin J., *Ann Phys.*, **1919**, *11*, p. 5-108.

[12] Le détail de cette querelle est détaillé dans l'article de King M.C. et Laidler K.J, *Arch. Hist. Exact Sci.*, **1984**, *30*, p. 45-86.

[13] Nye M.J., *Molecular Reality. A Perspective on the Scientifc Work of Jean Perrin*, McDonald, Londres, **1972**, p. 177 (note 93).

[14] Lindemann F.A., *PhiL Mag.*, **1920**, *39 (6)*, p. 21-25.

[15] Langmuir I., *J. Am. Chem. Soc.*, **1920**, *42*, p. 2150-2203 et p. 2191.

[16] Perrin J., *Grains de matière et de lumière*, Hermann, Paris, **1935**, p. II-44.

[17] Christiansen J.A., thèse, université de Copenhague, Danemark, **1921**.

[18] Lindemann F.A., *Trans. Faraday Soc.*, **1922**, *17*, p. 598.

[19] Hinshelwood C.N., *Proc. Roy. Soc (London)*, **1927**, *A113*, *p.* 230. Le modèle de Hinshelwood est basé sur le même principe que celui de Lindemann, à la différence que Hinshelwood ajoute, à la suite de la formation de A*, la formation d'un complexe activé $A^{\neq}$.

[20] Le modèle d'Hinshelwood est ensuite complété par L.S. Kassel, O.K. Rice et H.C. Ramsperger, auteurs du modèle HKRR en 1928, puis par N.B. Slater en 1939, R.A. Marcus en 1952. Consulter à ce sujet : Laidler J.K., *Chemical Kinetics*, 2nd éd., **1965**, McGraw-Hill, p. 143-175 et réf. citées.

[21] Langmuir I., *J. Am. Chem. Soc.*, **1929**, *51*, p. 2847-2868.

[22] Daniels F., *Chem. Rev.*, **1928**, *5*, p. 65.