

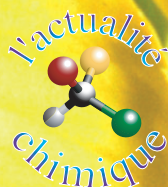
l'actualité chimique

Mensuel - Février 2006 - N° 294

***Matériaux ultra-durs
Comment ? Pourquoi ?***

La FFC se dévoile

Une école française de chimie du solide



Édité par la Société Française de Chimie



Abonnement 2006

(11 numéros par an, numéros spéciaux inclus)

Cochez la case qui correspond à l'abonnement auquel vous voulez souscrire :

France

95 € Particuliers
 110 € Lycées
 195 € Institutions

Étranger

100 € Particuliers
 130 € Lycées
 205 € Institutions

Complétez votre collection de numéros spéciaux

- Chimie et vie quotidienne (novembre 1999) : 15 €
- La chimie combinatoire (septembre 2000) : 15 €
- Nourrir les hommes, hier et demain. Apport de la chimie (novembre 2000) : 15 €
- La femtochimie (février 2001) : 15 €
- Magnétisme moléculaire. Un hommage à Olivier Kahn (juin 2001) : 15 €
- L'hydrogène, carburant propre ?
Fabrication, stockage, conversion en énergie (décembre 2001) : 15 €
- Les matériaux. Du fondamental aux applications (mars 2002) : 15 €
- Quoi de neuf en catalyse ? (mai-juin 2002) : 15 €
- La catalyse enzymatique (août-sept. 2002) : 15 €
- La chimie des substances renouvelables (nov.-déc. 2002) : épuisé
- Quoi de neuf en chimie organique ? (avril-mai 2003) : 18 €
- Les isotopes stables (août-sept. 2003) : 18 €
- La chimie dans les sciences médicales (nov.-déc. 2003) : 18 €
- Chimie et environnement (août-sept. 2004) : 30 €
- Le chimiste et le profane. Partager, dialoguer, communiquer, vulgariser, enseigner... (nov.-déc. 2004) : 30 €
- Sciences chimiques et déchets radioactifs (avril-mai 2005) : 30 €
- Chimie moléculaire et nanosciences (oct.-nov. 2005) : 30 €



Achat à l'unité (hors numéros spéciaux)

11 € pour les numéros avant 2003 ; 18 € de 2003 à 2005 ; 20 € à partir de 2006

Les sommaires de tous les numéros peuvent être consultés sur notre site <http://www.lactualitechimique.org>

Bon de commande

Nom Prénom Fonction

Adresse (pour les particuliers, préciser l'adresse personnelle).....

.....

Code Postal Ville Pays

Tél. Fax Courriel

Montant total de la commande :

..... €

Mode de règlement

- sur facturation (joindre obligatoirement le bon de commande)
- par chèque bancaire ou postal libellé à l'ordre de la SFC souhaite recevoir une facture acquittée
- par virement bancaire ou postal

France Société Générale Paris Seine Amont, 03081/00037265820/87
CCP Paris 30041 Compte 070786U020/90

Étranger IBAN FR7630003030810003726582087 Swift.Sogefrpp

par carte bancaire (Visa, Eurocard Mastercard) Validité

Cryptogramme visuel (les trois derniers chiffres du numéro imprimé au dos)

L'Actualité Chimique

SFC, service abonnements, 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris. Tél. : 01 40 46 71 66 - Fax : 01 40 46 71 61.

Courriel : adhesion@sfc.fr - Serveur : <http://www.lactualitechimique.org>

RÉDACTION

Rédacteur en chef : Bernard Sillion

Rédactrice en chef adjointe :

Séverine Bléneau-Serdel

Secrétaire de rédaction : Roselyne Messal

Webmestre : Jérémie Meyer de Ville

<http://www.etage-13.com>

Comité des rubriques :

Recherche et développement : Bernard Sillion,
Industrie : Gilbert Schorsch, Enseignement et
formation : Michel Boyer, TP : Nicolas Cheymol,
Histoire de la chimie : Marika Blondel-Mégrelis,
Comment ça marche ? : Véronique Nardello-Rataj,
Informations générales : Séverine Bléneau-Serdel,
Activités de la SFC et Manifestations : Roselyne
Messal, Livres et médias : Yves Dubosc

Comité scientifique et de lecture :

P. Arpino, A. Audibert-Hayet, X. Bataille,
H. Belhadj-Tahar, M. Blanchard-Desce, E. Bordes-
Richard, D. Bouveresse, J. Buendia, J.-C. Daniel,
R.-E. Eastes, E. Florentin, J.-P. Foulon, J. Fournier,
J.-F. Lambert, A. Marquet, H. Méjean, N. Moreau,
A. Ouali, P. Pichat, A. Picot, M. Poite, P. Rigny,
F. Secherresse, E. Soulié, H. This, M. Verdaguer,
P. Vermeulin, C. Viel, D. Vivien

Journaliste scientifique : Émérance Marcoux

Journaliste stagiaire : Aurélie Dureuil

Partenariat : CNRS, Fondation Internationale de
la Maison de la Chimie, Institut National de la
Santé et de la Recherche Médicale (Inserm)

L'Actualité Chimique bénéficie du soutien du
Ministère de la Culture et de la Communication
(Délégation générale à la langue française et
aux langues de France)

Publication analysée ou indexée par :

Chemical Abstracts, base de données PASCAL

ÉDITION

Société Française de Chimie

250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris

Tél. : 01 40 46 71 64 - Fax : 01 40 46 71 61

Courriel : redaction@lactualitechimique.org

<http://www.lactualitechimique.org>

Directeur de la publication : Armand Lattes,

président de la Société Française de Chimie

Imprimerie : SPEI, BP 26, 54425 Pulnoy

Maquette articles : e-Press, Casablanca
Technopark, Route de Nouaceur, Casablanca
(Maroc)

Maquette hors articles : Mag Design

<http://www.magdesign.info>

ISSN 0151 9093

PUBLICITÉ

EDIF, Le Clemenceau, 102 avenue Georges

Clemenceau, 94700 Maisons-Alfort

Tél. : 01 43 53 64 00 - Fax : 01 43 53 48 00

edition@edif.fr, <http://www.edif.fr>

Index des annonceurs : p. 65

© SFC 2006 - Tous droits réservés

Dépôt légal : février 2006

Toute représentation ou reproduction, intégrale ou partielle, fait sans le consentement de l'auteur, ou des ayants droits, ou ayant cause, est illicite (loi du 11 mars 1957, alinéa 1er de l'article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du Code pénal. La loi du 11 mars 1957 n'autorise, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41, que les copies et les reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective d'une part, et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration.

TARIFS 2006 - L'ACTUALITÉ CHIMIQUE

(11 numéros par an)

Particuliers : France 95 € - Étranger 100 €

Institutions : France 195 € - Étranger 205 €

Lycées : France 110 € - Étranger 130 €

Membres de la SFC (hors membres associés) :

abonnement inclus dans la cotisation

Abonnement : SFC, Nadine Colliot

250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris

Tél. : 01 40 46 71 66 - Fax : 01 40 46 71 61

adhesion@sfc.fr

Prix de vente au numéro : 20 € (port inclus)

Éditorial	2
Réflexions d'un rédacteur intérimaire, par B. Sillion	2
A propos de	4
Chimie pour un développement durable, par M. Azémar	4
L'abeille, la mite et les insecticides, par A. Lattes et B. Sillion	6
Recherche et développement	11
Les prix Descartes 2005 : un bon cru pour les Français, par G. Schorsch	11
Matériaux ultra-durs : généralités et démarche prospective, par E. Betranhandy et S.F. Matar	16
Dossier	23
<i>Jeunes chimistes en Rhône-Alpes</i>	
Compte rendu de la journée de printemps de la section régionale Rhône-Alpes de la SFC du 16 juin 2005 à l'université de Savoie, par A. Pierre et C. Pétrier	23
Synthèse totale de terpénoïdes naturels possédant le squelette bicyclo[5.3.0]décane, par S. Carret , Y. Coquerel , A. Giannini , T. Sainte-Luce Banchelin et J.-P. Deprés	23
Étude des réactions catalytiques en milieu supercritique : influence de la pression, par M. Montillet , D. Guillaume et N. Essayem	27
Comportements hydrolytique et photolytique de pesticides de la famille des imidazolinones. Cas de l'imazamox et de l'imazapyr, par E. Quivet , R. Faure , J. Georges et J.-O. Pâisse	31
Synthèse et étude d'hydrogels thermosensibles obtenus par modification chimique contrôlée du chitosane, par C. Creuzet , R. Auzély-Velty et M. Rinaudo	34
Enseignement et formation	39
<i>Les travaux pratiques</i>	
Étude expérimentale et théorique d'une pompe à chaleur, bilan énergétique et bilan entropique, par C. Coufort , V. Pambrun , J.-N. Foussard et S. Mathé	39
Histoire de la chimie	50
Le laboratoire de Robert Collongues (1950-2000) : une école de recherche aux débuts de la chimie du solide, par P. Teissier	50
Chimistes et pharmaciens, experts dans la société civile au XIX ^e siècle, par M. Blondel-Mégrelis	60
En direct de l'UIC	63
Informations générales	64
Livres et médias	65
Manifestations	66
<i>Calendrier</i>	66
Activités de la SFC	67



Couverture :

Abeille visitant des fleurs de colza.

© CARRE Serge / inra.



Réflexions d'un intérimaire

La célèbre trêve des confiseurs n'aura pas été respectée en 2005 dans le monde scientifique français. La fin de l'année a en effet été marquée par quelques turbulences : « *A tout seigneur, tout honneur* », le CNRS a vu sa Direction générale emportée en quelques jours et, *mutatis mutandis*, notre journal et son rédacteur en chef se séparent.

Avec une sage prudence, la SFC s'est tenue à l'écart des débats au niveau de la Direction générale du CNRS. Ceux qui ont fréquenté cette Maison depuis quelques décennies se souviennent de discussions passionnées sur le rattachement à tel ou tel ministère et sur les indispensables réformes qu'il convenait régulièrement de mettre en place... Aujourd'hui, une nouvelle équipe de Direction est nommée, le découpage des départements scientifiques est confirmé et la chimie y trouve sa place. Souhaitons que le CNRS, sous l'impulsion de sa nouvelle Direction, retrouve son unité, car rien ne serait pire qu'un CNRS d'en haut et un CNRS d'en bas pour faire face à la compétition mondiale. Bonne chance à cet organisme qui en plus de ses résultats joue un si grand rôle dans la formation des scientifiques français.

L'Actualité Chimique n'a plus de rédacteur en chef depuis le premier janvier. Certes, l'événement n'a pas l'importance, tant s'en faut, du précédent, mais nous avons à la SFC une grande ambition pour le journal, nous aimerions qu'il devienne le grand magazine illustrant la place que tient la chimie dans tous les domaines de la science et dans tous les aspects sociétaux, et ce départ du rédacteur après deux ans est un sujet de préoccupation.

Nous comprenons qu'il est difficile de développer une carrière scientifique en partageant son temps, ce qui était un problème pour notre collègue, et l'on voit l'intérêt qu'il y aurait à ce que les universités ou nos grands organismes puissent officiellement détacher un enseignant ou un directeur de recherche à temps partiel, en prenant bien entendu en compte ce détachement pour le déroulement de sa carrière, afin d'assurer la fonction de rédacteur en chef, qui est une tâche d'intérêt général.

Parlons net : les actions, en matière des thèmes traités dans la revue depuis deux ans, sont dans le droit fil des objectifs que nous poursuivons, et la mise en place d'un excellent outil informatique pour développer une publication électronique était indispensable. A ces égards, nous ne pouvons que regretter le

départ d'un homme qui s'est très profondément identifié au journal. Cependant, cette identification ne doit pas faire perdre de vue que le journal est aussi un moyen d'expression pour une large communauté de chimistes représentée dans différentes instances (comité(s) de rédaction, divisions et groupes, Bureau de la SFC, conseil d'administration), et que cette communauté doit être incitée à s'impliquer dans la réflexion sur le devenir de la revue. L'engagement collectif n'est pas la qualité dominante de la culture française et à notre niveau, pour le développement de ce que doit être un grand magazine, il faut vraiment l'encourager...

J'espère que la revue continuera à bénéficier d'articles ou de coordination d'articles de son ancien rédacteur en chef, et je m'associe aux remerciements que lui a adressés le Président.

Examinons brièvement quelques points que ce numéro propose à ses lecteurs :

Dans la rubrique « A propos de... », la Fédération Française des Chimistes présente son premier travail de réflexion entre SFC, SCI et SFGP, et des partenaires industriels sur le thème de la chimie dans le cadre du développement durable... affaire à suivre !

Toujours dans cette rubrique, nous descendons dans l'arène en parlant de la surmortalité des abeilles et du lien de causalité avec certains pesticides. Entre « l'intime conviction » des procureurs anti-chimie et le « circulez y a rien à voir ! » de la défense, espérons ne pas être accablés par les coups des uns et des autres. Cette note est une tentative, et si elle est bien reçue par nos lecteurs, nous nous efforcerons d'intervenir davantage sur des faits sociétaux dans lesquels la chimie est engagée.

La France, nous dit-on, s'est bien comportée dans les prix Descartes en 2005 ; si l'on ajoute ces lauréats au Prix Nobel, 2005 aura été une Grande année !

Je suis très à l'aise pour écrire, n'étant pour rien dans sa conception, que ce numéro me plaît et me donne envie de lire les matériaux ultra-durs, domaine dont j'ignore tout, et les histoires de la chimie, avec « Chimiste et pharmaciens... ». A ce propos, il n'y a pas si longtemps que les professeurs de chimie au Collège de France étaient tous pharmaciens.

Bernard Sillion

« Rédacteur en chef par intérim »



Agilent Technologies

6410
Triple Quad LC/MS

Le femtogramme à votre portée avec la fiabilité Agilent à un prix sans concurrence

Présentation du nouveau CPL/SM triple quadripôle Agilent 6410

All the Performance. All the Time.



CPL/SM à triple quad Agilent 6410

www.agilent.com/chem/QQQ

De bonnes raisons de le préférer : sa limite de détection de l'ordre du femtogramme, sa facilité d'utilisation jamais atteinte, sa légendaire fiabilité Agilent – et encore plus attrayant : son prix étonnamment faible. Le tout nouveau triple quad Agilent 6410 facilite la CPL/SM quantitative comme jamais. Le programme Autotune automatise l'étalonnage et améliore la qualité des données. Un nouvel intégrateur de pics sans paramétrage réduit la saisie manuelle et une conception robuste simplifie la maintenance et le nettoyage. Couplé au nouveau CPL Agilent série 1200, il représente la meilleure solution CPL/SM actuelle en termes de performance et de fiabilité.



Agilent Technologies

Chimie pour un développement durable

Michel Azémar

Le 14 décembre 2005, la Fédération Française des Chimistes (FFC) a réuni 40 représentants de ses adhérents et partenaires pour leur proposer son premier grand projet « Chimie pour un développement durable ». Cette réunion correspond à sa volonté de concertation avec tous les acteurs de la chimie : instituts de recherche, universités et écoles, organismes publics, pôles de compétitivité, industriels de la chimie, de son amont et de son aval. Les discussions ont enrichi le projet et confirmé l'intérêt et le soutien des partenaires.

Le 6 mars prochain, le colloque « Chimie pour un développement durable » marquera le lancement de ce projet mobilisateur pour la profession.

Développement durable et chimie

Depuis plus de dix ans maintenant, les plus hautes organisations internationales et nationales font la promotion d'un « développement durable » (ou « sustainable development »). Cette préoccupation est devenue universelle. Il s'agit non seulement de poursuivre la recherche d'un plus grand bien-être dans nos sociétés, mais aussi de répondre à l'impérieuse nécessité de lutter contre la pauvreté et d'amener les conditions de vie des plus démunis au niveau des meilleures nations (disparités Nord/Sud, développement économique), tout en tenant compte de la fragilité de la planète face aux activités humaines (impact sur le climat, la biodiversité, l'environnement) et de ses limites (énergies fossiles, eau).

Les défis s'avèrent énormes et complexes, aussi les approches du développement durable sont multiples et les définitions nombreuses. Je me risque à en proposer une : rechercher un développement qui réponde aux besoins actuels sans obérer la capacité des générations futures à répondre aux leurs, c'est-à-dire qui soit socialement équitable, écologiquement durable et économiquement viable (les 3 « E » : équité, environnement, économie, ou en anglais les 3 « P » : people, planet, profit).

Contribuer à une telle démarche apparaît comme un impératif éthique pour tout responsable, notamment dans notre domaine, la chimie.

Chacun de nous peut constater que les attentes se font de plus en plus pressantes de la part du grand public, des organismes réglementaires et de tous les secteurs industriels. Celles-ci sont d'autant plus justifiées que la chimie et les biotechnologies trouvent des applications dans tous les secteurs économiques et dans la résolution des problèmes environnementaux. Les savoirs développés par ces sciences sont indispensables à la mise en place de procédés innovants, de nouvelles valorisations des produits agricoles, de nouvelles sources énergétiques, ainsi qu'à la protection de la santé humaine, à la connaissance et à la préservation des équilibres écologiques.

Mais au-delà des exigences découlant de cette implication, **le développement durable constitue pour la chimie une opportunité d'innovation et de progrès** pour la recherche, l'enseignement et l'industrie : création de nouveaux produits moins soumis à la concurrence internationale, mise

au point de procédés compétitifs, développement de nouveaux marchés, amélioration de l'image de la chimie et des biotechnologies auprès du public, nouvel attrait des jeunes pour les métiers de la chimie.

Nombreux sont les chimistes qui œuvrent en ce sens depuis des années. **La Fédération Française des Chimistes, présidée par le professeur Armand Lattes, entend soutenir ce mouvement, et se donne donc comme priorité de promouvoir le développement et la diffusion des connaissances de chimie nécessaires pour répondre à ces nouvelles exigences et pour saisir les opportunités en découlant.** Pour cela, elle agit en concertation avec les parties concernées (pouvoirs publics, organismes de recherche, organismes d'enseignement, pôles de compétitivité, industriels du secteur et des secteurs amont et aval...) et privilégie les approches pluridisciplinaires, sources d'innovation. En effet, la Fédération regroupe maintenant en son sein des représentants de tous les domaines (chimie, biotechnologie, analyse, modélisation, génie des procédés, génie industriel...) et de tous les métiers (recherche, développement, production, enseignement).

Le projet

Après une année de préparation avec un Comité de pilotage pluripartite, associant notamment l'UIC et plusieurs de ses représentants, et présidé par Olivier Homolle, la Fédération va lancer, début mars 2006, un ambitieux projet : « **Chimie pour un développement durable** ».

Elle entend ainsi mobiliser les scientifiques, techniciens, technologues et experts afin de promouvoir une chimie pour un développement durable dans les laboratoires, l'industrie, les administrations, les universités et les écoles.

Les acteurs du projet adhèrent aux valeurs communes suivantes :

- reconnaissance de la nécessité d'un développement durable face aux grands enjeux de la planète,
- conviction que les connaissances chimiques sont indispensables à l'amélioration de la qualité de vie et à la préservation de l'environnement,
- recherche de l'excellence scientifique,
- prise en compte de la multiplicité des approches et de la pluridisciplinarité,

- transparence des informations, dans le respect de la propriété intellectuelle.

Afin d'assurer le suivi et le bon déroulement des tâches, la Fédération a adopté un management selon une « structure en projet » et m'en a confié l'animation avec l'assistance de Christian Montandon, la coordination scientifique étant assurée par Jean Buendia et Bernard Sillion. Nous avons mis en place une organisation avec six groupes de travail pluri-partites (privé/public, recherche/enseignement/industrie) :

- Interactions des produits et des procédés avec l'Homme et l'environnement, animé par Brigitte Diers ;
- Sciences chimiques et biotechnologiques (création de la molécule), animé par Jean Buendia et Bernard Sillion ;
- Génie des procédés et génie industriel (fabrication de la molécule), animé par Michel Sardin et Patrice Méheux ;
- Conception de produits et de matériaux respectueux de l'Homme et de son environnement (création et fabrication du produit), animé par Yves Pietrasanta et Sylvain Caillol ;
- Innovation et accès au marché, animé Jean-Claude Brunie ;
- Formation, animé par Christine Roizard et Geneviève Roques.

Concrètement

Visant l'efficacité, chacun de ces groupes a sélectionné deux ou trois thèmes prioritaires correspondant à des besoins identifiés et des attentes importantes vis-à-vis d'un développement durable. Ils doivent se traduire par des actions concrètes à court et long termes dans nos domaines, notamment :

- Organisation de colloques scientifiques, afin de faire l'état des connaissances et susciter des approfondissements ;
- Proposition d'actions de formations (spécialisées, sensibilisation), tant pour la formation permanente que pour l'enseignement initial (le secondaire et le supérieur, pour attirer les jeunes vers les métiers de la chimie) ;
- Proposition et diffusion de méthodes et de bonnes pratiques ;
- Contribution à la représentation des disciplines chimiques et biotechnologiques dans les grands programmes scientifiques nationaux et européens ;
- Soutien aux start-up et à l'innovation dans les PME/PMI ;
- Création d'un site web « Chimie pour un développement durable ».

La liste des thèmes sélectionnés à ce stade montre l'ampleur et la diversité des domaines à considérer pour la prise en compte du développement durable dans nos métiers : alternatives aux expérimentations animales, épidémiologie, analyse de traces et ultra-traces, nanoparticules (sécurité, apports pour l'environnement), catalyse et

biocatalyse pour le développement durable, matières premières renouvelables, intensification des procédés et procédés microstructurés, énergie (gestion, nouvelles sources), apports du génie industriel, écoconception/analyse du cycle de vie des produits, conditionnement des produits, soutien à des PME/start-up dans le domaine, partenariat avec les pépinières d'entreprises, formation initiale adaptée à ce nouveau contexte (université et écoles d'ingénieur), sensibilisation des jeunes.

L'événement

La première manifestation de « Chimie pour un développement durable » aura lieu le **6 mars 2006 à la Maison de la Chimie**. Elle est ouverte notamment aux organismes publics et privés qui soutiennent la Fédération. Ainsi, plus de 200 représentants des différents aspects de la chimie et des biotechnologies sont conviés à ce colloque scientifique. Outre les rappels des enjeux du développement durable et des défis auxquels fait face notre secteur industriel, seront plus particulièrement présentées et débattues, au regard du développement durable, les avancées et perspectives scientifiques et techniques :

- de la catalyse chimique,
 - des biotechnologies blanches (c'est-à-dire confinées),
 - des micro-équipements et procédés microstructurés.
- Une séance posters détaillera les thèmes prioritaires et proposera des exemples.

Ce projet est ambitieux pour la Fédération ; mais si la prise en compte du développement durable est un devoir, particulièrement pour nous chimistes, c'est aussi, comme souligné par la FFC et ses partenaires lors de la réunion du 14 décembre, une formidable opportunité pour notre secteur de renforcer l'innovation, d'attirer des jeunes vers la chimie et d'améliorer son image auprès du public. Il importe que chacun prenne conscience des enjeux d'une telle démarche et soit disposé à apporter sa contribution pour enrichir ce projet et en assurer le succès. Je vous invite donc à nous faire part de vos remarques et propositions.

A bientôt pour le lancement de « Chimie pour un développement durable ».



Michel Azémar

est responsable du projet « Chimie pour un développement durable »*.

* FFC, Maison de la Chimie, 28 rue Saint-Dominique, 75007 Paris.
Courriel : michel.azemar@scifrance.org

L'Actualité Chimique vient d'ouvrir son nouveau site web

Retrouvez la revue dès maintenant sur <http://www.lactualitechimique.org>

Découvrez les sciences chimiques à l'interface des sciences de la vie et de la physique.

Consultez les brèves et archives en ligne.

Bonne navigation et Joyeuses fêtes !

L'abeille, la mite et les insecticides

Armand Lattes et Bernard Sillion

Cela commence comme une fable de La Fontaine : « Il était une fois, un insecte commun, l'abeille, nécessaire à de nombreuses cultures et, de façon plus générale, à beaucoup de végétaux ». Les Américains prétendent que 60 % de la nourriture consommée dans leur pays dépendent, au moins en partie, des abeilles. Sans elles, disent-ils, les États-Unis perdraient environ 20 milliards de dollars par an, car elles sont indispensables à la pollinisation des amandes, citrons, poires, concombres, pommes..., végétaux qui ne sont pas autopolinisants. Albert Einstein est même allé jusqu'à écrire : « *If the bee became extinct, man would only survive a few years beyond it.* »

La disparition programmée des abeilles rentre dans les activités possibles du bioterrorisme agricole. Curieusement, depuis 1999, le Pentagone étudie leur aptitude à détecter les explosifs et agents biologiques dans l'air ambiant, en vue de les utiliser comme sentinelles et de s'en faire aider pour combattre le terrorisme. Un entomologiste de l'Université du Montana a montré qu'elles étaient capables de détecter des ppb⁽¹⁾ d'explosifs, ou de résidus d'explosifs, ce qui permettrait de les utiliser à des points de contrôle où, par exemple, des camions seraient examinés. De même, et cela sans aucun entraînement préalable, à partir de mesures de charges électrostatiques sur ces insectes, des spores d'anthrax pourraient être mises en évidence.

Or, la surmortalité des abeilles augmente en Europe et en Amérique du Nord et leur nombre diminue dans de nombreux pays ! Ainsi en 2004, leur nombre a chuté de 50 % en six mois en Californie.

En France, plus précisément en Haute-Garonne, un apiculteur a vu ses 3 000 ruches être complètement dévastées en quelques heures. Un coupable a été désigné, un pesticide au nom aristocratique : le Régent TS, dont le principe actif est le Fipronil, produit mis au point en France.

Par ailleurs, il est bien connu que depuis un siècle environ, un parasite, la mite varroa, s'est attaquée aux ruches, provoquant la disparition de ses occupants. Mais d'autres épidémies avaient ravagé les ruchers par le passé, comme cela s'est produit en 1920 en Angleterre avec une épidémie d'acariose. Des remèdes chimiques existent, comme par exemple certains pesticides, dont l'usage doit s'accompagner de multiples précautions car ils peuvent être toxiques pour les abeilles.

Enfin, de nouvelles pratiques agricoles et les politiques d'aménagement du territoire dans notre pays ont conduit à une diminution significative du pollen disponible par l'élimination des haies et la réduction des points d'eau, ce qui a pu se traduire par une diminution de la population des abeilles.

Ajoutons pour terminer que les conditions climatiques peuvent être également responsables, la surmortalité étant parfois une conséquence du froid ; 40 à 50 % des abeilles allemandes ont ainsi été décimées.

Dès lors, une question se pose chaque fois que l'on constate une telle situation : quel est réellement

le coupable ? La diminution des surfaces cultivées, particulièrement en tournesol ? La mite varroa ? Le Régent et son principe actif, le Fipronil, ou un autre pesticide, le Coumaphos ? Ou encore une mauvaise gestion des pesticides utilisés en agriculture ?

Les pratiques agricoles en France

Depuis 1992, cédant la place au maïs, la culture du tournesol, principale source de pollen pour les abeilles, a fortement diminué. Une ruche qui abrite 40 à 50 000 abeilles consomme environ 50 kg de pollen par an : on conçoit que les quantités de pollen nécessaires pour alimenter une exploitation soient considérables et qu'une diminution de sa disponibilité se traduise par une adaptation des populations aux nouvelles conditions. Cela conduit aussi à des productions moins importantes et, alors qu'en Vendée on obtenait 40 kg de miel par ruche, les chiffres actuels sont plus proches de 20 kg.

Pour remédier à cela, il faut reconstruire les relations entre agriculteurs et apiculteurs. D'autres pistes existent comme celle qui consiste à utiliser les jachères ou les bandes enherbées le long des cours d'eau, par exemple avec du trèfle blanc.

Mais, si une telle situation peut expliquer la diminution des chiffres à terme, et sur une période suffisante, on ne peut utiliser cet argument pour expliquer les dépopulations soudaines et rapides des ruches.

Le Fipronil

Le Fipronil (voir *figure 1*) est un insecticide découvert et développé par Rhône-Poulenc entre 1985 et 1987 et commercialisé depuis 1996 sous la marque Régent TS. Propriété d'Aventis en décembre 1999, puis de Bayer en juin 2002, le produit appartient désormais à BASF depuis mars 2003.

Le Fipronil est utilisé contre les insectes lépidoptères (papillons) et orthoptères (criquets, sauterelles...) dans de nombreuses cultures, et contre les larves de coléoptères dans les sols. Le Régent TS, toujours utilisé dans le sol, a été conçu comme un insecticide non systémique en raison de sa forte lipophilie, qui devrait empêcher sa circulation dans la plante, excluant ainsi tout contact avec les abeilles par l'intermédiaire de la plante. Les semences sont directement traitées, enrobées par l'insecticide, puis par un polymère pelliculant afin d'éviter la dispersion de poussières au moment des semailles : toutes ces précautions sont prises pour assurer sa localisation dans le sol et non sur la plante.

Le produit est toxique pour les abeilles en cas de contact direct. La DL50⁽²⁾ est d'environ 6 ng par abeille ; par contre, on n'observe pas d'effet pour une concentration inférieure ou égale à 2 ng par abeille.

Un grand nombre d'études ont été réalisées avant l'homologation : 432 kg de dossiers, soit 60 000 pages de dossier européen ont été ainsi constitués. Toute la chaîne a

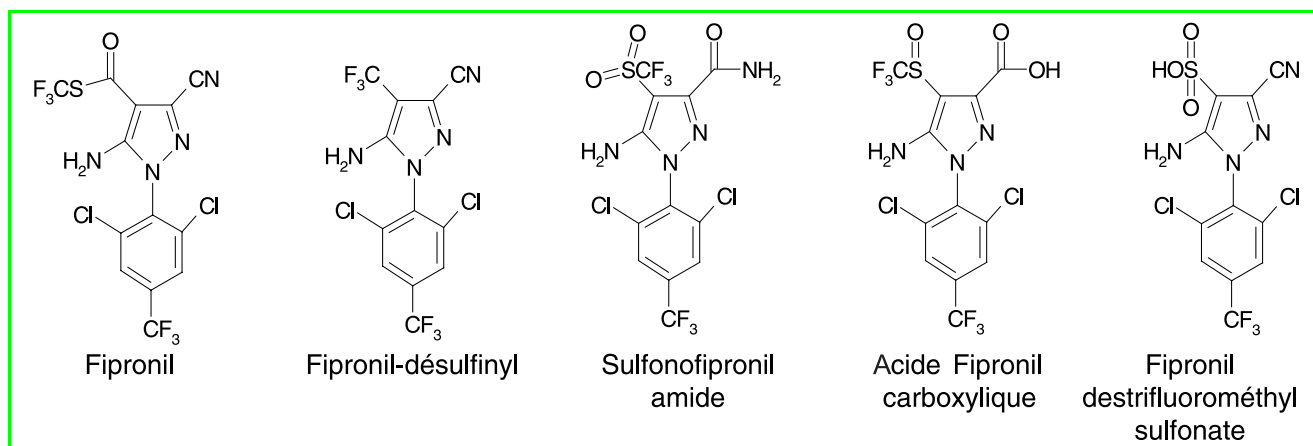


Figure 1 - Structures du Fipronil et de certains de ses métabolites.

été étudiée du tournesol lui-même, à l'huile et aux animaux qui le consomment afin de rechercher la présence et les seuils tolérables du produit ou de ses métabolites.

Compte tenu de sa grande efficacité et de son enrobage sur la semence, les traitements des graines peuvent descendre à 25 g de matière active par hectare, ce qui constitue un progrès évident par rapport aux produits concurrents nécessitant 6 à 10 kg pour la même surface cultivée. Des études de monitoring menées par les producteurs ont montré que la mortalité des abeilles n'était pas différente lorsqu'elles butinent des champs traités ou des champs témoins non traités.

La partie écotoxicologique du dossier a été particulièrement soignée : les méthodes d'analyses étant de plus en plus fines, les seuils limites tolérés sont aussi bas que 3 ppb pour le lait et 1 ppb pour le pollen.

Tous ces essais et ces mesures exigent bien sûr de suivre une méthodologie rigoureuse et validée compte tenu de la complexité des problèmes et de la finesse des mesures. Il est évident que la qualité des méthodes de détection actuelles permet de déceler des quantités extrêmement faibles de produit dont la présence dans ces conditions n'est pas synonyme de risque, sous réserve bien sûr d'une parfaite connaissance de la toxicité des métabolites. A ce stade, il est nécessaire d'œuvrer pour que les différentes parties – producteurs, utilisateurs et analystes – se mettent d'accord sur une méthodologie universelle.

Les résultats 2004 du réseau de surveillance des Services Sanitaires du Ministère de l'Agriculture ont montré que seule une faible proportion de ruches (0,6 %) présentait une surmortalité par rapport au taux moyen de mortalité. Sur les 8 800 ruches présentant cette surmortalité (pour 1 350 000 ruches en France), on a décelé six cas de présence de Fipronil, dont deux seulement, en Vendée, correspondaient à de très grandes quantités de ce produit, soit 6 à 7 ng par abeille.

La présence d'aussi fortes quantités de Fipronil s'explique difficilement si l'on accepte les conclusions des études précédentes. La Commission des Toxiques a exclu sur ces deux cas une mise en œuvre normale du produit.

Malgré la faible probabilité de risque rapportée aux 550 000 hectares traités en France, le ministre de l'Agriculture, s'appuyant sur le principe de précaution, a décrété en février 2004 la suspension de la vente des insecticides à base de Fipronil, autorisant seulement l'écoulement des stocks de semences traitées par le Régent TS.

De tout ce qui précède, on peut retenir qu'en ce qui concerne le Fipronil :

- une méthodologie analytique doit être parfaitement définie pour le produit et ses métabolites, ce qui est pratiquement fait en France ;
- l'application stricte de la norme poussière⁽³⁾ parue au *Journal Officiel* du 11 février 2004 a permis d'éliminer les cas accidentels de pelliculage défectueux.

La mite varroa

C'est à Java il y a un siècle, que fut mis en évidence l'intervention d'une mite, plus précisément un acarien, la mite *varroa jacobsonii* appelée aussi *varroa destructor*. Originnaire d'Asie où elle a été identifiée en 1904, elle a infecté l'URSS en 1955, la Chine et l'Inde en 1961. Elle atteint l'Amérique du Sud en 1970, l'Afrique en 1978, et s'étend en Europe dans les années 80, en 1982-1983 pour la France. C'est en 1987 que les Américains la découvrent en Floride et seulement en mai 2000 que la Nouvelle-Zélande est atteinte à son tour. Le seul pays épargné par la mite est l'Australie. Cette dissémination reste mystérieuse car, pour survivre, le parasite a besoin des abeilles sans lesquelles il meurt au bout de deux jours. Même s'il existe d'autres parasites des abeilles – tracheal mite et winter kill (acariens de l'abeille) par exemple –, la varroase est l'affection la plus meurtrière et si elle ne tue pas les abeilles, elle les affaiblit et les rend plus sensibles aux pesticides.

La mite varroa est d'une taille voisine à celle d'une tête d'épingle, de forme ovale. Sa couleur est proche d'un rouge brun profond. Elle infeste les ruches à la fin de l'été, ce qui coïncide avec la fin de la coulée de miel.

Elle se nourrit du sang des abeilles, tandis que l'intervention d'un virus est également évoquée : sans traitement, c'est la mort de l'exploitation en trois ou quatre saisons !

Les acaricides utilisés contre la mite varroa

Pour traiter la varroase, en clair pour se débarrasser des mites, plusieurs solutions existent :

- utiliser des produits chimiques simples, parfois naturels : menthol, acides formique, lactique, oxalique, huile de neem, huile d'eucalyptus, diverses autres huiles essentielles, ou leurs combinaisons, dont l'efficacité est contestée ;

- utiliser des insecticides pour traiter les ruches atteintes par la varroa : le Folbex (bromopropylate), l'Apistan (fluvalinate), le Bayvarol (fluméthrine), l'Apitol (cymiazol), que l'on peut retrouver dans le miel pour les plus hydrophiles ou dans les cires pour les plus liposolubles. Le plus courant est le Coumaphos (voir *figure 2*), très utilisé pour traiter les chiens et les chats, mais non homologué sur les abeilles.

Le Coumaphos

Ce produit, commercialisé par la firme Bayer, doit être administré seulement si l'infection est avérée. Sous le nom de Check Mite +, il est utilisé par imprégnation de bandelettes de plastique installées ensuite dans la ruche : c'est la seule formulation autorisée aux États-Unis, les autres formulations étant illégales. Compte tenu de sa toxicité, son utilisation est strictement réglementée (voire interdite dans certains pays) et le mode d'emploi doit être scrupuleusement respecté. La DL50 par voie orale varie suivant l'espèce : elle est de 80 mg/kg pour les lapins et de 3 ng par abeille.

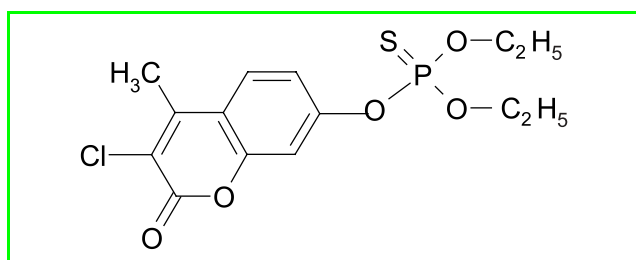


Figure 2 - Structure du Coumaphos.

Dénomination IUPAC : O-3-chloro-4-méthyl-2-oxo-2H-chromen-7-yl O,O-diéthyl phosphorothioate.

CAS : O-(3-chloro-4-méthyl-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yl) O,O-diéthyl phosphorothioate.

Insecticide spécifique, il appartient à la classe chimique des organophosphates et agit donc comme inhibiteur de la cholinestérase. Hautement toxique par inhalation et ingestion, il l'est modérément par voie dermique. Chez les humains, il provoque des diarrhées, des émissions de bave, des difficultés respiratoires et des courbatures dans les jambes et le cou. On constate aussi d'autres symptômes : nausées, maux de tête, vertiges et perte de coordination. Dans les cas sévères, outre la diarrhée, il y a apparition de psychose toxique, fièvre, œdème des poumons et hypertension.

Le Coumaphos est très efficace pour traiter les colonies d'abeilles infectées par les mites varroa. Pour limiter les inconvénients liés à sa toxicité, les apiculteurs doivent utiliser seulement les formulations permises : toutes les autres formes sont illégales ! Aux États-Unis, il ne peut être acheté et utilisé que par des applicateurs certifiés.

L'utilisation du Coumaphos fait que celui-ci peut contaminer les produits de l'apiculture : sa concentration ne peut dépasser 0,1 ppm dans le miel et 100 ppm dans la cire.

Le Gaucho

L'énumération des causes de mortalité présumées ne serait pas complète sans parler du Gaucho (*figure 3*).

Le Gaucho est un insecticide produit par la société Bayer pour le traitement des semences. Ce n'est pas un agent spécifique : il agit contre les insectes suceurs et est efficace

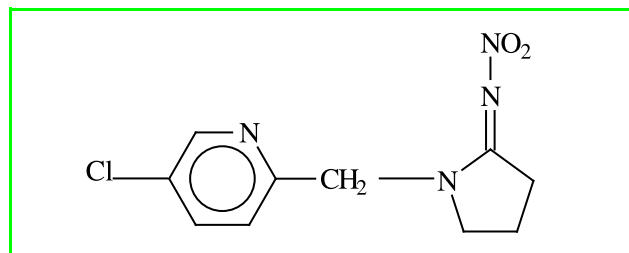


Figure 3 - Structure de la substance active du Gaucho : l'imidaclopride.

Dénomination IUPAC : 1-(6-chloro-3-pyridylmethyl)-N-nitroimidazolus-2-ylideneamine.

CAS : 1-[[6-chloro-3-pyridinyl]methyl]-N-2-imidazolidinimine.

contre les insectes du sol, les termites, les doryphores et quelques espèces d'insectes piqueurs. C'est aussi un neurotoxique agissant sur le récepteur de l'acétylcholine.

Il est utilisé pour la préparation des semences par enrobage des graines, le traitement des sols et des feuilles dans différentes cultures : tournesol, riz, coton, maïs, céréales, betterave à sucre, pommes de terre, fruits à noyaux...

Dans les applications de traitement des plantes, on met en œuvre des quantités variant de 25 à 100 g par hectare, et pour l'enrobage des graines autres que celles de coton, de 50 à 175 g pour 100 kg de graines. La DL50 mesurée sur les rats est de 450 mg/kg par voie orale et 5g/kg par voie percutanée. Il est nuisible pour les abeilles par contact direct, mais est indiqué comme ne posant pas de problème quand il n'est pas pulvérisé sur les cultures en fleurs ou quand il est utilisé pour le traitement des graines. Son métabolisme dépend du mode d'application. Déposé sur les feuilles, il reste intact, mais déposé dans le sol, il est métabolisé et les études sur la structure et la toxicité de tous ses métabolites ont été faites par le fabricant.

Remarquons aussi que l'imidaclopride est un produit hydrophile, soluble dans l'eau jusqu'à 610 mg/L, faiblement hydrophobe ($\log P^{(4)} = 0,56$) et peu mobile dans les sols.

C'est en 1994 que le Gaucho commença à être utilisé en France pour la protection des cultures de tournesol. Dès 1995 émanèrent apparemment les premières protestations des apiculteurs, et les lourdes pertes enregistrées en 1997 entraînent, en 1998, une étude officielle en France en vue de rechercher les quantités minimales pour lesquelles les abeilles montraient un changement de comportement (désorientation, perturbation de la communication...). Cependant l'Afssa (Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments), chargée de cette étude, indique dans ses conclusions, qu'après l'étude de quatre aires différentes, on n'observe pas de différence en terme de comportement, de mortalité, d'évolution des ruches et du miel, que ces aires aient été ou non traitées par le Gaucho.

Une deuxième série d'études, menées en 1999 et 2000, a conduit aux résultats suivants : la dose maximum au-dessous de laquelle il n'y a pas d'effet sur les abeilles est de 20 ppb ; rapprochée de la quantité de résidus mesurée dans les parties aériennes des plantes, 1,5 ppb, cette valeur montre l'absence de risque. La Commission d'étude de la toxicité des produits antiparasitaires à usage(s) agricole(s) et des produits assimilés a par ailleurs rapporté que ces résidus se retrouvaient seulement dans les parties de la plante auxquelles les abeilles ne sont pas exposées (feuilles).

En 1999, le ministre de l'Agriculture, Jean Glavany, retira l'usage du Gaucho pour le traitement du tournesol ; cette interdiction fut renouvelée pour deux ans en 2001. En janvier 2003, son successeur, Hervé Gaymard, étendit à trois ans la suspension de cet usage du Gaucho ; puis en mai 2004, il fit de même pour le traitement des graines de maïs, en attendant que la Commission européenne prenne une décision, ce qui devrait intervenir fin 2006.

Conclusions

Y a-t-il un coupable et qui est-il ?

Le Fipronil ?

La commercialisation de cet insecticide a été suspendue en France pour tout usage agricole en février 2004 ; seul était autorisé l'écoulement des stocks de semences traitées par le Régent. Le produit n'est plus utilisé en France aujourd'hui, même si le Conseil d'État a annulé cette interdiction pour vice de forme, suivie d'une nouvelle suspension.

En avril 2005, l'Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments et l'Agence de Sécurité Sanitaire Environnementale ont rédigé un rapport montrant que le Fipronil ne serait pas dangereux pour les humains, ce qui fait tomber déjà une partie de la plainte déposée par les apiculteurs contre BASF qualifiant le Fipronil de produit agricole nuisible à la santé de l'Homme et de l'Animal.

De même, les travaux de Jean-Paul Faucon, chef de l'unité pathologie de l'abeille à l'Afssa Sofia Antipolis, ne démontraient pas la toxicité du Fipronil sur les abeilles.

L'Agence indique que l'exposition aiguë ou répétée à cette substance (3 000 cas ont été étudiés) est généralement bénigne ou ne donne pas lieu à effets préoccupants... ce qui exclut la responsabilité du Régent TS dans les troubles observés chez certains des apiculteurs plaignants.

Le Laboratoire central de Chimie analytique du CNRS de Lyon, dirigé par Marie-Florence Grenier-Loustalot, a trouvé de faibles quantités de Fipronil à différents niveaux de la plante en fonction des prélèvements, et dans des échantillons de lait de vache, une quantité de Fipronil égale à 0,0002 mg/L... à la limite du seuil de détection, d'où très largement en-dessous des seuils toxiques !

D'autres observations, ou applications, sont enregistrées dans différents pays. Ainsi, à Madagascar, il est utilisé pour tuer les criquets avant de les consommer !

Lors de l'invasion des criquets en Afrique qui a privé de nourriture les populations et entraîné la mort d'un grand nombre d'adultes et d'enfants, l'utilisation du Fipronil contre les insectes aurait pu éradiquer ce fléau. Il est clair qu'une interdiction en Europe devrait entraîner une interdiction en Afrique, ce qui serait une catastrophe pour les populations concernées, et dans la revue *Science et Avenir* d'octobre 2004, le professeur Jean-François Narbonne, expert à l'Afssa et défenseur qualifié de l'environnement, a attiré l'attention sur ce problème en rappelant que le Fipronil à dose égale serait sensiblement moins toxique que les autres insecticides.

550 000 hectares ont été traités en France par le Fipronil. Il existe environ 1 350 000 ruches pour 97 000 ruchers dans notre pays. 8 800 ruches ont enregistré une surmortalité, soit 0,6 % du total. Sur ces 8 800 ruches, on a constaté six cas de présence de Fipronil.

L'Imidaclopride ?

Malgré l'arrêt de l'utilisation du Gaucho, on observe encore en France une diminution du nombre d'abeilles...

mais les associations d'apiculteurs prétendent que même après deux ans, les plantes semées sur le même sol contiennent des traces de produit. Cependant, celui-ci est vendu dans plus de 120 pays qui ne rapportent pas d'aspects secondaires.

Les études de J.-P. Faucon, citées plus haut, montrent qu'il n'est responsable ni de mortalité immédiate, ni de mortalité différée.

Les mites et le Coumaphos ?

Au début des années 1990, l'État indien du Sud, le Karnataka, a été victime de l'action d'un virus sur les ruches dont 90 % ont été détruites.

Au Québec, dans la région de Rimonski, les abeilles ont été décimées par un parasite.

En Irak, les fumées de la guerre du Golfe ont provoqué la destruction de 90 % des ruches.

... Le problème n'est donc pas unique en France et la revue *Chemical and Engineering News* du 19 avril 2004 a publié un article intitulé « Saving the bees » [1]. L'auteur y fait état de la polémique soulevée en France par cette surmortalité des abeilles, mais oriente vite le lecteur sur le rôle néfaste de la mite varroa dont il rappelle qu'elle est à l'origine des phénomènes observés depuis son apparition en Asie jusqu'aux catastrophes constatées aux États-Unis.

Le quotidien *The Economist* reprend les mêmes arguments dans un article intitulé « To bee or not to bee » paru le 4 juin 2005 [2], en rappelant qu'en 1987, les États-Unis avaient enregistré une perte de 50 % en six mois.

Par ailleurs, un journaliste de l'hebdomadaire *Marianne*, Jean-Claude Jaillette, fait état dans le numéro de la semaine du 21 au 27 juin 2004 du contenu d'un rapport transmis par le Laboratoire d'analyse et de recherche agricole (LARA) de Toulouse au service régional de la protection des végétaux de Midi-Pyrénées [3]. Ce laboratoire a analysé des échantillons en provenance des ruchers décimés de l'apiculteur de la Haute-Garonne à l'origine de la dernière polémique : le Coumaphos a été détecté à des doses 1 000 fois supérieures à la dose létale pour les abeilles, soit 0,29 mg/kg. De même, les analyses des cires montrent encore la présence de Coumaphos aux doses considérables de 3 mg/kg. Par ailleurs, cet apiculteur a ressenti des troubles et présente des symptômes analogues à ceux décrits comme accompagnant les intoxications au Coumaphos, mais non décrits avec le Fipronil et l'Imidaclopride. D'où vient ce Coumaphos ? Rappelons qu'il n'est pas homologué en France pour le traitement des abeilles infectées, mais seulement comme insecticide pour traiter les chats et les chiens. Viendrait-il d'une source extérieure ou d'une mauvaise utilisation ? Le fabricant insiste toujours sur sa dangerosité et préconise un grand nombre de précautions lors de son usage (limité à certaines formulations).

En l'absence de culpabilité évidente quant à la surmortalité des abeilles, d'autres pistes méritent d'être explorées. Parmi celles-ci, J.-P. Faucon retient plus particulièrement :

- l'effet cumulé de plusieurs intoxications,
- la présence simultanée d'un ou plusieurs autres produits,
- l'action de pathogènes agissant en synergie,
- l'absence de sources de nourriture suffisamment riche et variée,
- ou, enfin, la population d'abeilles n'ayant pas développé de résistance aux pathogènes ou insecticides utilisés.

On voit donc que l'enquête est loin d'être terminée, et il n'est pas dans les intentions des auteurs de désigner un ou

des coupables en raison des difficultés du problème et de leur méconnaissance d'une partie des données. Quoiqu'il en soit, comme chimistes responsables, ils se doivent d'insister sur quelques points généraux, non limités au cas présent, concernant l'usage de produits aussi sensibles que les insecticides et les herbicides.

La première recommandation consiste à adopter les propositions faites par le Comité de la Prévention et de la Précaution du Ministère de l'Écologie et du Développement durable, publiées dans son rapport sur les pesticides. Ces propositions peuvent être résumées en deux points : suivre strictement les mesures générales concernant l'emploi des pesticides, et améliorer les connaissances et la transparence des données.

En ce qui concerne cette dernière recommandation, il semble que l'effort doit être porté sur la mise au point incontestable de protocoles analytiques. Ceux-ci sont en général mal définis : échantillonnage, conservation des échantillons, préparation des échantillons, conservation des échantillons, date d'analyse, méthode... tout mérite d'être précisé et uniformisé. Des analyses contradictoires doivent être conduites, les limites de détection et de quantification bien déterminées.

Il ne fait aucun doute que les méthodes de détection extrêmement puissantes qui sont actuellement à notre disposition arrivent à mettre en évidence des traces infinitésimales de substances. Mais présence ne veut pas dire risque et l'accord doit porter aussi sur le plafond toléré, le seuil le plus bas qui ne provoque aucun effet.

En quelques mots, cela suppose dans tous les cas de rechercher un accord sur une méthodologie commune aux producteurs et aux experts.

Pour une agriculture (et une apiculture) raisonnées

Au cours d'un forum de l'agriculture raisonnée respectueuse de l'environnement lors de la 8^e rencontre annuelle de l'agriculture raisonnée à l'UNESCO à Paris, la présidente Christiane Lambert a insisté sur la démarche de cette forme d'agriculture qui consiste à « mieux insérer l'environnement dans les pratiques agricoles ». Elle s'est efforcée de démontrer « comment les agriculteurs peuvent améliorer leurs pratiques en conciliant économie et écologie », cela grâce à un meilleur contrôle de l'utilisation des engrais et des pesticides. Il est évident que dans ce dernier cas, les mêmes recommandations peuvent être faites aux apiculteurs.

Une stratégie peut être proposée à partir de l'un des commandements de l'ouvrage *Natural Capitalism* [4] : **instaurer une économie de services et de location**, c'est-à-dire remplacer une économie de bien propre par des services et des locations. Nous sommes alors amenés à distinguer deux populations et deux fonctions car les agriculteurs ont pour vocation de cultiver, non de manipuler des produits chimiques. Pourquoi ne pas confier cette dernière fonction à des spécialistes ? On peut alors imaginer (ou rêver) que les fermiers, au lieu d'utiliser eux-mêmes ces produits, s'adressent à des compagnies spécialisées pour protéger leurs récoltes, achetant aussi une « assurance-récolte ». Un pas vers cette situation est franchi par la décision récente du New Jersey où les apiculteurs doivent devenir « Certified Pesticide Applicators », afin d'utiliser de façon convenable les pesticides et les antibiotiques dans les ruches.

Quel doit être le rôle du chimiste face à ces interrogations ?

D'abord de rappeler qu'un produit chimique, quel qu'il soit, doit faire l'objet de mesures de précaution strictes lors de son utilisation – mesures en général bien précisées par le fabricant.

Ensuite de mettre en œuvre ses compétences, toutes ses compétences, pour trouver la cause réelle des accidents. A cet égard, le développement d'une méthodologie analytique contradictoire débouchant sur des procédures incontestables est important pour la caractérisation des produits et de leurs métabolites. Il convient aussi de renforcer les moyens d'études toxicologiques et d'adopter pour la recherche des causes les approches qui sont celles en usage dans l'industrie pour l'analyse des accidents et bien sûr, ne pas se laisser abuser par une conclusion hâtive qui n'aurait, par la suite, aucun effet sur le phénomène. Il ne s'agit pas d'absoudre tel ou tel produit, mais de rechercher avec soin le vrai coupable.

La médiatisation d'un événement est un handicap sérieux dans cette recherche : elle la complique en intervenant de façon négative sur la sérénité des discussions.

Cela peut et doit être combattu par une information objective et continue des utilisateurs et des consommateurs, en sachant bien qu'elle sera difficile à faire accepter, tant l'intime conviction reposant sur la sensibilité propre des individus masque parfois une réalité scientifique qui n'a pas la même valeur aux yeux du public.

Notes et références

- (1) ppb : partie par billion (10^{12}).
- (2) DL50 : dose entraînant la mort à 50 %.
- (3) Elle fait suite à la mise en évidence de pelliculages défectueux effectués accidentellement en 2003, qui a eu pour conséquence une surmortalité d'abeilles dans des ruchers de Haute-Garonne en avril 2003. L'avis est une mesure visant à supprimer ce risque.
- (4) log P : logarithme du coefficient de partage octanol/eau.
- [1] Short P., Saving the bees - Chemical companies mull treatments to protect both buzzy pollinators and crops, *Chem. Eng. News*, 19 avril 2004, vol. 82, n° 16, p. 16.
- [2] To bee or not to bee - That is the question for many American farmers, *The Economist*, 4 juin 2005.
- [3] http://www.beekeeping.com/articles/fr/cadavres_abeilles.htm
- [4] Hawken P., Lovins A.B., Lovins L.H., *Natural Capitalism – Creating the Next Revolution*, Little, Brown, 1999.

Le lecteur pourra consulter :

Sur les pesticides en général

- *The Pesticide Manual*, C. Tomlin (ed.), 13th edition, BCPC, Alton UK, 2003.

Sur le Fipronil

- Tingle C.C.D., Rother J.A., Dewhurst C.F., Lauer S., King W.J., Health and environmental effects of fipronil, Pesticide Action Network UK, Briefing paper A11, novembre 2000.

Sur le Coumaphos

- Bogdanov S., Imdorf A., Charrière J.D., Fluri P., Kilchenmann V., 2002, *Revue Suisse d'Apiculture*, 99(11-12), p. 8 ; 2003, 100(1-2), p. 12.

- Extoxnet (extension Toxicology Network) : <http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/extoxnet/carbaryl-dicrotophos/coumaphos-ext.html>

Sur l'Imidaclopride

- Agritox, base de données sur les substances actives phytopharmaceutiques : <http://www.inra.fr/agritox/php/fiche.php>



A. Lattes

Armand Lattes, président, et **Bernard Sillion**, vice-président de la Société Française de Chimie.



B. Sillion

Les prix Descartes 2005

Un bon cru pour les Français

Gilbert Schorsch

La cérémonie

Un cadre prestigieux pour une remise des prix très professionnelle

Présidence du Conseil des ministres oblige, c'est Londres – après Rome et Prague – qui a accueilli, les 1^{er} et 2 décembre 2005, la remise des désormais traditionnels prix Descartes de la Commission européenne [1]. La cérémonie s'est déroulée dans les salons de la Royal Society. Fondée en 1660 et toute auréolée des avancées conceptuelles de ses anciens présidents ou membres – *Newton, Faraday, Darwin, Maxwell et autres Kelvin, Rayleigh, Bragg, Rutherford, plus près de nous* –, la Royal Society incarne des pans essentiels de l'histoire des sciences. La présence des plus hautes autorités politiques et scientifiques contribuait à l'éclat de la manifestation – *Lord Sainsbury of Turville, sous-secrétaire d'État pour la science et l'innovation, Lord Rees of Ludlow, président de la Société Royale... pour les Britanniques ; Janez Potocnik, commissaire européen de la Recherche, Ene Ergma, présidente du jury... pour la Commission européenne.*

Deux montages audiovisuels nous ont d'abord fait partager l'intimité des laboratoires et des préoccupations des chercheurs récompensés. Les témoignages des lauréats, entrecoupés de morceaux choisis de compositeurs européens – *Mozart bien sûr, mais aussi Brahms et Borodine, le compositeur chimiste...* –, et l'animation du chroniqueur anglais Alex Taylor introduisaient la touche humaine, les valeurs que l'Europe peut et doit promouvoir. Bref, une cérémonie sobre et digne. Une leçon de communication !

Elle fut marquée par deux innovations, en apparence mineures, mais essentielles pour l'avenir des prix Descartes.

Deux prix complémentaires à présent...

Les prix de la Recherche :

la reconnaissance d'un savoir-faire

L'augmentation du nombre de lauréats est la première modification de cette année. A l'origine, le prix de la Recherche, d'un montant d'un million d'euros, reconnaissait obligatoirement un travail d'équipe – « *Excellence in scientific collaborative research* » selon ses promoteurs –, contrairement au prix Nobel – *toujours attribué à des personnes, trois au maximum*. La collaboration reste toujours de règle. Mais, avec l'accroissement significatif du nombre et de la qualité des dossiers – *85 cette année, réunissant plus de 500 équipes de recherche issues de seize pays européens* – et devant la difficulté de choisir, la Commission a décidé de retenir **une liste de cinq finalistes et de cinq lauréats**, choisis dans les domaines classiques – *sciences*



Les cinq lauréats des prix de la Recherche, avec le professeur Alain Fischer tout à gauche, en compagnie du professeur Ene Ergma, présidente du Grand Jury et de Janez Potocnik (à droite), commissaire européen à la recherche.

fondamentales, sciences de la Terre, sciences de la vie, sciences de l'ingénieur... La liste des cinq lauréats retenus par le Grand Jury est donnée dans le *tableau I*. Cette dizaine de projets – *cinq lauréats et cinq finalistes* – permet une bien meilleure visibilité des préoccupations majeures des équipes de recherche européennes. Nous y reviendrons.

Les prix de la Communication scientifique : la reconnaissance d'un faire-savoir

L'attribution des « Prix de la Communication de la Science » constitue l'autre innovation. A vrai dire, ce prix déjà instauré en 2004 distinguait, au niveau européen, des actions de communication déjà primées dans leurs pays d'origine, une « Eurovision de la communication scientifique » en quelque sorte ! Ce prix est très complémentaire du prix de la Recherche, car sans le faire-savoir, le savoir-faire ne sert que d'exutoire à l'autocélébration des scientifiques. Pour sa deuxième session, la Commission a prévu une attaque tous azimuts, et a donc établi **cinq catégories**, répondant à des objectifs de communication complémentaires et bien ciblés :

- les scientifiques engagés dans la communication en direction du grand public,
- la vulgarisation de la science par l'écrit et par l'audiovisuel ou les multimédias (deux prix),
- les actions innovantes pour la communication scientifique,
- les politiques éditoriales originales.

Cette segmentation autorise à présent une bonne confrontation des diverses initiatives. De ce fait, les dossiers de candidature furent à la fois plus professionnels et plus nombreux – *65 opérations de communication proposées au jury, provenant de seize pays, soit un nombre de*

Domaine scientifique	Intitulé (acronyme du projet)	Chef de projet	Partenaires
Sciences fondamentales	Extending electromagnetism through novel artificial materials (EXEL)	Pr Costas Soukoulis Institute of Electronic Structure and Laser, Heraklion (Grèce)	- Pr Ekmel Ozbay (Bilkent University, Turquie) - Pr John Brian Pendry (Imperial College of Science, Technology and Medicine, Londres, G.-B.) - Pr Martin Wegener (Center for Functional Nanostructures, Karlsruhe, All.) - Pr David R. Smith (Duke University, E.-U.)
Sciences fondamentales	Pulsar science in Europe: the impact of European pulsar science on modern physics (PULSE)	Pr Andrew Lyne Jodrell Bank Observatory, University of Manchester (G.-B.)	- Pr Nicols d'Amico (Observatorio Astronomico, Cagliari, Italie) - Dr Axel Jessner (Max Planck Institut für Radioastronomie, All.) - Dr Ben Stappers (Astron, Pays-Bas) - Pr Ioannis Seira Dakis (Université de Thessalonique, Grèce)
Sciences de la Terre	Climate and environmental change in the Arctic (CECA)	Pr Ola M. Johannessen Nansen Environmental and Remote Sensing Center, Université de Bergen (Norvège)	- Pr Lennart Bengtsson (Max Planck Institute for Meteorology, Hambourg, All.) - Dr Leonid Bobylev (Nansen International Environmental and Remote Sensing Center, St Petersburg, Russie)
Sciences de la vie	European initiative on primary immunodeficiencies (EURO-PID)	Pr Alain Fischer Institut National de la Santé et de la Recherche Médicale (Inserm, Paris)	- Pr Jean-Laurent Casanova (Université René Descartes, Paris) - Pr C.I. Edvard Smith et Lennart Hammerström (Karolinska Institutet, Stockholm, Suède) - Pr Luigi Daniele Notarangelo (Université de Brescia, It.) - Dr Anna Villa (CNR Istituto di Technologie Bio-mediche, It.) - Pr Adrian Trasher (University College London, G.-B.)
Sciences socio-économiques	European social survey: innovations in comparative measurement (ESS)	Pr Roger Jowell City University (Londres, G.-B.)	Divers organismes européens : - Zentrum für Umfragen, Methoden und Analysen (All.) - Social en Cultural Planbureau (Pays-Bas) - Université Catholique de Louvain (Belgique) - Norwegian Social Science Data Services (Oslo, Norvège)

candidatures multiplié par trois ! Cette compétition a donc vraiment pris son envol cette année.

La liste 2005 des cinq lauréats est donnée dans le *tableau II*. Remarquons tout de suite que, contrairement aux prix de la Recherche, ce sont plutôt des individualités qui ont été récompensées.

Les enseignements du palmarès

Les listes des lauréats et des finalistes, examinées conjointement, devraient réconcilier la société avec la science. Il n'y a pas que la chimie qui ait une mauvaise image ! La science, en général, est de moins en moins reconnue et appréciée du grand public, comme l'atteste encore le récent sondage réalisé par Eurobarometer [2]. Les prix Descartes 2005 informent les citoyens européens sur le travail des scientifiques, en définitif très proche de leurs préoccupations. Ils envoient **des messages politiques clairs et forts**.

De l'espoir... et des informations pour vaincre les craintes du grand public

Le palmarès transmet d'abord à la « société » des signaux d'espoir, dans deux de ses domaines de préoccupations majeures. En matière de **santé et de sécurité sanitaire** d'abord, le projet EURO-PID – *coordonné par le professeur Alain Fischer de l'Inserm à l'hôpital Necker, en liaison avec deux équipes de l'Institut Karolinska de Stockholm* – s'attaque aux **déficiences immunitaires**, à

la base de plus de 130 maladies génétiques graves dont sont victimes avant tout les enfants. De son côté, le projet *Pathfinder* de la liste des finalistes – *coordonné par le professeur Jan-Ake Gustafsson de l'Institut Karolinska, en liaison avec deux équipes françaises de l'ENS de Lyon et du Muséum d'Histoire naturelle* – tente de percer **le secret des récepteurs nucléaires** et de comprendre comment stéroïdes et hormones interviennent dans les processus cellulaires afin de mieux les contrôler.

Compte tenu des nombreuses mentions de l'Institut Karolinska de Stockholm dans ce palmarès, il est normal qu'un biologiste de cet institut, le **docteur Sundberg** – « *Sweden's Mister Science* » –, figure dans la liste des lauréats de la communication. **En complément des messages d'espoir, le public a aussi besoin d'informations crédibles pour se rassurer.** Les grandes interrogations à venir en biologie – *avantages et risques comparés des OGM, du clonage, des cellules souches...* – ont besoin de médiateurs compétents. Les récentes défaillances sanitaires aussi – *EBS, SIDA, grippe aviaire...*, qui ont discrédité experts et services sanitaires auprès du grand public – doivent être expliquées inlassablement en termes accessibles, et avec des images parlant à un auditoire non préparé, celui des jeunes en particulier. Deux réalisateurs français ont réussi la gageure ! Leurs documentaires – « *L'origine du SIDA* » par **Catherine Peix et Peter Chappell** et « *La folle histoire de l'ESB* » de **Raphaël Girardot** – déjà primés plusieurs fois à l'étranger, figurent tout naturellement sur la liste des finalistes des prix de la communication !

L'environnement constitue l'autre domaine d'inquiétude du grand public. **L'étude des changements climatiques dus aux gaz à effet de serre dans l'Arctique** a été entreprise par le projet CECA. Le réchauffement prévu n'aura pas que des effets négatifs dans cette région ! Selon le professeur Ola Johannessen, la perspective de fonte d'une partie de la calotte glaciaire favorisera le trafic maritime dans le Grand Nord, l'exploitation pétrolière dans la mer de Barents, ainsi que la pêche dans ces eaux froides, particulièrement poissonneuses et encore peu polluées.

Plus près de nous, le **projet Tannin** dans la liste des finalistes – coordonné par le **professeur Antonio Pizzi de l'École Nationale Supérieure des Technologies des Industries du Bois à Epinal** – permet d'envisager le remplacement des résines synthétiques – à base de formaldéhyde, toxique – utilisées pour le collage des panneaux de particules par **des colles à base de tannins extraits de l'écorce des arbres**.

Des rêves aux réalités... et inversement

Le palmarès délivre aussi sa part de rêve. Science invisible et très lointaine, **l'astrophysique** fait toujours rêver, même des scientifiques ! Quatre des sept télescopes mondiaux les plus puissants sont installés en Europe. Ils ont été mis en réseau dans le cadre de PULSE. Ce projet vise **l'étude des pulsars**, ces petites étoiles très massives qui tournent très vite sur elles-mêmes en émettant des ondes radio. Leur audition a fait passer un frisson dans le dos des participants.

L'astrophysique européenne a aussi son porte-drapeau, sa « passionaria ». C'est la danoise Anja Andersen – aucune parenté avec le compatriote et conteur éponyme – de l'Institut Nils Bohr à Copenhague. Elle est intarissable quand elle parle des poussières d'étoiles. Amoureuse de la poussière ? Un comble pour une femme, comme elle le reconnaît malicieusement.

Mais pour alimenter ces rêves, il faut bien des réalisations technologiques concrètes – des *télescopes*, des *satellites*, des *ballons-sondes*, à base de *matériaux de plus en plus miniaturisés pour sonder le système solaire et les*

planètes... L'astrophysique n'est-elle pas la formule 1 de l'astronautique ? Ses retombées récentes touchent à **la communication**, au sens large – *le positionnement par satellites par exemple, comme en témoigne Glove A, le satellite-test du programme Galileo, concurrent du GPS américain, ou plus généralement les télécommunications*... Elles visent aussi **la sécurité et la surveillance** au sens large, météorologique en particulier, comme l'a montré le projet CECA (voir ci-dessus). Comme quoi tout se tient.

Rêve encore – *et simultanément pied de nez à l'inventeur des lois de la réfraction de la lumière et à certaines connaissances traditionnelles de l'optique (loi de Snell, principe de Fermat ou effet Doppler en particulier...)* –, celui de **l'intuition de l'existence de matériaux à indice de réfraction négatif**. Il y a quarante ans, le théoricien russe Veselago en avait émis l'hypothèse. A présent, ils sont devenus réalité par le projet EXEL (« extending electromagnetism through novel artificial materials »). La lumière avance et recule dans ces nanomatériaux structurés comme le pédalo avance et recule sur l'eau. Bien sûr, ces matériaux nouveaux intéressent aussi les Américains, comme le signale un récent entrefilet de notre confrère *Chemical & Engineering News* [3]. Des applications très diverses peuvent être envisagées. La réduction de taille qu'ils autorisent dans les dispositifs de transmission des signaux est directement utilisable dans les antennes et les guides d'ondes, précisément utilisés dans les télescopes ou les satellites des astrophysiciens. La réalité va permettre d'alimenter de nouveaux rêves. Nouvel exemple aussi d'interactivité des domaines scientifiques. L'élaboration de politiques scientifiques cohérentes et efficaces au niveau de l'Europe n'est décidément pas tâche aisée !

Les clefs de la crédibilité scientifique : la fédération des compétences et l'engagement personnel

Il faut associer savoir-faire et faire-savoir pour réconcilier la société avec la science. Les prix Descartes nous donnent des exemples.

La conférence de presse, en clôture de la manifestation, a délivré une dernière observation. Les cinq lauréats des

Tableau II - Les prix de la communication scientifique.

Catégorie	Intitulé	Réциpiendaire	Réalisation
Scientifiques engagés dans la communication scientifique vers le grand public	« Sweden's Mister Science Communication »	Dr Carl Johan Sundberg Karolinska Institutet (Stockolm, Suède)	Actions de communication de la biologie vers les jeunes (de l'école primaire aux doctorants)
Scientifiques engagés dans la communication scientifique vers le grand public	« Stardust » Denmark's Miss Astrophysics Communication	Dr Anja C. Andersen Nils Bohr Institute (Université de Copenhague, Danemark)	Actions de communication de l'astrophysique à la télévision, la radio et dans la presse
Vulgarisation de la science dans la presse écrite	« Une journée dans l'espace et le temps »	Bill Bryson Londres (G.-B.)	Auteur d'ouvrages de vulgarisation. Son dernier best-seller « A short history of everything » a reçu le prix Aventis
Vulgarisation de la science dans l'audiovisuel et les médias électroniques	« Overleven » ou le combat des scientifiques à la télévision	Jos Van Hemelrijck (Belgique)	Une émission hebdomadaire de la télévision flamande sur la contribution d'un chercheur ou la résolution d'un problème scientifique
Action innovante pour la communication de la science	« L'université des enfants de Tübingen »	Michael Seifert Université de Tübingen (All.)	Des conférences pour des jeunes de 8-12 ans à l'Université proposent de répondre aux questions des jeunes dans la langue des jeunes



Les cinq lauréats des prix de la Communication scientifique, avec les docteurs Carl Johan Sundberg (Suède) et Anja C. Andersen (Danemark), 2^e et 4^e en partant de la gauche.

deux prix étaient assis de part et d'autre de l'animatrice. La discussion a fait apparaître que la distinction introduite par les organisateurs – *reconnaissance d'un travail de coopération pour la recherche et reconnaissance d'individualités pour la communication scientifique* – est très artificielle et purement factice. Tous les coordinateurs de projets sur l'estrade se sont révélés excellents communicateurs ! Ne faut-il pas l'être pour convaincre les « sponsors » et pour entraîner l'adhésion des partenaires du projet ? Inversement, Michael Seifert – *pour l'initiative de l'université des enfants de Tübingen* – et Jos Van Hemelrijck – *de l'émission « OverLeven » de la télévision flamande* – n'auraient jamais pu prétendre aux prix de la communication s'ils n'avaient pas travaillé en équipes, s'ils n'avaient été parfaitement conseillés et épaulés – *par des spécialistes de la formation et de l'éducation pour le premier, par des professionnels de l'audiovisuel et par des sociologues de la communication pour le second.*

En résumé, pour réconcilier progressivement science et société, il faut d'abord des personnalités charismatiques, qui disposent de laboratoires compétents ou ont accès à des informations leur fournissant le contenu de leurs messages. Il faut ensuite qu'ils mettent leurs talents de narrateur, voire de conteur, au service des laboratoires avec lesquels ils collaborent ou de l'opération qu'ils animent. C'est ainsi qu'ils crédibilisent leur message. Des personnalités de ce type – *enthousiastes, compétentes et désintéressées, c'est-à-dire prêtes à mettre leur engagement personnel au service de la collectivité, et connues du grand public* – existent. Nous en avons rencontrées quelques unes à Londres.

En France, et plus particulièrement dans la communication, il y a « La main à la pâte » – *assez proche de l'université des enfants de Tübingen, à l'âge près du public visé* – qui répond à ces exigences [4]. Citons éventuellement « Graine de chimiste ». S'il y en a d'autres, que leurs promoteurs se fassent connaître. Le professeur Charpak incarne et crédibilise l'opération qu'il a mise en place. Celle-ci est ensuite relayée par des éducateurs compétents et motivés. « La main à la pâte » mériterait incontestablement de figurer en bonne place à l'inventaire des actions de communication reconnues en Europe... même si elle s'inspire d'initiatives d'origine américaine.

Dans la recherche, la relève des Pierre Potier, Axel Kahn, Hubert Reeves et autres Pierre-Gilles de Gennes ou

Jean-Marie Lehn tente de se faire connaître. Elle peine encore à se faire reconnaître !

Deux incitations à l'ouverture en guise de conclusion

Davantage de candidatures françaises à l'avenir

Une nouvelle fois, nous constatons que ce sont toujours les mêmes pays qui se distinguent : ceux du nord de l'Europe, Scandinaves et Anglais pour résumer (*tableaux I et II*). Mais reconnaissons que l'ouverture de la compétition intervenue cette année s'avère particulièrement favorable à la France.

Grâce à des collaborations franco-suédoises effectives dans la recherche – *entre l'Institut Karolinska et plusieurs équipes françaises de l'Inserm dans la biologie d'abord, entre le professeur Pizzi et des papetiers et des fabricants de meubles suédois ensuite dans le projet Tannin* – puis avec des citations française et suédoise dans la communication – *indépendantes mais particulièrement complémentaires* –, la France comble progressivement son retard au palmarès Descartes. En se distinguant aux prix Descartes – *quand on connaît le rôle d'intermédiaire du scientifique-philosophe entre la France, où il est né, et la Suède, où il est mort* –, les deux pays lui rendent justice et lui renvoient l'ascenseur ! L'Association Franco-Suédoise pour la Recherche (AFSR) se sent d'autant plus libre de féliciter les récipiendaires de cette année qu'elle n'a pas participé à la mise en place de ces actions. Mais c'est un devoir pour l'AFSR de réfléchir à la possibilité de les amplifier ultérieurement. Ajoutons qu'une récente réunion – *organisée par l'Ambassade de Suède en France à l'Observatoire de Paris, en présence des responsables du Centre National d'Études Spatiales (CNES) et de son homologue suédois* – a recensé des collaborations d'un très bon niveau entre les deux pays dans les domaines de l'aérospatial et de l'astrophysique. Certaines actions auraient parfaitement pu poser leur candidature aux prix Descartes. Preuve que ces prix ne recensent pas encore toutes les actions de collaboration de bon niveau.

Bien sûr, il n'y a pas que la collaboration franco-suédoise pour tirer les candidatures des équipes françaises aux prix Descartes. A présent, l'impulsion est donnée. Il faut persévérer. Les **équipes françaises** doivent se montrer **plus coopératives**, c'est-à-dire moins indépendantes, moins frioleuses. Qu'elles n'hésitent pas à soumettre leurs partenariats de recherche ou leurs actions de communication à l'évaluation des jurys de Bruxelles. Il y va de la place et du crédit de la recherche française en Europe. Les conditions de participation sont disponibles sur le site [5]. A vos écrans !

Une plus grande couverture des prix

Les prix Descartes commencent à bien structurer et à bien incarner la recherche européenne. La complémentarité des prix – *recherche et communication scientifique* – et l'augmentation significative du nombre des dossiers de cette année crédibilisent indéniablement la démarche. Elle ne reconnaît pas nécessairement les recherches les plus originales ou les plus pointues qui se font en Europe, c'est clair, mais elle a une valeur symbolique incontestable. La manière, comme toute assez démocratique, de la procédure d'évaluation – *pas uniquement un collège de spécialistes du domaine du déposant, mais un jury avec des compétences*

complémentaires – et les signaux qu'elle permet d'envoyer au grand public – en montrant bien qu'elle prend en compte la défense et les préoccupations de celui-ci – favorisent indiscutablement le dialogue et donc la réconciliation de la société avec la science. Il faut donc **poursuivre et élargir encore la compétition** et ne pas la réserver essentiellement aux seuls projets financés par la Commission européenne **pour améliorer la compétitivité des équipes européennes**. Il faut le répéter jusqu'à ce que cette orientation rentre réellement dans les faits.

Références

- [1] Schorsch G., Rome : pleins feux sur la recherche européenne, *L'Act. Chim.*, février 2004, 272, p. 13 ; Schorsch G., A propos des Prix Descartes *L'Act. Chim.*, mars 2005, 284, p. 6.
- [2] Europeans, Science and Technology, Eurobarometer 2005, http://europa.eu.int/comm/public_opinion/archives/ebs/ebs_224_report_en.pdf
- [3] Shifting light into reverse, *Chem. & Eng. News*, 12 déc. 2005, p. 10.
- [4] Charpak G., Léna P., Y. Quéré, *L'enfant et la science - L'aventure de la main à la pâte*, Odile Jacob, 2005.
- [5] Informations sur les candidatures aux prix Descartes :
Date limite : **4 mai 2006**.
http://europa.EU.int/comm/research/descartes/index_en.htm
Georges Vlandas
Courriel : rtd-descartes@cec.eu.int
Fax : +32 2 296 20 06.
European Commission, Science and Society – Descartes Prizes
Information Desk, Directorate-General for Research, Office SDME 7/33, B-1049 Bruxelles.



Gilbert Schorsch

est chargé de la rubrique « Industrie » de *L'Actualité Chimique** et vice-président de la Fondation Industrielle de l'Association Franco-Suédoise pour la Recherche.

* 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris.
Courriel : cgschorsch@aol.com

➤ 2^e Concours LA RECHERCHE/ADEME sur le développement durable

Thème : « Réduction des déchets à la source et consommation durable »

S'inscrire avant le 3 mars 2006

• www.construirenotrefutur.com

➤ ANDRA (Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs) Appel à candidatures 2006

Allocations de thèses de doctorat sur les thèmes suivants :

sciences de la Terre, chimie des éléments, sciences des matériaux,
sciences de l'environnement et modélisation numérique

Clôture au 15 avril 2006

• Dossier de candidature et information :
Martine.Klajman@andra.fr
www.andra.fr

Look who's just found www.acros.com

This could be the biggest discovery of his career.



Visit the totally new
[acros.com](http://www.acros.com) and get the
fastest access to chemical
searching and services
on the web.

ACROS.COM

welcome Professor, you're logged in.

Acros Organics France
Immeuble Le Descartes
29 Promenade Michel Simon
93166 Noisy Le Grand Cedex
France

Tel: 01 43 04 34 64
E-Mail: info@acros.com
Web: www.acros.com



Matériaux ultra-durs

Généralités et démarche prospective

Emmanuel Betranhandy et Samir F. Matar

Résumé	Au cœur de l'industrie de découpe et des abrasifs, les matériaux ultra-durs (comme le diamant) font l'objet d'une recherche intense depuis une vingtaine d'années. Leurs caractéristiques mécaniques exceptionnelles ont été ainsi liées à leurs compositions chimiques (à base d'éléments légers : B, C, N) et à leurs structures cristallines (tridimensionnelles). Ces constats ont amené de nouveaux développements : principalement théoriques d'une part, dans les années 80 et 90, et expérimentaux d'autre part, essentiellement à partir des années 2000. Enfin, ces avancées conduisent à envisager d'autres problématiques suscitées par ces matériaux ultra-durs, tant d'un point de vue chimique (oxydes), physico-chimique (nouvelles phases) ou physique (matériaux polycristallins).
Mots clés	Matériaux ultra-durs, carbonitrides, structures cristallines.
Abstract	Ultra-hard materials: brief presentation and prospective research During the last twenty years, the needs of the abrasives and cutting tools industry have led to an intensive research on ultra-hard materials (such as diamond). As a consequence, their exceptional mechanical characteristics were linked with their chemical compositions (based on light elements: B, C, N) and their crystal structures (tridimensionality). These reports had led to new developments: mostly in theory on one hand, in the 80's and 90's, and, on the other hand, in synthesis, essentially since the beginning of this century. Then, the various remarks make us wonder about other questions induced by those materials: about chemistry (oxides), physical chemistry (new phases) and physics (polycrystalline materials).
Keywords	Ultra-hard materials, carbonitrides, crystal structures.

La réalisation de tâches industrielles ou usuelles comme la découpe ou l'abrasion, la mise en œuvre de travaux comme les forages et la protection de pièces (mécaniques, optiques ou autres), nécessite l'utilisation de matériaux aux propriétés mécaniques et physico-chimiques exceptionnelles. Ces matériaux, comme le diamant (naturel ou synthétique) ou le nitrure de bore cubique, appelés « ultra-durs », sont alors placés en revêtement ou directement utilisés en tant que tels (comme le « diamant » du verrier). Cependant, des restrictions existent à leurs applications. En effet, même si l'on écarte leur coût qui peut être prohibitif, un matériau comme le diamant reste toujours contre-indiqué pour des usages comme la découpe de l'acier. Du fait de son instabilité en température (870 K sous O₂, température pouvant être atteinte par friction), son utilisation conduit d'une part à sa dégradation et, d'autre part, à celle du matériau à découper par modification de sa composition chimique (échanges).

La compréhension des liens entre propriétés mécaniques, liaisons, ou plus largement interactions chimiques et structures cristallines, fait donc l'objet d'une recherche de la part de sociétés produisant de tels matériaux⁽¹⁾. Il s'agit pour elles non seulement de pouvoir optimiser l'utilisation des ultra-durs déjà connus et produits, mais aussi de s'appuyer sur la recherche fondamentale pour prédire et produire de nouveaux matériaux aux propriétés mécaniques comparables ou meilleures, mais moins vulnérables aux effets d'oxydation ou de température.

Qu'est ce qu'un matériau ultra-dur ?

La dureté : définition et détermination

La propriété de dureté est définie d'un point de vue mécanique comme la résistance d'un matériau aux déformations qu'on lui impose. Elle est fortement dépendante de paramètres multiples comme la pression, la température, la microstructure, les impuretés, les défauts, etc., et corrélée à de nombreuses propriétés (ionité, point de fusion, largeur de bande interdite, énergie de cohésion...) qui permettent une étude indirecte.

Cette dureté peut être déterminée de manière expérimentale par de nombreuses méthodes empiriques simples, mais irréversibles, comme les tests de « scratching » (éraflure : qui raye quoi ?) dont les résultats sont reportés dans l'échelle (*historique*) de Mohs (*tableau 1*), ou d'indentation (tests de Vickers ou de Rockwell, micro-indentation, etc.). Même si ces résultats sont très utiles pour classer les matériaux entre eux, ils restent difficiles à interpréter et sont souvent dépendants de l'échantillon lui-même (forme, pureté, duretés comparées de la pointe d'indentation et du matériau à tester...). De plus, chacune de ces méthodes possède sa propre échelle dont la correspondance avec une autre n'est pas toujours aisée à établir. Notons qu'un matériau est usuellement défini comme ultra-dur si sa dureté dans l'échelle de Vickers est supérieure à 40 GPa.

Tableau I - Dureté de minéraux et de céramiques selon F. Mohs.
 Pour les matériaux synthétiques, les valeurs de microdureté sont données en unités de l'échelle de Knoop. Les valeurs sont présentées comme compilées par R. Riedel [1]. En italique : les matériaux ultra-durs.

Minéraux ou matériaux synthétiques	Formule	Mohs	Knoop 100 (GPa)
Talc	$Mg_3[(OH)_2/Si_4O_{10}]$	1	
Nitrure de bore hexagonal	BN-h		0,15-0,30
Gypse	$CaSO_4 \cdot 2 H_2O$	2	
Calcite	$CaCO_3$	3	
Fluorine	CaF_2	4	
Apatite	$Ca_5[(F, OH)/(PO_4)_3]$	5	
Feldspath	$K[AlSi_3O_8]$	6	
Quartz	SiO_2	7	
Topaze	$Al_2[F_2/SiO_4]$	8	
Nitrure de silicium β	$Si_3N_4-\beta$		17
Corindon - nitrure de titane	$Al_2O_3 - TiN$	9	21
Carbure de silicium	SiC		26
Nitrure de silicium α	$Si_3N_4-\alpha$		26-35
Carbure de titane	TiC_x		28
Carbure de bore - diborure de titane	$B_4C - TiB_2$		30
Sous-oxydes du bore	B_nO		30-59
Stishovite	SiO_2		33
<i>Nitrure de bore cubique</i>	<i>BN-c</i>		<i>45</i>
<i>Diamant</i>	<i>C</i>	<i>10</i>	<i>75-100</i>

D'autres méthodes expérimentales existent, permettant d'atteindre de manière indirecte deux grandeurs mécaniques, les modules de compressibilité (B_0) et de cisaillement (G_0), susceptibles de quantifier cette résistance à la déformation et de qualifier un matériau. B_0 mesure la résistance d'un matériau à une déformation sous forme de compression isostatique (équivalente à une réduction de volume). G_0 mesure la résistance à une déformation imposée sous forme de cisaillement, et se calcule indirectement par la détermination des constantes élastiques du matériau étudié. Ces deux constantes présentent un avantage certain par rapport aux déterminations empiriques : elles se présentent sous la forme d'échelles *absolues* (en GPa) et peuvent être déterminées de manière théorique. Durant ces dernières décennies, elles ont fourni la base de nombreuses caractérisations théoriques sur les matériaux durs et ultra-durs. Notons que pour une large variété de matériaux, il a été démontré que le module de cisaillement G_0 est mieux corrélé à la dureté de Vickers que le module de compressibilité B_0 [1], ce dernier pouvant s'avérer élevé pour un matériau à dureté de Vickers faible⁽²⁾ (typiquement la phase haute pression de RuO_2). Cependant, le nombre de constantes élastiques d'un matériau croissant quand la symétrie diminue, le calcul de G_0 peut s'avérer fastidieux. On utilisera alors B_0 comme critère de discrimination entre les différents matériaux.

Quelles sont ou quelles doivent être les caractéristiques (structurales et chimiques) principales d'un matériau ultra-dur ?

Si l'on se penche sur le matériau ultra-dur par excellence, le diamant, les caractéristiques qui apparaissent immédiatement sont des liaisons covalentes (C-C) et une structure

tridimensionnelle⁽³⁾ (figure 1). De plus, tous les atomes de carbone la composant forment des tétraèdres réguliers (hybridation sp^3), c'est-à-dire que tous les électrons de valence participent de manière idéale (d'un point de vue énergétique) aux liaisons. On peut alors, par considération de cette structure, présupposer que tant la compression que le cisaillement devraient s'avérer difficiles, et donc des valeurs élevées pour les modules mécaniques doivent être attendues (respectivement : $B_0 \approx 450$ GPa et $G_0 = 535$ GPa). Le nitrure de bore cubique est isostructural du diamant, et il possède également des liaisons covalentes fortes (moins que pour le diamant cependant) avec une hybridation sp^3 des atomes constitutifs. Ses modules présentent des valeurs plus faibles que celles du diamant ($B_0 = 400$ GPa et $G_0 = 409$ GPa), tout en restant élevées. Considérant ces structures, on peut alors dire qu'un matériau ultra-dur présente les caractéristiques suivantes (paramètres *a minima*) : des liaisons covalentes et une structure tridimensionnelle (3D).

Revenons un instant sur la tridimensionnalité de la maille cristalline. Bien que les deux matériaux ultra-durs cités comme exemple soient effectivement dans ce cas, ils restent moins stables que les phases hexagonales bidimensionnelles de même formulation. Rappelons que le graphite (phase stable du carbone à la température ambiante et à pression atmosphérique) et le nitrure de bore (BN) hexagonal (dit « graphite blanc ») ont des structures cristallines constituées d'empilements de plans atomiques parallèles entre eux mais quasi indépendants. Leurs utilisations diverses (en particulier le graphite pour les crayons) démontrent qu'ils ne sont pas ultra-durs. Ceci est expliqué par la possibilité qu'ont les plans de glisser les uns par rapport aux autres. Cette propriété de glissement est évidemment contre-indiquée dans toute application comportant une part négligeable ou non d'abrasion (subie ou voulue), bien que dans le plan des feuillets atomiques (plan cristallin [0 0 1]), la dureté soit élevée. Il convient de noter que la dimension du réseau est liée à la directionnalité des liaisons chimiques, qui permettent sa rigidification, à l'instar des structures de soutènement en architecture.

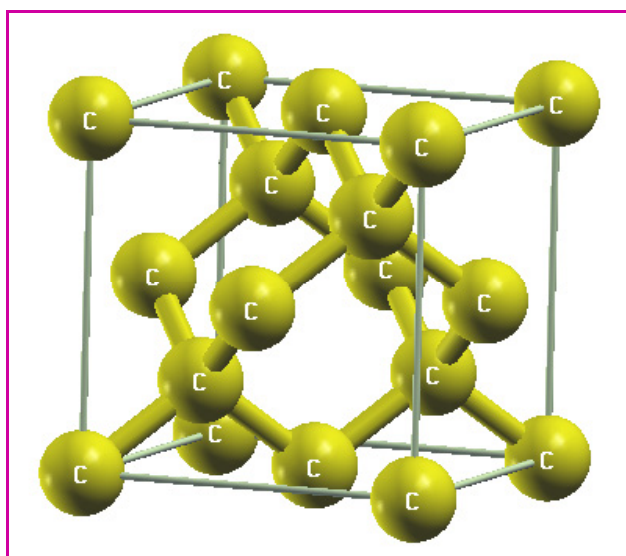


Figure 1 - Maille cristalline de diamant.

Dans cette maille cubique, les atomes de carbone ont tous le même environnement : chacun se situe au centre d'un tétraèdre régulier formé par quatre autres atomes de carbone.

Le critère de liaisons covalentes, qui rigidifient la structure cristalline, indique implicitement que la formulation du matériau soit basée sur les éléments légers des colonnes III_A, IV_A et V_A. Elles résultent de l'interpénétration des nuages électroniques des atomes liés (plus stable énergétiquement que les autres types de liaisons dans un cristal), et assurent une meilleure cohésion que les liaisons ioniques (attractions électrostatiques entre atomes chargés), mixtes (ionocovalentes), métalliques (équivalentes à une dispersion de cations dans un nuage d'électrons), et bien sûr Van der Waals (fluctuations de la distribution électronique) si l'on considère également les liaisons faibles.

Une question supplémentaire peut s'imposer si l'on considère les deux structures exemples : une structure cristalline cubique est-elle nécessaire à la dureté du matériau, ou peut-on proposer d'autres types (évidemment 3D) ? La réponse est négative : en effet, la lonsdaleite, phase allotropique⁽⁴⁾ du carbone dite diamant hexagonal, est aussi un matériau ultra-dur (avec B₀ et G₀ du même ordre que ceux du diamant). En se basant sur ces indications, il devient possible de proposer quelques formulations et structures cristallines pour matériaux ultra-durs, qu'il faut ensuite étudier de manière plus poussée.

Le second critère de sélection est, de manière globale, la résistance du cristal aux conditions thermiques imposées. En conséquence, dans l'intervalle de température considéré, le matériau ne doit pas subir de transition de phases, être en dessous de son point de fusion, etc., et ne pas réagir avec le milieu (oxydation).

Recherche théorique de nouveaux matériaux ultra-durs

Approche de M.L. Cohen (1985)

La recherche sur les matériaux ultra-durs a connu un réel essor dans les années 80, lorsque M.L. Cohen, sur une question de C.-M. Sung, a lié de façon semi-empirique la valeur du module de compressibilité B₀ à quelques paramètres internes simples d'un cristal [2]. En se basant sur l'équation B₀ = 2/3.n.E_F liant B₀ (en GPa) au produit de la concentration en électrons par l'énergie de Fermi dans le modèle du gaz d'électrons libres (c'est-à-dire des métaux), et en introduisant les paramètres d'ionocité de liaison λ (empirique) et le nombre moyen de coordination N_C, l'équation B₀ = N_C/4 (1971-220 λ) d^{-3,5} a pu être établie, d représentant la longueur de liaison. λ prend de manière idéale les valeurs 0 pour un semi-conducteur des groupes IV_A, 1 pour les groupes III_A-V_A et 2 pour les groupes II_A-VI_A. La valeur du module de compressibilité calculé de cette manière pour le diamant est de 435 GPa, à rapprocher de la valeur expérimentale de 446 GPa. Notons que la forte covalence (c'est-à-dire λ ≈ 0) et la faible longueur des liaisons dans la maille cristalline favorisent effectivement un module de compressibilité élevé. Ainsi, des structures cristallines, potentiellement ultra-dures, peuvent être « testées » de manière simple et relativement efficace du point de vue de la compression.

En 1996, C.-M. Sung et M. Sung publient une nouvelle expression de B₀ (en kilobar) basée sur une régression linéaire sur 24 semi-conducteurs des colonnes III_A, IV_A et V_A similaires au diamant [3] :

$$\ln B_0 = 9,75 P^{-0,0448} D^{-0,423} C^{0,0462}$$

où P : numéro périodique moyen des constituants, D : distance interatomique moyenne, et C = 4 - Δp/2, Δp étant la

différence entre le nombre d'électrons dans les orbitales p des atomes liants. Bien que montrant une excellente corrélation aux résultats expérimentaux (1,8 % d'écart), elle reste moins utilisée car moins explicite d'un point de vue physique.

Proposition de matériaux ultra-durs : démarche initiale

L'approche de Cohen et les indications sur la structure cristalline d'un matériau potentiellement ultra-dur mènent à deux directions possibles. La première est la recherche d'une formulation intermédiaire entre le diamant et BN-c (de type C_x(BN)_{1-x}). La seconde, moins restrictive, est de considérer les matériaux existants qui présentent des structures adéquates et de procéder à la substitution de certains de leurs éléments constitutifs (« géomimétisme »). Ainsi, BN-c peut être considéré comme basé sur le diamant par substitution de C par B et N.

La démarche de géomimétisme est celle employée actuellement pour les nouveaux ultra-durs, à la suite de M.L. Cohen *et al.* Leurs points de départ sont des céramiques bien connues de l'industrie des semi-conducteurs, les nitrures de silicium, et plus particulièrement la phase Si₃N₄ de type β (hexagonale, *figure 2*) utilisée dans la technologie MOSFET. Ce matériau possède des caractéristiques qui ont présidé à son choix en tant que modèle : un module de compressibilité relativement élevé (249 GPa), une formulation basée sur des éléments légers des colonnes IV_A (Si) et V_A (N), et une structure 3D dans laquelle les atomes Si sont hybridés sp³. N étant l'élément le plus léger de la colonne V_A, la substitution chimique pressentie est le remplacement de Si par C. Cette dernière permettrait, en diminuant l'ionocité de la liaison Si-N, d'augmenter de manière significative le module de compressibilité du nouveau matériau ainsi synthétisé.

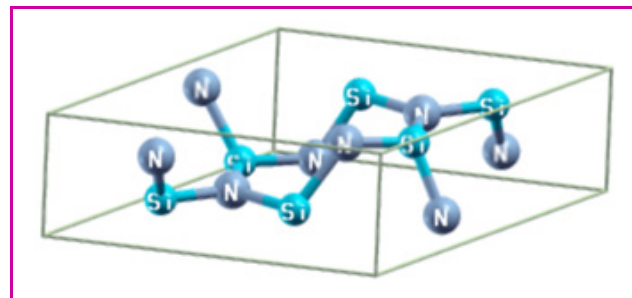


Figure 2 - Maille cristalline de nitrure de silicium (Si₃N₄ β). Dans cette maille hexagonale, les atomes de silicium sont hybridés sp³ et les atomes d'azote sont hybridés sp². La substitution de Si par C ne modifie donc pas l'environnement de N.

Reprenons la formule de Cohen avec ces nouvelles données. Dans les familles de nitrures de silicium de formule Si₃N₄, N_C est égal à 24/7⁽⁵⁾, ce qui est moins élevé que pour le diamant (N_C = 4). C étant de même valence que Si, N_C est donc inchangé par la substitution. La liaison chimique C-N, bien que très covalente, possède un caractère ionique faible induit par la différence d'électronégativité entre les deux éléments. Pour en rendre compte, on postule λ = 1/2. Enfin, la longueur de la liaison chimique, établie à partir des rayons atomiques des deux espèces, est prédite égale à 1,52 Å. Le B₀ résultant est alors de 430 GPa, comparable au diamant

et plus élevé que BN-c. Un tel matériau serait, à condition d'être synthétisé, un candidat à la famille des ultra-durs.

Étude théorique des candidats : complément à la proposition, prélude à la synthèse

Le fait qu'une phase $C_3N_4 \beta$ se comporte en matériau ultra-dur a conduit à deux nécessités (en plus des essais de synthèse) : d'une part, à une étude théorique de la structure cristalline d'une manière plus précise que par la simple formule de Cohen, et d'autre part, à la considération d'autres phases cristallines de même formulation. Les techniques d'études théoriques sont essentiellement basées sur la théorie de la fonctionnelle densité (DFT, voir encadré 1) et des différentes méthodes développées en son sein. Elles permettent, dans un premier temps, de pouvoir comparer les stabilités énergétiques relatives de différentes phases entre elles – sans préjuger de la nature des interactions chimiques – et d'atteindre certaines propriétés mécaniques (dont B_0 et G_0) de manière indirecte mais plus précise qu'avec la formule de Cohen⁽⁶⁾. Ainsi, dans l'approximation locale de la densité (LDA) de la DFT, B_0 calculé pour $C_3N_4 \beta$ est de 427 GPa⁽⁷⁾. De plus, les approches théoriques permettent, selon la méthode employée, d'appuyer l'expérimentateur pour la caractérisation des phases cristallines obtenues par des techniques de type « sondes locales » (XAS (absorption des rayons X), XPS (spectroscopie des photoélectrons X), ELNES (spectroscopie des pertes d'énergie près du seuil)...), ou pour leur compréhension (étude des interactions chimiques, etc.).

Encadré 1

Théorie de la fonctionnelle densité (DFT) prix Nobel de chimie 1998

La théorie de la fonctionnelle de la densité, développée en 1964 et 1965 par Hohenberg, Kohn et Sham, est une théorie quantique qui permet la réduction d'un problème multicorps dans un champ effectif en un problème monocorps.

Elle est basée sur l'idée (démontrée par les théorèmes de Kohn et Sham) qu'à l'état fondamental, les propriétés d'un système fermé constitué de noyaux positionnés sur des sites fixes et de leurs cortèges d'électrons sont des fonctions de la seule densité électronique. Ainsi, son premier avantage est de considérer non pas $3N$ (ou $6N$ pour des systèmes magnétiques/deux populations de spins) variables pour décrire une propriété, mais seulement 3 (respectivement 6) : les temps de calculs sont ainsi considérablement réduits.

Cependant, malgré sa formulation exacte, la DFT ne prétend pas calculer la vérité : elle ne fournit que l'existence d'une preuve que des résultats fiables peuvent être obtenus. En d'autres termes, elle n'est fiable qu'à la condition d'établir les relations nécessaires entre énergie et densité. C'est pour cette raison que l'énergie est formulée comme une fonctionnelle de la densité électronique $E[\rho(r)]$ dans toutes ses composantes, particulièrement l'énergie d'échange-corrélation XC qui comprend les effets multicorps : $E_{XC}[\rho(r)]$, terme inconnu.

Historiquement, la première d'entre elles a été la LDA (approximation de la densité locale 1964-1965), basée sur la description du gaz d'électrons homogène. Depuis, afin d'affiner la précision et de cibler des problématiques spécifiques (sciences moléculaires et du vivant, etc.), d'autres fonctionnelles ont été développées comme celles à gradient (GGA) ou encore hybrides (BLYP), au sein de méthodes diverses construites autour de la DFT.

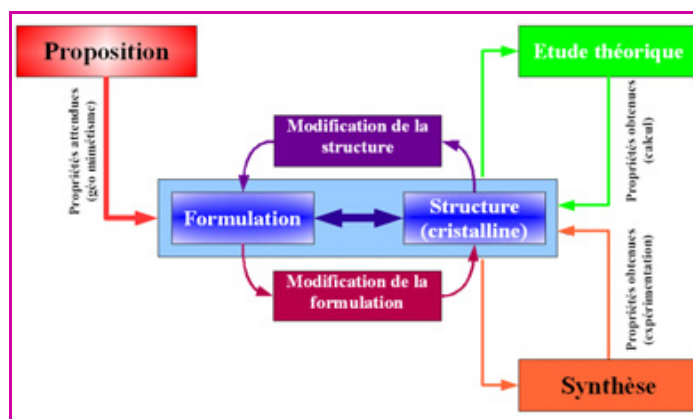


Figure 3 - Démarche de proposition d'une phase cristalline : études théorique et pratique.

La considération de phases cristallines de mêmes formulations (figure 3) permet de prendre en compte d'autres agencements structuraux, à types de liaisons similaires ou non, et d'atteindre ainsi les propriétés recherchées ou d'obtenir un précurseur. Ainsi, si l'on considère $C_3N_4 \beta$, un simple glissement de plans conduit à une autre structure (α : variété polymorphe⁽⁴⁾ de Si_3N_4) de dureté comparable (B_0 autour de 420 GPa, selon les méthodes employées [4]). En étendant la formulation à d'autres types de structures (diamant lacunaire, spinelle, etc.), d'autres phases montrent des duretés comparables (de l'ordre de 420 GPa), mais des stabilités énergétiques différentes. Ceci permet d'orienter les recherches de synthèses vers celles susceptibles de mener aux formulations et aux phases présentant les caractéristiques recherchées. On pourra noter que certaines techniques de modélisation (dynamique moléculaire quantique) peuvent permettre le tracé de diagrammes de phases théorique ; pour la formulation C_3N_4 , ces travaux n'ont pas encore été réalisés, à notre connaissance.

État de la recherche sur les matériaux ultra-durs

Évolution dans les années 80 et 90

La recherche sur les matériaux ultra-durs « inspirés » du diamant et visant à son remplacement est un secteur très important de l'industrie, comme nous l'avons évoqué précédemment. Cependant, bien que les procédés de fabrication de diamant synthétique existent, et qu'il existe une phase ultra-dure, BN-c (synthétique également), plus résistante en température, l'industrie est toujours en quête d'un compromis entre l'exceptionnelle dureté du diamant et la bonne résistance en température de BN-c. L'initiative de Cohen *et al.* en 1985 a (re)lancé la recherche de matériaux de « substitution » (grâce sans doute à la simplicité de sa formulation). Deux solutions sont alors envisagées, tant d'un point de vue théorique qu'expérimental : d'une part, autour de C_3N_4 , et d'autre part, sur de nouvelles stœchiométries pouvant donner des matériaux ultra-durs. Il convient cependant de remarquer que l'expression « harder than diamond », qui sous-tend les travaux sur cette classe de matériaux, n'apparaît dans aucune des publications de Cohen et de ses collaborateurs...

Concernant les phases de stœchiométrie C_3N_4 , pendant que les essais de synthèses se succèdent et n'aboutissent pas à la phase ultra-dure recherchée mais à des phases pouvant être des précurseurs, au mieux 2D (structures graphitiques et orthorhombiques par G. Demazeau *et al.* [5], par exemple), au pire amorphes, les théoriciens cherchent à décrire les propriétés que l'on peut attendre de ces phases. Ainsi en 1998, dans leur article « Low-compressibility carbon nitrides » [6], Teter et Hemley décrivent cinq structures cristallines théoriques (C_3N_4 graphitique, α , β , cubique et pseudo-cubique) en indiquant leurs stabilités relatives et leurs modules de compressibilité.

La difficulté à obtenir des carbonitrides C_3N_4 3D est donc devenue une autre motivation pour le second aspect de la recherche sur de nouvelles stœchiométries ultra-dures. Les propositions théoriques pour de telles phases sont, nous l'avons vu, basées sur des formulations à base d'éléments légers des colonnes III_A, IV_A et V_A, c'est-à-dire B, C et N (voir *figure 4*), et d'autres critères de sélection sont parfois ajoutés. L'un d'entre eux est l'isoélectronicité au carbone : le nombre total d'électrons de valence dans une maille cristalline est un multiple entier de 4, *i.e.* du nombre d'électrons de valence du carbone ($[He] 2s^2 2p^2$), ceci afin de minimiser la déstabilisation de la structure électronique et donc les déformations potentielles. Parmi les différentes formulations étudiées alors (B_4C , $C_{11}N_4$, etc.), un de ces composés isoélectroniques (BC_2N) a pu être à la fois étudié d'un point de vue théorique (Cohen *et al.*, Mattesini *et al.*) et synthétisé expérimentalement par des procédés haute pression (Solozhenko *et al.* [7]). Cependant, la recherche sur les matériaux ultra-durs durant la période des années 80 et 90 a été essentiellement dominée par l'approche théorique.

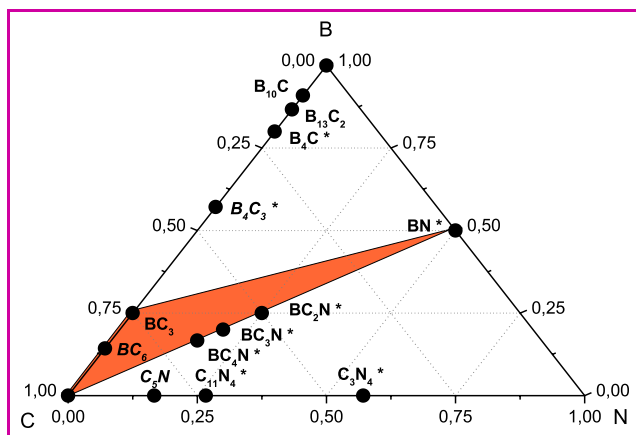


Figure 4 - Diagramme de compositions dans le ternaire B C N indiquant différentes stœchiométries (potentiellement ou réellement) « durs ».

Les stœchiométries marquées d'un astérisque sont isoélectroniques au carbone. Celles indiquées en italique n'ont pas été synthétisées à ce jour. La zone colorée du diagramme comprise dans le triangle C - BN - BC_3 correspond à de nombreux composés (non détaillés) obtenus par dépôt chimique par phase vapeur (CVD), selon diverses conditions de température, pression, proportion entre gaz précurseurs, ou par compression dynamique.

Depuis 2000

La recherche continue en ce début de siècle dans les deux voies évoquées ci-dessus. Concernant le carbonitride C_3N_4 , de nouvelles propositions de structures théoriques se font autour de phases de plus en plus complexes (nombre croissant d'unités formulaires par maille, liaisons multiples,

etc.), telles que C_3N_4 spinelle, λ , etc. : à ce jour, plus de vingt phases cristallines ont fait l'objet de publications. Mais les avancées les plus significatives sur cette famille de carbonitrides sont d'ordre expérimental. En effet, depuis 2003, les voies de synthèses avérées (solvothérmiques (voies liquides) – Quiang Lv *et al.* [8], etc. –, « sous belt » (en enceinte annulaire, voie solide) – R. Riedel *et al.* [9] –, ou autres – voir *encadré 2*) se multiplient et conduisent à des phases 3D, variant en fonction des précurseurs employés (composés linéaires ou cycliques) et des conditions expérimentales (solvants, etc.). Après presque vingt ans d'essais, l'intérêt expérimental pour les carbonitrides est relancé. On notera qu'une recherche sur les publications parues de 2000 à 2002 donne plus de 600 références pour les expressions « carbon nitride » et « C_3N_4 » !

La recherche sur d'autres phases potentiellement dures ou ultra-dures a profité des propositions de structures de stœchiométrie C_3N_4 . Si la prospection (théorique et

Encadré 2

Méthodes de synthèses des matériaux ultra-durs

A l'heure actuelle, les méthodes de synthèses de matériaux ultra-durs sont principalement articulées autour de deux axes : d'une part les dépôts en couches minces par des méthodes CVD (*dépôt chimique en phase vapeur*) ou PVD (*dépôt physique en phase vapeur*), d'autre part les méthodes faisant intervenir le paramètre pression de manière plus importante (voies solvothérmiques – en phase liquide – et « sous belt » – voie solide, en enceinte annulaire).

Les méthodes de synthèse par CVD ou PVD ont été les premières utilisées pour les carbonitrides (dès les années 70), leur objectif étant de pouvoir effectuer de l'enrobage de matériaux (protection contre l'abrasion). Concernant la recherche sur les phases CN_x ultra-dures, ces deux types de techniques rencontrent une « barrière » (selon les techniques, de 20 à 50 % de la composition en azote), au-delà de laquelle se situe la composition C_3N_4 . De plus, malgré certaines affirmations sur la présence de cristallites C_3N_4 en leur sein, les dépôts s'avèrent être au mieux des mélanges multiphasiques (majoritairement amorphes), au pire amorphes. Le problème de la perte d'azote (N_2) a été abordé de manière théorique par Weihrich *et al.* [16] sur une phase modèle CN_2 .

Les voies solvothérmiques sont basées sur le principe de dissolution/recristallisation. Il s'agit par exemple d'une méthode de synthèse du diamant artificiel et de certains nitrures (GaN , etc.). La démarche est la suivante : dans une enceinte réactionnelle, on dissout un corps mère dans un solvant adéquat, à température et pression contrôlées. Par convection induite par un gradient thermique, le solvant est transporté dans une zone de « (re)cristallisation » où la modification du produit de solubilité K_s induite par la modification de P et T favorise la sursaturation du soluté et sa cristallisation (monocristaux) au niveau de germes. C'est l'une des deux voies actuellement explorées pour la synthèse de carbonitrides ultra-durs.

L'autre type de voie est la synthèse « sous belt » mettant en jeu des pressions importantes (différentes méthodes selon les pressions désirées, comme les enclumes de diamant) sur des enceintes dans lesquelles sont confinés les réactifs (dans un solvant ou non). Des conditions supplémentaires (chauffage) peuvent être apportées. La contrainte apportée par la pression permet d'espérer des phases à faibles volumes (relatifs) par unités formulaires, c'est-à-dire à des phases tridimensionnelles compactes, ce qui est recherché pour un matériau ultra-dur.

Il est à noter que ces deux dernières voies peuvent conduire à une sur-stœchiométrie en azote (contrairement aux techniques de dépôt en phase vapeur), due aux lacunes qui peuvent être créées.

expérimentale) de matériaux aux propriétés mécaniques remarquables continue (BC_3N_3 , C_3P_4 , etc.), l'analyse des interactions chimiques (nature des liaisons, etc.), en particulier dans les nitrures de type X_3N_4 (travaux de A. Zerr et P. Kroll [10]), et l'étude d'autres propriétés (électroniques, optiques) sont venues compléter les observations sur ces classes de matériaux.

Les nouvelles pistes

Parallèlement à ces dernières avancées sur les carbonitrides et composés de la même famille, de nouvelles perspectives sont apparues. On peut en distinguer trois catégories (présentées lors du « 1st International workshop on advanced superhard materials » en décembre 2003 à Villetaneuse) : matériaux ultra-durs à base d'oxydes, nouvelles phases du carbone et dérivées, et physique des matériaux polycristallins ultra-durs. Les différences entre ces catégories sont liées aux niveaux de modifications de structures par rapport aux modèles précédemment évoqués.

Ainsi, les oxydes, bien que n'étant pas *a priori* favorables pour fournir des matériaux ultra-durs, peuvent s'avérer plus intéressants que certains nitrures (voir *tableau I* pour la comparaison entre SiO_2 stishovite et Si_3N_4 β). La basse dimensionnalité liée à O (lié au plus à deux autres atomes) est compensée par les deux doublets électroniques non liants (un de plus que l'azote) pouvant gêner la compression par répulsion électronique. Ce phénomène semble déjà être à l'origine de la différence de dureté entre phases 3D comparables de C_3N_4 et BC_3N_3 ⁽⁸⁾ [11].

Les phases du carbone récemment découvertes dans les météorites [12] ou synthétisées comme les fullerènes⁽⁹⁾ et les nanotubes présentent de nouvelles structures cristallines potentielles pour des précurseurs ou des matériaux ultra-durs (plusieurs communications dans *Nature*). Les premières seront sans doute difficiles à synthétiser (températures et pressions extrêmes), mais quelques tests de « scratching » indiquent qu'elles peuvent rayer du diamant cubique. Les structures nanotubes et fullerènes sont déjà utilisées comme précurseurs pour des synthèses de « diamants » par N. Dubrovinskaia [13], avec des C_{60} , ou M. Popov [14], avec des nanotubes simples, avec des résultats probants (par « scratching »).

Ces deux types de matériaux sont dits *intrinsèques* : monospécifiques et monocristallins, ils sont plus faciles à simuler car possédant une haute symétrie.

La physique des phases cristallines ultra-dures – et particulièrement celles du carbone – a été proposée par V.V. Brazhkin sous le nom de physique « sale » (« dirty physics »), par opposition à la physique « propre » associée aux monocristaux et aux matériaux monocristallins. Elle s'inscrit dans le cadre de la recherche sur les matériaux *extrinsèques*. Ces matériaux sont artificiels, composés d'hétérostructures (Si_xN_y , TiN_x , etc.) ou de nanocomposites, et leurs propriétés sont synergiques⁽¹⁰⁾. Afin de contrôler ces architectures, les techniques de synthèses utilisées sont principalement de type dépôt physique ou chimique par phase vapeur (PVD et CVD) [15]. Pouvant être appuyée par des outils comme la dynamique moléculaire, cette physique vise à considérer les interactions conduisant à une plus grande dureté dans des matériaux polycristallins afin de les favoriser. Il s'agit donc d'étudier des « structures de structures » par rapport aux cristaux massiques classiques.

En conclusion

La prospection sur les matériaux ultra-durs, initialement basée sur le diamant et BN-c, a donc évolué vers une recherche élargie à de nouvelles formulations et structures. Elle est appuyée en cela par une description théorique de plus en plus complète des interactions pouvant conduire à une dureté importante, et par la découverte de voies de synthèse. Cette recherche, bien que née il y a vingt ans, en est donc seulement à ses débuts.

De plus, ces types de matériaux, dont la commercialisation pour l'usage « ultra-dur » reste l'apanage de quelques (grandes) compagnies⁽¹⁾, pourraient montrer des propriétés de type optique ou électronique, comme celles du diamant ou des nitrures de silicium, pouvant trouver des applications nécessitant moins de matériaux massiques. De nombreuses méthodes théoriques peuvent anticiper ou appuyer ces nouvelles directions de développement.

On pourra noter que les techniques de prospection de nouvelles structures par géomimétisme, largement employées dans la recherche sur ce type de matériaux comme indiqué dans la description de la démarche initiale, ont également été utilisées pour d'autres classes de matériaux comme les silico-nitrofluorures (SiNF [17]) qui présentent une « concurrence » chimique entre liaisons covalentes et ioniques.

Notes et références

- (1) Comme General Electric, Sandvik, Norton US, De Beers, etc.
- (2) L'inverse est faux : un matériau à faible module de compressibilité ne peut pas être ultra-dur.
- (3) On peut définir de la manière suivante la dimensionnalité d'une maille cristalline : la bidimensionnalité correspond au fait que l'on trouve des liaisons chimiques structurantes du réseau essentiellement dans deux directions de l'espace, la tridimensionnalité dans trois. Par extension, on parlerait de monodimensionnalité pour des chaînes rectilignes d'atomes (ou de groupes d'atomes) non ramifiées.
- (4) **Allotropie** (du grec *allos*, autre et *tropos*, manière) : nom proposé par Jöns Jacob Berzelius pour désigner la propriété que possèdent certaines substances d'exister sous des formes avec différentes structures chimiques. Ces formes sont nommées *allotropes* ou *phases allotropiques*. Ce terme réfère en général à des éléments purs (C, P, S...), alors que le terme *polymorphisme* est appliqué généralement à tout matériau possédant plusieurs structures cristallines. Ce polymorphisme est à distinguer des différents états physiques (solide, liquide, gaz) des substances. Les modifications d'interactions entre unités élémentaires (molécules, atomes) sont physiques pour les changements d'états, chimiques (internes : rotations, passage d'une liaison double à une liaison simple...) pour les passages d'un allotrope à l'autre.
- (5) Trois atomes Si forment des liaisons avec quatre atomes N, et quatre atomes N forment des liaisons avec trois atomes Si :

$$N_C = (3 \cdot 4 + 4 \cdot 3) / (4 + 3) = 24/7$$
- (6) En particulier si la structure possède des paramètres cristallins différents de paramètres « idéaux », ou transposés...
- (7) Les différentes méthodes de la DFT conduisent pratiquement aux mêmes valeurs.
- (8) Où B (pas de doublet non liant) remplace N (un doublet non liant) sur un même site de coordination 3.
- (9) Les fullerènes sont des molécules de carbone en forme de ballons (plus ou moins aplatis). Le plus connu est le C_{60} , molécule dont les soixante atomes sont disposés aux sommets de douze pentagones jointifs avec vingt hexagones.
- (10) C'est-à-dire assurées par l'ensemble de leurs composants, et meilleures que leurs additions (comme dans le béton armé par exemple).
- [1] D'après Riedel R., *Handbook of Ceramic Hard Materials*, R. Riedel (ed), Wiley-VCH, 2000, 1, p. L.
- [2] Cohen M.L., Calculation of bulk moduli of diamond and zinc-blende solids, *Phys. Rev. B*, 1985, 32, p. 7988.
- [3] Sung C.-M., Sung M., Carbon nitride and other speculative superhard materials, *Mater. Chem. Phys.*, 1996, 43, p. 1.
- [4] Mattesini M., *Proposition et modélisation ab initio de nouveaux matériaux ultra-durs dans le ternaire BCN*, thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, 2001.
- [5] Alves I., Demazeau G., Tanguy B., Weill F., On a new model of the graphitic form of C_3N_4 , *Solid State Commun.*, 1999, 109, p. 697.

- [6] Teter D.M., Hemley R.J., Low-compressibility carbon nitrides, *Science*, **1996**, 271, p. 53.
- [7] Solozhenko V.L., Dub S.N., Novikov N.V., Mechanical properties of c-BC₂N a new superhard phase, *Diamond and related materials*, **2001**, 10, p. 2228.
- [8] Qiang Lv, Chuan-Bao Cao, Jia-Tao Zhang, Chao Li, He-Sun Zhu, The Composition and structures of covalent carbon nitride solids synthesized by solvothermal method, *Chem. Phys. Letters*, **2003**, 372, p. 469.
- [9] Riedel R., communication orale lors du congrès du « 1st International workshop on advanced superhard materials », déc. **2003**, Villetaneuse.
- [10] Kroll P., Pathways to metastable nitride structures, *J. Solid State Chem.*, **2003**, 176, p. 530.
- [11] Betranhandy E., Matar S.F., El-Kfoury C., Wehrich R., Etourneau J., Interplay of electronic structure and bulk properties in 2D and 3D ternary carbonitrides from first principles, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2004**, 630, p. 2587.
- [12] El Goresy A., Dubrovinsky L., Gillet P., Mostefaoui S., Graup G., Drakopoulos M., Simionovici A.S., Swamy V., Masaitis V.L., A new natural, super-hard, transparent polymorph of carbon from the Popigai impact crater, Russia, *C.R. Geoscience*, **2003**, 335, p. 889.
- [13] Dubrovinskaia N., Dubrovinsky L., Langenhorst F., Jacobsen S., Liebske C., Nanocrystalline diamond synthesised from C₆₀, *Diamond and related Materials*, **2005**, 14, p. 16.
- [14] Popov M., Kyotani M., Koga Y., Superhard phase of single wall carbon nanotube: comparison with fullerite C₆₀ and diamond, *Diamond and related Materials*, **2003**, 12, p. 833.
- [15] Veprek S., The search for novel superhard materials, *J. Vac. Sci. Technol.*, **1999**, 17, p. 2401.
- [16] Wehrich R., Matar S.F., Betranhandy E., Eyert V., A model study for the breaking of N₂ from CN_x within DFT, *Solid State Sciences*, **2003**, 5, p. 701.
- [17] Betranhandy E., Matar S.F., Ab initio investigation of the nitrofluoride SiNF, *Phys. Rev. B*, **2005**, 72, p. 205108.



E. Betranhandy

Emmanuel Betranhandy¹ (auteur correspondant)

est ingénieur de l'École Nationale Supérieure de Chimie et Physique de Bordeaux, et actuellement doctorant à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux* (financement BDI – Région Aquitaine).

Samir F. Matar²

est directeur de recherche à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux*, où il dirige le Centre de ressources en modélisation des matériaux, et est directeur scientifique du Centre de calcul intensif M3PEC de l'Université de Bordeaux 1.



S.F. Matar

* Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, 87 avenue du Docteur Albert Schweitzer, 33608 Pessac Cedex.

<http://www.m3pec.u-bordeaux1.fr>

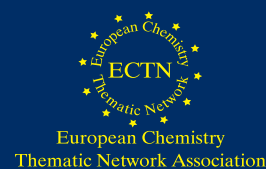
¹ Tél. : 05 40 00 66 37. Fax : 05 40 00 27 61.

Courriel : e.betranhandy@gmail.com

² Tél. : 05 40 00 26 90. Fax : 05 40 00 66 34.

Courriel : s.matar@u-bordeaux1.fr

The "Chemistry Eurobachelor"



Get your graduates prepared for "Greater Europe"!

Offer them a really "easily readable and comparable degree" (Bologna Declaration, 1999) by getting your institution a Chemistry Eurobachelor® Label!

The main purpose of the Label

is to promote recognition of first cycle degrees within the 45 countries involved in the Bologna Process and thus to improve mobility and employability prospects for new graduates.

The chemistry Eurobachelor framework is approved by EuCheMS. The Eurobachelor® Label is awarded by the European Chemistry Thematic Network Association and supported by the European Commission under the SOCRATES programme.



Socrates



For further information, including a Powerpoint presentation, see www.eurobachelor.net or contact Prof. Terry Mitchell (Mitchell@eurobachelor.net).

Jeunes chimistes en Rhône-Alpes

La section régionale Rhône-Alpes de la Société Française de Chimie organise tous les ans une journée de conférences pour réunir les chimistes de la région. Comme l'an passé (voir *L'Act. Chim.*, 283, 2005, p. 28), nous présentons dans ce dossier les travaux de jeunes chercheurs qui y ont été primés.

Compte rendu de la journée de printemps de la section régionale Rhône-Alpes de la SFC du 16 juin 2005 à l'université de Savoie

Alain Pierre et Christian Pétrier

Cette journée s'est déroulée dans les locaux de l'université de Savoie, sur le campus universitaire du Bourget du Lac. La qualité de son organisation, par les membres du Bureau de la section Rhône-Alpes et surtout par les membres locaux de l'université de Savoie que nous remercions vivement, a joué un rôle essentiel dans le succès de cette journée. En particulier, l'organisation d'un déjeuner buffet a permis aux jeunes chercheurs et à leurs encadrants de discuter de leur recherche en face de leurs affiches.

Un premier objectif de la journée était de donner aux doctorants et post-doctorants de la région (âgés au maximum de 30 ans) la possibilité d'acquérir une expérience dans la présentation de leurs travaux devant un auditoire, à un échelon intermédiaire entre les grandes conférences internationales et les séminaires localisés au sein des laboratoires. Un second objectif était d'élargir l'horizon de ces jeunes chercheurs à l'ensemble de la chimie. Cet aspect est particulièrement important puisque leur carrière scientifique ne fait que commencer et qu'une telle journée offre la possibilité de confronter leur domaine d'activité en thèse aux autres spécialités de la chimie, dans une atmosphère conviviale. Un troisième objectif était enfin de faciliter les échanges entre les chercheurs des trois principaux centres géographiques de recherches de la région qui n'ont pas souvent l'opportunité de se rencontrer : Chambéry, Grenoble et Lyon.

Les présentations scientifiques se sont réparties tout au long de la journée : conférence plénière, conférences invitées, communications orales et communications par affiches de doctorants. La conférence plénière d'Alexandre Alexakis (Département de Chimie organique, Université de Genève) portait sur de « Nouvelles diamines chirales en tant que ligands et organocatalyseurs ». Les conférences invitées de Serge Cosnier (Laboratoire ICMG, UMR 5630, Université Joseph Fournier Grenoble 1) et de Philippe Miele (Laboratoire des multimatériaux et interfaces, UMR CNRS 5615, Université Claude Bernard Lyon 1) avaient respectivement pour titres : « Bio-interfaces nanostructurées : applications

aux biocapteurs électrochimiques et optiques » et « Des polymères inorganiques aux céramiques avancées ».

La multidisciplinarité des présentations invitées s'est retrouvée lors des communications orales ou par affiches des étudiants qui traitaient de biochimie, chimie organique, chimie inorganique, chimie de matériaux, catalyse, chimie-physique et génie chimique. Les résumés de toutes ces communications ont été regroupés dans un recueil distribué aux participants et dans un fichier « pdf » téléchargeable depuis le site web de la SFC. Les étudiants disposent ainsi d'une référence qu'ils peuvent citer.

Plus de 70 participants se sont impliqués dans cette journée, ce qui constitue un succès dans notre région compte tenu de la compétition des autres manifestations scientifiques. L'attribution de prix par un jury désigné par le Bureau régional a contribué à ce succès. Les affiches ont été évaluées sur leur contenu scientifique, leur clarté et les réponses de l'auteur aux questions des jurés. Ainsi, le prix de la meilleure affiche a été décerné à Sébastien Carret (LEDSS, Université Joseph Fourier) pour « Une nouvelle approche efficace aux azulènes et guaianolides ». Trois autres prix ont été décernés : Maxime Montillet (IFP, Vernaison) pour son affiche sur l'« Étude des réactions catalytiques en milieu supercritique : influence de la pression », Étienne Quivet (Laboratoire des sciences analytiques, UMR 5180, Université Claude Bernard Lyon 1) pour son affiche sur la « Comparaison des comportements hydrolytique et photolytique de deux pesticides de la famille des imidazolinones, l'imazamox et l'imazapyr », et Caroline Creuzet (CERMAV-CNRS, Grenoble) pour sa communication « Synthèse et étude d'hydrogels thermoréversibles obtenus par modification chimique contrôlée du chitosane ».

Le succès recueilli par cette nouvelle formule avec pause déjeuner-affiches et prix de la meilleure affiche conduit à son renouvellement.

Rendez-vous pour la prochaine journée annuelle en 2006 à Lyon !!

Synthèse totale de terpénoïdes naturels possédant le squelette bicyclo[5.3.0]décane

Sébastien Carret, Yoann Coquerel, Audrey Giannini, Thomas Sainte-Luce Banchelin et Jean-Pierre Deprés

Résumé

Plus de 2 500 produits naturels contenant le squelette bicyclo[5.3.0]décane ont été isolés à partir de plantes. Beaucoup de ces composés montrent des activités biologiques très intéressantes, mais sont rares ou

épuisés. Bien souvent, ils ne peuvent être obtenus que par synthèse totale pour continuer leur évaluation biologique. Nous proposons ici une approche synthétique exceptionnellement directe et générale de ces molécules qui devrait avoir un impact très positif sur leur développement comme candidat médicament.

Mots-clés

Synthèse totale, terpènes, bicyclo[5.3.0]décane, guaïanes, sélectivité.

Abstract

Total synthesis of natural terpenoids containing the bicyclo[5.3.0]decane skeleton

Over 2500 natural products containing the bicyclo[5.3.0]decane skeleton have been isolated from plants. Many of these compounds show highly interesting biological properties but are scarce or depleted. Often, they can only be accessed by total synthesis for further biological evaluation. Herein, we propose an exceptionally direct and general access to these molecules, which should have a very beneficial impact on their development as drug lead.

Keywords

Total synthesis, terpenes, bicyclo[5.3.0]decane, guaïanes, selectivity.

Le squelette bicyclo[5.3.0]décane est présent dans un très grand nombre de produits naturels, répartis principalement en deux grandes familles : les sesquiterpènes (15 atomes de carbone) [1] et les diterpènes (20 atomes de carbone) [2]. Actuellement, plus de 2 500 de ces composés ont été isolés et caractérisés. Par exemple, les deux familles de sesquiterpènes les plus importantes sont les guaïanes (et guaïanolides) et les pseudoguaïanes (et pseudoguaïanolides) dont le squelette ne varie que par la position d'un seul atome de carbone (*figure 1*). On rencontre également le squelette bicyclo[5.3.0]décane dans d'autres familles de sesquiterpènes naturels plus rares, comme par exemple les aromadendranes, les carotanes et les lactaranes, et de nombreux diterpènes possèdent ce squelette inclus dans une structure polycyclique (*figure 1*).

vages reconnaissent le potentiel thérapeutique de plantes contenant des STL, en les utilisant comme agents anti-infectieux lors d'attaques parasitaires [4]. D'autre part, les azulènes (dont la majorité appartiennent à la famille des guaïanes) sont des composés aromatiques, de couleur bleue très intense, qui présentent de nombreuses propriétés intéressantes, dues aussi bien à leur large champ d'activités biologiques (anti-inflammatoire, bactériostatique, antiallergique...), qu'à leur structure électronique particulière (nouveaux polymères conducteurs, électrophotographie, optique non linéaire). Actuellement, ces composés sont essentiellement utilisés en cosmétologie et en médecine. Par exemple, le guaiazulène est employé comme anti-inflammatoire dans plusieurs médicaments commercialisés en Europe. Mais c'est probablement chez les diterpènes que l'on rencontre les propriétés

biologiques les plus importantes. Par exemple, certains esters dérivés du phorbol (tigliane) ou de l'ingénol (ingénane) sont actuellement très étudiés comme puissants promoteurs de tumeurs, agents anti-leucémiques, ou encore inhibiteurs de réplication virale pour l'immunodéficience humaine. Certains guanacastépènes possèdent des activités antibiotiques très fortes contre des bactéries présentant des phénomènes de résistance aux antibiotiques actuels. En effet, la résistance microbienne contre les antibiotiques n'a jamais été aussi forte, d'où la nécessité de découvrir de nouveaux composés bioactifs.

Parmi tous les produits déjà isolés, beaucoup n'ont pas encore fait l'objet d'études biologiques suffisamment approfondies, principalement à cause du manque de composé. En effet, ces produits, généralement issus de la flore, peuvent selon les cas, n'être isolés qu'à l'échelle du milligramme, même à partir d'une grande quantité (plusieurs kilogrammes) de matière végétale brute, pouvant conduire à des désastres écologiques. La synthèse totale devient alors le seul moyen d'accéder au produit pour continuer son étude. Si l'on admet que les produits naturels sont avant tout les défenses chimiques des plantes contre leur environnement, on réalise que la Nature représente un formidable réservoir de futurs candidats médicaments qui doit être exploré et protégé. Un autre point d'importance considérable réside en la capacité du chimiste de synthèse à produire des analogues supérieurs de molécules actives (meilleure activité, moindre

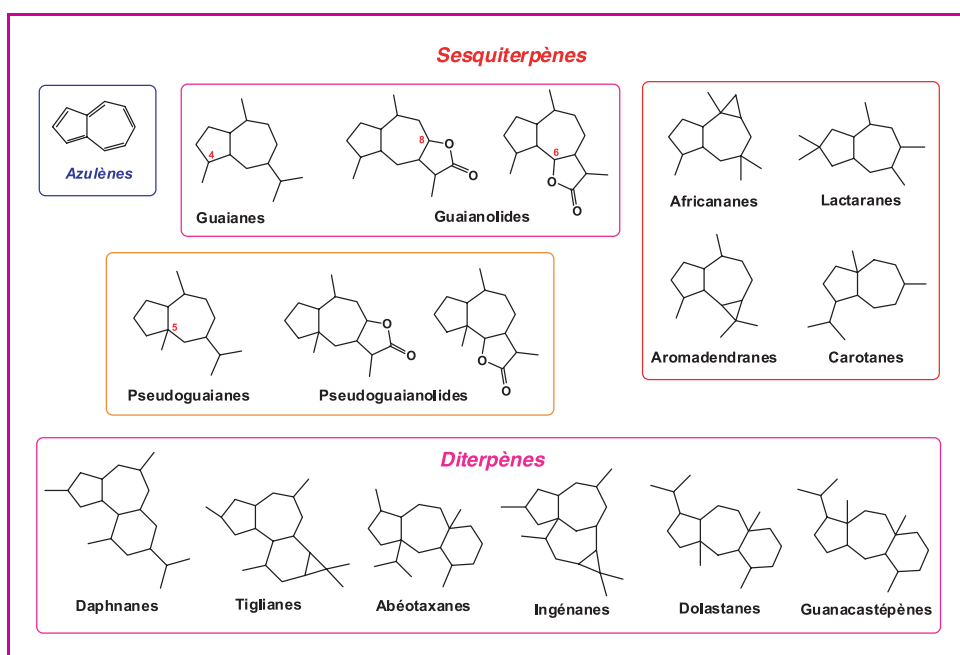


Figure 1 - Différentes familles de produits naturels.

Un grand nombre de ces produits naturels ont des activités variées et importantes, et certains d'entre eux sont couramment utilisés en médecine ou en recherche médicale. Par exemple, les guaïanolides et les pseudoguaïanolides qui appartiennent à la classe des sesquiterpènes lactones (STL), sont reconnus depuis longtemps comme une source presque intarissable de composés présentant des activités remarquables [3]. Ils ont très tôt été utilisés à des fins médicinales, probablement depuis la naissance de la pharmacothérapie primitive. En effet, il a été montré que des chimpanzés sau-

toxicité...), et le cas échéant, de les produire à l'échelle industrielle. Pour preuve, environ trois quarts des anticancéreux utilisés en médecine aujourd'hui sont des produits naturels, des analogues de produits naturels ou des mimétiques de produits naturels [5]. La synthèse totale de produits naturels possédant des activités biologiques intéressantes, et celles de leurs analogues, est une réponse adaptée aux graves problèmes de santé mondiaux.

Mais la synthèse totale est une science difficile, exigeante et de longue haleine, qui demande de l'imagination et une grande compétence, associée à beaucoup d'enthousiasme. Elle est même parfois reconnue comme un art [6]. Aujourd'hui, il est clair que la synthèse totale de produits naturels ne doit pas se faire dans n'importe quelles conditions. Une synthèse totale trop longue et peu sélective ne permettra en aucun cas de trouver et de développer de nouveaux médicaments. C'est pourquoi le chimiste de synthèse se trouve devant un défi difficile à relever : réaliser les synthèses les plus courtes possibles, hautement sélectives et efficaces, mais aussi écologiquement viables. Ces contraintes obligent donc le chimiste à développer de nouvelles réactions totalement chimio-, régio- et stéréosélectives. Par exemple, repenser chimiosélectivement une stratégie d'approche peut permettre d'éviter une protection de fonction, qui rallonge la synthèse de deux étapes. Néanmoins, si la synthèse totale vise des objectifs bien précis et ambitieux pour la mise au point de nouveaux médicaments plus efficaces et sélectifs, elle ne doit en aucun cas être dissociée de la recherche fondamentale en chimie organique. En effet, la meilleure façon de pouvoir découvrir une nouvelle réaction ou encore de mettre au point une nouvelle méthodologie efficace est certainement d'être confronté à un problème synthétique afin de respecter sa stratégie d'approche. A l'inverse, trouver de nouvelles réactions ou mettre au point de nouvelles méthodologies utiles a moins de chance d'aboutir hors du contexte de synthèses totales exigeantes. Même si c'était le cas, ces découvertes risqueraient de n'être jamais appliquées, parce que mal adaptées.

C'est dans cet esprit que nous avons décidé d'entreprendre une nouvelle approche générale et sélective de produits naturels possédant le squelette bicyclo[5.3.0]décane. Pour nous, l'objectif est d'accéder efficacement au plus grand nombre de produits naturels aussi diversifiés que possible. Comme les guaïanes, les guaïanolides, les pseudoguaïanolides et les azulènes représentent à eux seuls près de la moitié des produits naturels possédant le squelette bicyclo[5.3.0]décane, en combinant une très grande diversité structurale avec un large champ d'activités biologiques, c'est vers ces familles que nous avons tout naturellement orienté nos études initiales. La flexibilité d'une telle approche implique l'utilisation d'un intermédiaire clé simple et unique qui peut être obtenu en très peu d'étapes, à partir d'une matière première peu coûteuse comme le cycloheptatriène, directement issu du craquage du pétrole. Ainsi, grâce à une métho-

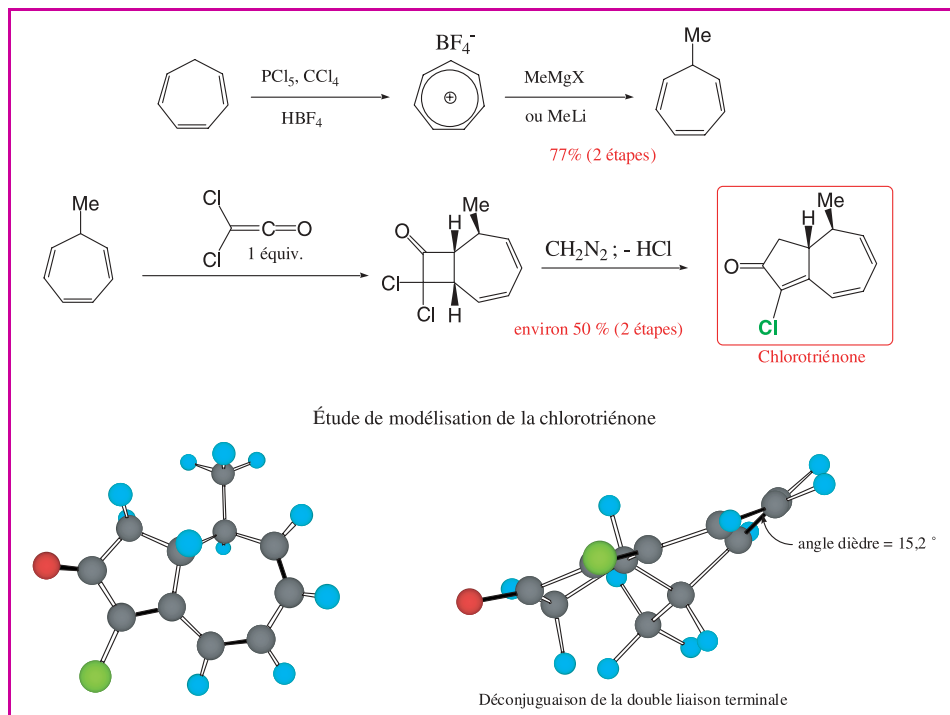


Figure 2 - Synthèse de l'intermédiaire clé.

dologie très efficace mise au point au laboratoire il y a déjà de nombreuses années [7], on peut obtenir l'intermédiaire clé (sous forme racémique) qui possède le squelette bicyclo[5.3.0]décane en seulement quatre étapes (figure 2). En effet, grâce à une réaction chimio-, régio- et stéréosélective de cycloaddition [2+2] du dichlorocétène sur le 7-méthylcycloheptatriène, on peut construire le squelette attendu hautement fonctionnalisé, en contrôlant parfaitement les deux centres stéréogènes. Cet intermédiaire clé (chlorotriénone), possédant trois doubles liaisons conjuguées avec un groupe carbonyle, présente une réactivité tout à fait particulière, due à la fois à la présence d'un atome de chlore sur le cycle à cinq atomes de carbone et à une déconjugaison partielle de la double liaison terminale du système, confirmée par des calculs de coefficients orbitaux et une étude de modélisation [8] (figure 2).

Ainsi, de façon remarquable, toute une série de réactions hautement chimio-, régio- et stéréosélectives peuvent être réalisées à partir de la chlorotriénone (figure 3) [9]. La réaction la plus importante et la plus significative est une addition-1,6 conjuguée, de type Michael, hautement stéréosélective, réalisée avec une grande variété de réactifs comme des organocuprates [8] et organozinciques [10], ou mieux encore, avec des cétène-acétals [10-11]. En effet, l'utilisation de cétène-acétals permet de fonctionnaliser directement le squelette toujours avec la stéréochimie requise pour atteindre efficacement les cibles. De plus, après cette addition-1,6 conjuguée, il est encore possible d'introduire, grâce à une addition-1,4 conjuguée, un groupement méthyle en jonction de cycle, avec la bonne stéréochimie relative, permettant ainsi d'accéder aux pseudoguaïanolides. Comme nous pouvons le voir (figure 3), beaucoup d'autres transformations hautement sélectives sont réalisables à partir de l'intermédiaire clé (chlorotriénone), comme des époxydations régio- et stéréosélectives, une hydrogénation sélective de la double liaison terminale, une protection des doubles liaisons du cycle à sept chaînons, une aromatisation directe en azulène et une

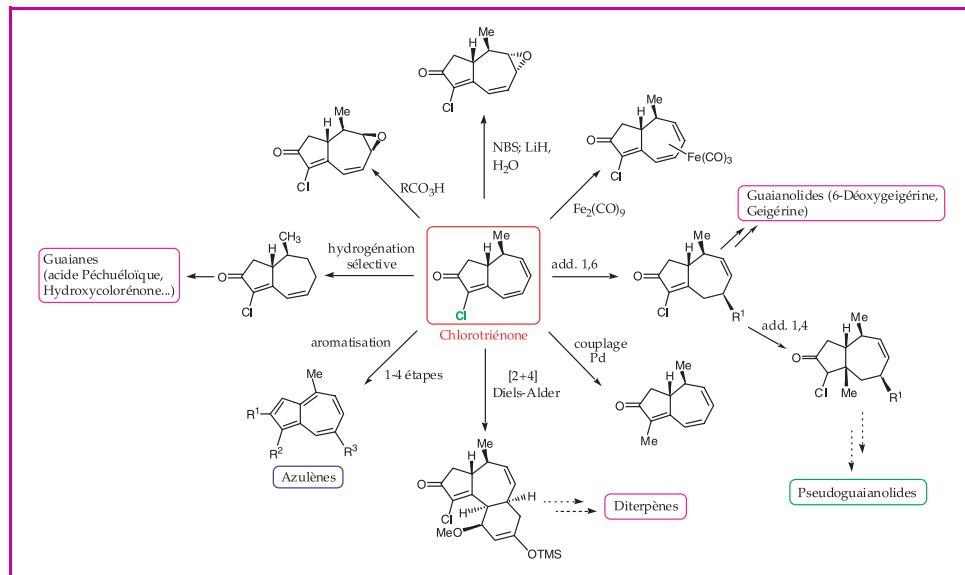


Figure 3 - Transformation de l'intermédiaire clé.

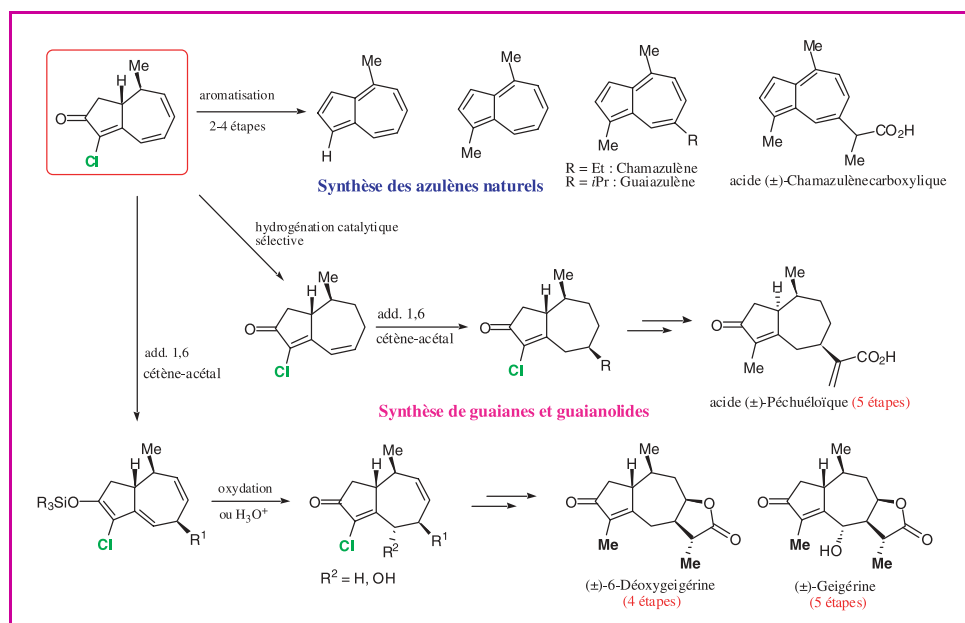


Figure 4 - Synthèses totales de différents produits naturels.

réaction de Diels-Alder chimio-, régio- et stéréosélective, ouvrant une voie directe aux diterpènes. Mais dans la plupart des transformations réalisées, la présence de l'atome de chlore est nécessaire (réactivité et stéréosélectivité). Néanmoins, nombre de nos cibles synthétiques possèdent un groupement méthyle dans la même position. Par conséquent, pour généraliser notre nouvelle approche synthétique et la rendre compétitive, il nous fallait absolument résoudre le remplacement tardif de cet atome de chlore par un groupement méthyle. Ceci a pu être réalisé directement, par une réaction de couplage, catalysée par le palladium dans des conditions relativement douces, compatibles avec différentes fonctions comme par exemple une lactone, présente dans les guaianolides (STL).

Les nombreuses transformations sélectives de notre intermédiaire clé permettent d'envisager l'accès rapide à toute une variété de cibles naturelles. Par cette approche, nous avons déjà réalisé les synthèses totales exceptionnel-

lement courtes et directes de nombreux azulènes [10], de guaianes [8, 11] et de guaianolides [8, 10]. Ainsi, à partir de la chlorotrienone, la grande majorité des azulènes naturels, mais également non naturels, peuvent maintenant être synthétisés avec une très grande flexibilité (figure 4) [12]. De même, les guaianes (\pm)-hydroxycolorénone, (\pm)-8-désangeloxytyoriline [9] et l'acide (\pm)-péchuéloïque [11] ont été synthétisés en cinq étapes, et le guaianolide (\pm)-6-déoxygeigérine, initialement obtenu en huit étapes [9], est maintenant accessible en quatre étapes [10]. Enfin, la (\pm)-geigérine, jamais synthétisée jusqu'alors, peut être obtenue en seulement cinq-six étapes, et ainsi en neuf-dix étapes à partir du cycloheptatriène [10]. Notons qu'une autre approche de ce composé montre qu'un intermédiaire, obtenu en seize étapes (à partir d'un produit non commercial), n'a jamais pu conduire à la cible, même avec de nombreuses étapes supplémentaires [13]. Certains pseudoguaianolides devraient être synthétisés très prochainement au laboratoire par notre nouvelle approche [14], et la préparation de diterpènes est actuellement étudiée, notamment en exploitant la réaction de Diels-Alder sur une chlorotrienone (figure 3).

Bien sûr, comme tous les produits naturels existent pratiquement toujours sous forme d'un seul énantiomère et donc optiquement actif, nous devons réaliser les synthèses de façon asymétrique. Ceci est impératif, compte tenu que les activités biologiques peuvent être très différentes d'un énantiomère à l'autre, et qu'actuellement tout médicament mis sur le marché doit être optiquement pur. Le dédoublement des énantiomères à partir du mélange racémique est une solution en synthèse asymétrique. Nous avons déjà étudié la résolution de l'intermédiaire clé (chlorotrienone, figure 2) sur une colonne chirale, mais nous perdons ainsi au minimum 50 % de matière. De manière plus attractive et plus intéressante, nous étudions actuellement la formation du cycloadduit (dichlorocyclobutanone, figure 2) de façon asymétrique.

Conclusion

Plus de 60 % des médicaments utilisés actuellement proviennent ou sont dérivés de produits naturels. Chaque mois, de nouveaux produits naturels possédant le squelette bicyclo[5.3.0]décane sont isolés et attendent d'être testés. Avec notre nouvelle approche générale, efficace et très flexible de ces composés, nous espérons permettre l'accès facile par voie synthétique à ces différentes molécules, mais également à des analogues très diversifiés, afin de découvrir de nouvelles activités biologiques.

Cet article est dédié au professeur André Rassat⁽¹⁾, décédé en juillet 2005, fondateur du laboratoire LEDSS.

Notes et références

- (1) Un hommage lui a été rendu dans nos colonnes : Giroud A.-M., Rey P., Verdaguer M., André Rassat, un chimiste curieux, *L'Act. Chim.*, 290-291, 2005, p. 132). Vous pouvez télécharger le pdf sur le site : http://www.lactualitechimique.org/larevue_article.php?cle=1392
- [1] Fraga B.M., *Nat. Prod. Rep.*, **2005**, *22*, p. 465.
 [2] Hanson J.R., *Nat. Prod. Rep.*, **2005**, *22*, p. 594.
 [3] a) Schmidt T.J., *Cur. Org. Chem.*, **1999**, *3*, p. 577 ; b) Guido F., Passrieter C.M., *Phytotherapy Reseach*, **2004**, *18*, p. 184.
 [4] Ohigashi H. et al., *J. Chem. Ecol.*, **1994**, *20*, p. 541.
 [5] Newman D.J., Cragg G.M., Snader K.M., *J. Nat. Prod.*, **2003**, *66*, p. 1022.
 [6] Nicolaou K.C., Vourloumis D., Winssinger N., Baran P.S., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *39*, p. 44.
 [7] Deprés J.-P., Greene A.E., *J. Org. Chem.*, **1980**, *45*, p. 2036.
 [8] Coquerel Y., *Nouvelle approche générale et sélective de produits naturels possédant le squelette bicyclo[5.3.0]décane : applications synthétiques*, thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble, **2001**.
 [9] Coquerel Y., Greene A.E., Deprés J.-P., *Org. Lett.*, **2003**, *5*, p. 4453.
 [10] Carret S., *Approche générale, efficace et sélective de produits naturels possédant le squelette bicyclo[5.3.0]décane : synthèse d'azulènes et de guaianolides*, thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble, **2005**. Résultats sur les guaianolides non encore publiés.
 [11] Giannini A., *Synthèse générale, efficace et stéréosélective de guaianes et guaianolides naturels*, thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble, **2005**. Résultats non encore publiés.
 [12] Carret S., Blanc A., Coquerel Y., Berthod M., Greene A.E., Deprés J.-P., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, p. 5130.
 [13] Jacobi P.A., Touchette K.M., Selnick H.G., *J. Org. Chem.*, **1992**, *57*, p. 6305.
 [14] Sainte-Luce Banchelin T., *Synthèse efficace et stéréosélective de pseudoguaianolides*, thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble, en cours. Résultats non encore publiés.



J.-P. Deprés



Y. Coquerel

Jean-Pierre Deprés

est professeur à l'Université Joseph Fourier de Grenoble, Laboratoire LEDSS*.

Sébastien Carret

est docteur de l'Université Joseph Fourier (LEDSS, 2005), actuellement en stage postdoctoral au Canada.

Yoann Coquerel

est chargé de recherche au CNRS, Laboratoire SymbIO**.

Audrey Giannini

est docteur de l'Université Joseph Fourier (LEDSS, 2005), actuellement en stage postdoctoral à Zurich.

Thomas Sainte-Luce Banchelin

est doctorant à l'Université Joseph Fourier, Laboratoire LEDSS.

* Laboratoire LEDSS, UMR CNRS 5616, Bât. C Chimie Recherche, 301 rue de la Chimie, 38041 Grenoble Cedex 09.

Tél. : 04 76 51 43 45. Fax : 04 76 51 49 82.

Courriel : Jean-Pierre.Depres@ujf-grenoble.fr

** Laboratoire SymbIO, UMR-CNRS 6178, Université Paul Cézanne d'Aix-Marseille, Faculté des sciences de Saint-Jérôme, Boîte D12, 13397 Marseille Cedex 20.



S. Carret



A. Giannini



T. S.-L. Banchelin

Étude des réactions catalytiques en milieu supercritique Influence de la pression

Maxime Montillet, Denis Guillaume et Nadine Essayem

Résumé

Les fluides supercritiques sont caractérisés par de bonnes propriétés d'extraction : densité, compressibilité isotherme et coefficient de diffusion élevés, et viscosité faible. Ces propriétés sont sujettes à des variations importantes en fonction de la pression autour du point critique. L'objectif de ces travaux est d'étudier l'influence de la pression, au voisinage du point critique, sur les performances du catalyseur (zéolithe Béta) dans le cas de la réaction d'alkylation de l'isobutane par le cis-butène. Au voisinage du point critique (~ 140 °C, ~ 4 MPa), l'augmentation de pression entraîne un accroissement important de la densité et une baisse modérée du coefficient de diffusion. Les résultats catalytiques font apparaître une nette augmentation de la durée de vie du catalyseur en milieu supercritique (140 °C, > 4 MPa) par rapport à la phase liquide (80 °C, 3 MPa), malgré une baisse de la qualité de l'alkylat, en grande partie liée au craquage, favorisé à haute température. L'ensemble des résultats montre que le milieu supercritique a un effet bénéfique sur l'alkylation aliphatique catalysée par un solide acide, et que l'augmentation de pression est favorable à l'extraction des produits d'alkylation (triméthylpentane) et des précurseurs de coke de la surface du catalyseur solide, limitant ainsi les réactions secondaires.

Mots-clés

Supercritique, alkylation, zéolithe Béta, isobutane.

Abstract

Study of catalytic reactions under supercritical conditions: pressure impact

The supercritical fluids can be characterised mainly by their high extraction properties: high density, high compressibility and diffusivity, and low viscosity index. These properties can be affected by the evolution of the pressure near the critical point. This work aims to study the influence of the pressure to the performances of the solid catalyst (Beta zeolite) during the reaction of isobutane/butene alkylation. Near the critical point (~ 140°C, ~ 4 MPa), an increase of the pressure leads to a higher density and to a decrease of the diffusivity of the reaction medium. Experiments have shown a significant improvement of the catalyst life time under supercritical conditions (140 °C, > 4 MPa) as regard to the liquid phase conditions (80 °C, 3 MPa). However, under supercritical conditions, the quality of the alkylate was poorer mainly due to the cracking reactions favoured under high temperatures. Our study demonstrates a positive effect of the pressure on the alkylation reaction catalysed by a solid acid under supercritical conditions. The increase of the pressure near the critical point favours the extraction of the alkylation products (trimethylpentane) and the coke precursors from the catalytic surface but also reduces the occurrence of secondary reactions.

Keywords

Supercritical, alkylation, Beta zeolite, isobutane.

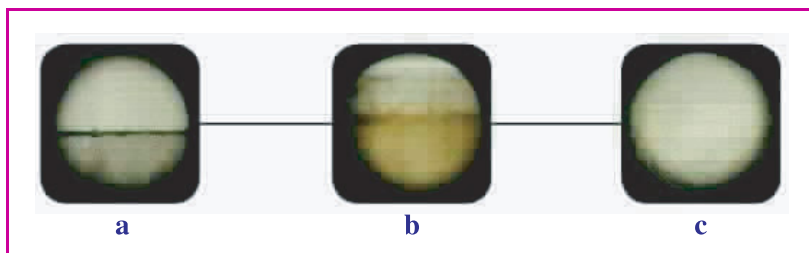


Figure 1 - **Changement de phase du CO₂.**

Les phases gaz et liquide séparées par un ménisque sont bien distinctes (a) ; en se rapprochant du point critique, le milieu devient trouble (b) pour devenir une phase unique au-delà du point critique (c).

© <http://www.criticalprocesses.com/SCFmore.html>

L'un des objectifs actuels de la chimie moderne est de développer de nouveaux produits, matériaux et procédés, plus sûrs et respectueux de l'environnement. L'introduction dans certains procédés de fluides supercritiques s'est avérée une solution viable pour développer une chimie plus propre. Dans l'industrie agroalimentaire, le procédé d'extraction de la caféine par le CO₂ en condition supercritique est un exemple d'application industrielle de ces milieux [1].

Les fluides supercritiques présentent des propriétés intermédiaires entre celles d'un liquide (densité élevée) et celles d'un gaz (diffusivité élevée et faible viscosité) ; de telles propriétés en font d'excellents agents d'extraction. Quand un système biphasique gaz/liquide est amené par variation de la pression et de la température au-delà du point critique, les états liquide et gazeux ne sont plus distincts et le système devient monophasique (figure 1). Cela peut être une caractéristique intéressante dans le cas de procédés limités par des problèmes de transfert aux interfaces liquide/gaz.

Ces propriétés spécifiques des fluides supercritiques peuvent être mises à profit dans le contexte des réactions conduites en catalyse hétérogène, avec le plus souvent pour objectif d'améliorer la stabilité des catalyseurs via une désorption et une extraction des précurseurs de coke plus efficace [2-4]. L'augmentation de la stabilité de systèmes réactionnels mis en œuvre en catalyse hétérogène peut être un moyen de moderniser certains vieux procédés, comme par exemple des procédés de production des bases carburants (ensemble des produits constituant un carburant) qui utilisent aujourd'hui encore des catalyseurs à l'état liquide, c'est le cas notamment du procédé d'alkylation.

Le procédé d'alkylation permet de produire des essences paraffiniques à haut indice d'octane, respectant les spécifications les plus sévères : absence d'aromatique, très faible teneur en soufre [5]. La réaction d'alkylation aliphatique est catalysée par des acides liquides de Brønsted. Industriellement, on utilise exclusivement HF ou H₂SO₄ depuis plus de 50 ans. Il est évident que la mise au point d'un procédé d'alkylation utilisant un catalyseur hétérogène dans des conditions économiquement attractives sera un progrès majeur du point de vue opérabilité, du fait de l'élimination de ces acides liquides corrosifs dont la manipulation s'accompagne de précautions particulières.

La difficulté majeure rencontrée pour le développement d'un procédé d'alkylation en catalyse hétérogène est la faible durée de vie des catalyseurs (quelques heures). Cette désactivation rapide est due à la formation d'oligomères d'oléfines qui bloquent la porosité des catalyseurs, et donc l'accès aux

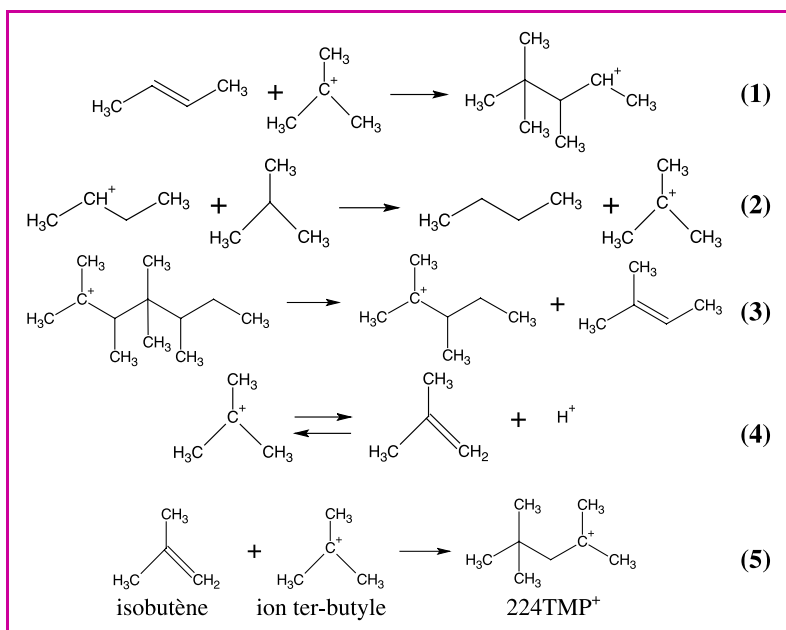
sites acides. L'utilisation de milieu supercritique pourrait être un excellent moyen pour faciliter l'extraction en continu de ces oligomères, et allonger ainsi la durée de vie du catalyseur [6-9].

Dans cette étude, le système réactionnel isobutane/butène a été examiné en conditions supercritiques, et l'effet de certains paramètres comme la pression totale au voisinage du point critique a été précisé du point de vue des sélectivités et de la stabilité du système.

Étapes élémentaires de l'alkylation aliphatique [10-12]

Alkylation

La réaction d'alkylation (1) est une réaction d'addition électrophile du carbocation tert-butyle sur la molécule de butène. Un carbocation iso-octyle est formé comme intermédiaire et donnera le 223 triméthylpentane (223TMP), par transfert d'hydrure. C'est le produit primaire de l'alkylation. Le carbocation tertio-butyle est lui-même formé par transfert d'hydrure entre le carbocation sec-butyle (formé par protonation du butène : étape d'initiation) et une molécule d'isobutane (2). Cette réaction d'alkylation est favorisée par une concentration élevée en carbocation tertio-butyle, de façon à favoriser l'addition du butène sur ces carbocations au détriment de la réaction de dimérisation, voire trimérisation du butène.



Réactions secondaires

En alkylation aliphatique, on distingue essentiellement trois types de réactions secondaires : oligomérisation, craquage et auto-alkylation.

• L'oligomérisation

La vitesse d'oligomérisation augmente avec le degré de ramification des oléfines. L'oligomérisation affecte l'indice d'octane et entraîne une désactivation du catalyseur. L'oligomérisation de l'oléfine devient prépondérante sur l'alkylation lorsque la vitesse d'addition d'une molécule de butène sur le cation sec-butyle est supérieure à la vitesse de transfert d'hydrure entre la molécule d'isobutane et le cation sec-butyle (2) (figure 2).

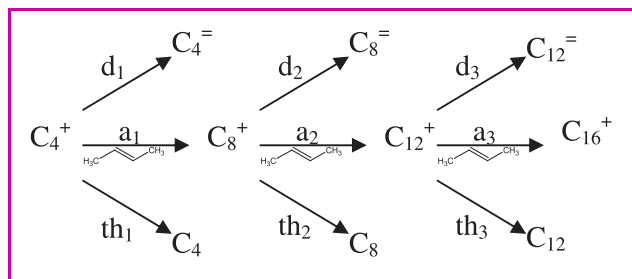


Figure 2.

d : déprotonation, a : addition de l'oléfine, th : transfert d'hydrure.

• Réactions de craquage

Le craquage est consécutif à l'oligomérisation. Les carbocations lourds formés vont se craquer par β -scission en donnant des carbocations et des oléfines (3). Une certaine quantité d'isomères de l'octane est produite par réactions d'oligomérisation-craquage ou par alkylation multiple-craquage : c'est une des voies de formation des isomères du diméthylhexane (DMH).

• L'auto-alkylation

La réaction d'auto-alkylation est fortement pénalisante car elle entraîne une surconsommation de l'isobutane. Cette réaction dépend du type de catalyseur, de la nature de l'oléfine et de la température ((4) et (5)).

Le procédé d'alkylation de l'isobutane en conditions supercritiques

Pour atteindre la phase supercritique avec le mélange réactionnel isobutane-butène, il faut travailler au-delà du point critique, à environ 136 °C et 3,7 MPa. Il est possible toutefois de contrôler les conditions opératoires en ajoutant un solvant (inerte) aux réactifs. En effet, l'utilisation d'un solvant adapté tel que le dioxyde de carbone ou l'éthane, qui ont tous deux des faibles températures critiques (~ 30 °C), pourrait permettre d'abaisser le point critique du mélange réactionnel. Les conditions opératoires pourraient ainsi être ajustées en jouant sur la dilution [13].

L'ajout de solvant peut aussi être un bon moyen pour comparer les performances en milieu supercritique et en phase liquide. En absence de solvant, les tests devront être conduits aux alentours de 140 °C en phase supercritique et de 80 °C en phase liquide. Il semblera difficile d'attribuer les résultats obtenus en milieu supercritique uniquement au changement de phase en s'affranchissant des variations de température. Cependant en utilisant un solvant, il sera possible de travailler à même température en phase liquide et supercritique, ce qui entraînera des comparaisons plus pertinentes.

L'objectif de cette étude est de voir l'influence de la pression au-delà du point critique sur les performances du catalyseur. L'utilisation d'un solvant ne semble donc pas justifiée.

Effet de la pression sur les propriétés physico-chimiques des réactifs en milieu supercritique

En milieu supercritique, les propriétés physico-chimiques sont intermédiaires entre celles d'un liquide et d'un gaz : densité élevée (liquide), diffusivité forte et viscosité faible (gaz) [14]. Ces propriétés sont ajustables en jouant sur la pression [15-16]. Des calculs *via* le logiciel Proll de SIMSCI ont permis de déterminer l'évolution de la densité du mélange de réactifs isobutane-butène avec la pression

(figure 3). Il apparaît qu'une faible augmentation de pression entraîne un accroissement important de la densité au voisinage du point critique, ce point se présentant comme un point d'inflexion.

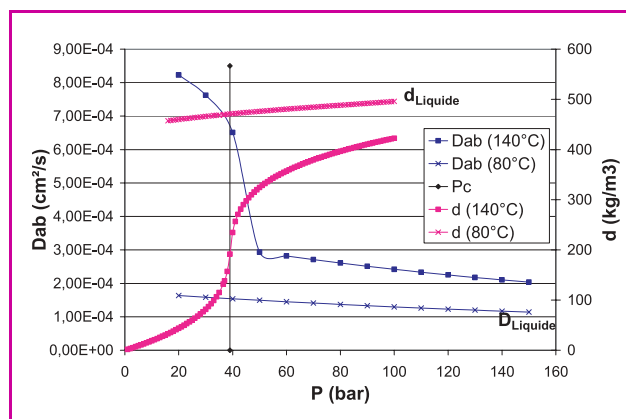


Figure 3 - Évolution de la densité (d) et de la diffusivité (Dab) du mélange isobutane-butène (isobutane/butène = 100 mol/mol) avec la pression pour T = 140 °C (~ Tc) et pour T = 80 °C (phase liquide).

Les variations du coefficient de diffusion ont été estimées en utilisant le modèle proposé par He et Yu [17], valable en milieu supercritique. Le coefficient de diffusion diminue avec la pression, mais reste supérieur dans la phase supercritique dans la gamme de pression étudiée. Un accroissement de la pression pourrait favoriser la désorption des produits à la surface du catalyseur (densité forte), mais réduira les propriétés de transport de ces derniers au sein de la porosité (coefficient de diffusion faible). Le choix de la pression sera donc un compromis entre le pouvoir solvant et le transfert de matière, afin d'extraire au mieux les produits du catalyseur.

Conditions opératoires

Le catalyseur choisi pour cette étude est une zéolithe Béta, connue pour promouvoir les réactions d'alkylation dans une gamme de conditions opératoires (température/pression) compatible avec les objectifs de cette étude. Un réacteur continu à lit fixe de 15 cm³ a été utilisé pour l'acquisition des données expérimentales. La réaction d'alkylation a été réalisée en utilisant un large excès d'isobutane par rapport à l'oléfine (butène-2) : $iC_4/C_4 = 100$ mol/mol, à une température proche de la température critique du mélange réactionnel (140 °C) et pour une plage de pression variant de 3 à 6 MPa. Le réacteur est alimenté par une pompe de type HPLC délivrant un débit permettant d'assurer une vitesse spatiale horaire, exprimée en poids comme le débit massique de butène ramené au poids de catalyseur et par heure (pph) de 0,4 h⁻¹. Un système composé de deux chromatographes en phase vapeur équipés de détecteurs FID permet d'analyser en ligne les effluents en aval du réacteur. Les conditions opératoires permettant d'opérer en condition supercritique compte tenu de la composition du mélange et de l'avancement de la réaction ont été estimées au préalable avec les équations d'état de Peng-Robinson.

Résultats et discussion

Les résultats obtenus dans le cadre de cette étude mettent en évidence une augmentation de la durée de vie du catalyseur quand la réaction est conduite dans des conditions supercritiques. La figure 4 illustre l'évolution de la conversion

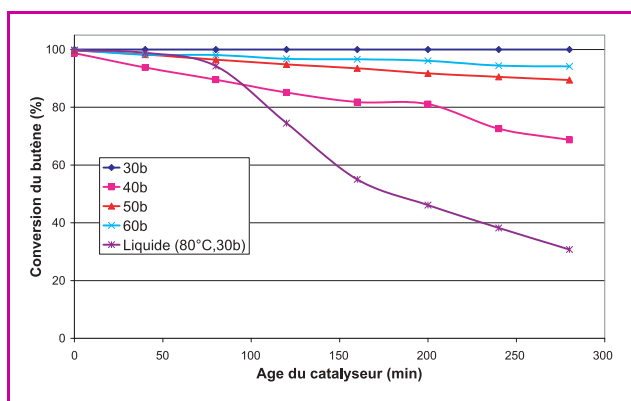


Figure 4 - Évolution de la conversion de l'oléfine avec l'âge du catalyseur.

Alkylation de l'isobutane par le butène : $iC_4/C_4^- = 100$ mol/mol, pph = $0,4 h^{-1}$; essais réalisés en phase liquide ($80^\circ C$, 3 MPa), « near critical » ($140^\circ C$, 3 MPa) et supercritique ($140^\circ C$, 40, 50 et 6 MPa).

de l'oléfine avec le temps pour différents types de phases : phase liquide ($80^\circ C$, 3 MPa), proche du point critique – les anglo-saxons parlent de l'état « near-critical » – ($140^\circ C$, 3 MPa), au point critique ($140^\circ C$, 4 MPa) et supercritique haute pression ($140^\circ C$, 5 et 6 MPa). On observe que la désactivation est nettement ralentie en milieu supercritique (quelle que soit la pression) par rapport à la phase liquide.

L'augmentation de pression en condition supercritique s'accompagne d'une nette augmentation de la stabilité du catalyseur. A 6 MPa, la conversion du butène reste supérieure à 95 % après 6 h de réaction, au lieu de 50 % à 4 MPa (point critique), et inférieure à 25 % en phase liquide ($80^\circ C$, 3 MPa).

L'examen de l'évolution du rendement de la réaction exprimé en masse de C_5^+ produits par masse de C_4^- convertis (gC_5^+/gC_4^-), appelé aussi indice d'alkylation, permet de faire une analyse de l'impact du milieu supercritique sur les mécanismes réactionnels.

Dans le cas théorique où il n'y a pas de réactions secondaires, ce rendement est égal à 204 %, c'est-à-dire qu'une mole d'isobutane réagit avec une mole de butène selon :

$$\text{rendement}_{\text{théorique-de-alkylation}} = \frac{m_{\text{produit}}}{m_{\text{butène consommé}}} \times 100$$

$$= \frac{M_{\text{isobutane}} + M_{\text{butène}}}{M_{\text{butène}}} \times 100 = 204\%$$

Un rendement observé expérimentalement supérieur à 204 % indique que la réaction d'auto-alkylation de l'isobutane est prépondérante ; quand il est compris entre 150 et 204 %, l'alkylation domine, et lorsqu'il est inférieur à 150 %, ce sont les réactions d'oligomérisation qui sont majoritaires.

Le tableau I rassemble les résultats relatifs aux rendements et sélectivités obtenus dans les différentes conditions

étudiées. Le rendement de la réaction conduite dans des conditions proches du point critique (153 %) est inférieur à celui observé en phase liquide (173 %). L'examen de la distribution des produits montre aussi qu'il y a formation de plus de composés légers (C_5-C_7) en supercritique (30-40 %) qu'en phase liquide (20 %), au détriment des C_8 (produits de l'alkylation).

La température plus élevée et égale à $140^\circ C$, nécessaire pour que le milieu soit en conditions supercritiques, favorise les réactions de craquage et affecte la qualité de l'alkylat. L'indice d'octane recherche (RON) (voir encadré), passe de 88 en phase liquide à 75-82 en phase supercritique. Le rendement en composés recherchés (triméthylpentanes) diminue avec la température, qui favorise l'isomérisation des C_8 tribranchés en C_8 dibranchés (voire monobranchés), entraînant une baisse de l'indice d'octane.

Le choix initial de ne pas utiliser de composés différents de l'isobutane et du butène, c'est-à-dire de ne pas ajouter de solvant au système étudié, rend l'exploitation plus délicate, eu égard à la comparaison de résultats obtenus dans des conditions opératoires différentes (température en particulier). Cependant, l'étude de l'effet de la pression totale à isotherme est possible. L'un des objectifs principaux de ces travaux est de comprendre quelles sont les caractéristiques (densité...) de ce milieu supercritique sur le couple sélectivité/stabilité.

Tableau I - Rendement de la réaction, distribution des produits et indice d'octane recherche (RON) à 80 % de conversion.

Alkylation de l'isobutane par le butène : $iC_4/C_4^- = 100$ mol/mol, pph = $0,4 h^{-1}$.

	Liquide ($80^\circ C$, 3 MPa)	« Near critical » ($140^\circ C$, 3 MPa)	Point critique ($140^\circ C$, 4 MPa)	Supercritique ($140^\circ C$, 5 MPa)	Supercritique ($140^\circ C$, 6 MPa)
$100gC_5^+/gC_4^-$	173 %	159 %	153 %	162 %	187 %
C_5-C_7/C_5^+	20	78	33	37	35
C_8/C_5^+	63	20	53	54	57
C_9^+/C_5^+	17	2	14	9	8
TMP/ C_8	74	26	30	38	38
DMH/ C_8	23	47	46	45	46
MC ₇ / C_8	2	26	15	11	11
C_8^-/C_8	1	1	9	6	5
RON	88	68	75	80	82

L'indice d'octane recherche (RON) caractérise l'aptitude du carburant à brûler correctement dans un moteur à allumage commandé et notamment sa résistance au cliquetis. La mesure de l'indice d'octane est effectuée sur un moteur normalisé CFR (« cooperative fuel research »). Par définition, l'indice d'octane d'un carburant est donné par le pourcentage volumique d'iso-octane dans le mélange étalon n-heptane et iso-octane, provoquant le même cliquetis que ce carburant. Si la mesure est effectuée à bas régime, on parle d'indice d'octane recherche RON (« research octane number »), et à haut régime, d'indice octane moteur MON (« motor octane number »).

L'augmentation de pression en milieu supercritique est favorable à la réaction d'alkylation. La qualité de l'alkylat est meilleure : la concentration des paraffines à huit atomes de carbone augmente avec la pression ainsi que la sélectivité en triméthylpentanes dans la coupe C_8 (tableau I). On peut aussi noter la baisse de la proportion des lourds et la diminution de la teneur en octènes parmi les C_8 formés.

En ce qui concerne les résultats en « near critical » (3 MPa, 140 °C), la durée de vie du catalyseur est significativement augmentée (100 % de conversion après 6 h de réaction), mais avec une concentration de composés légers dans les produits très élevée (78 %). La phase « near critical » est située en dessous et à droite du point critique ($T = T_c$, $P < P_c$), cette phase est donc une phase gaz.

La faible densité de ce milieu phase gaz (90 kg/m³) rend difficile la désorption des produits formés de la surface du catalyseur, ce qui conduit à des réactions consécutives de craquage, d'où l'obtention d'alkylat peu ramifié, d'un faible indice d'octane (RON = 68) et d'une forte concentration de légers.

L'augmentation de pression au voisinage du point critique s'accompagne d'une variation importante des propriétés du milieu, et notamment de la densité. L'« effet physique » attendu d'un fluide de densité élevée qui est d'accélérer l'extraction des produits semble être renforcé par un « effet chimique » : un milieu iC₄ supercritique de densité élevée semble favoriser les réactions bimoléculaires, en particulier la réaction entre les carbocations iso-octyles adsorbés et l'isobutane (transfert d'hydrure) qui conduit à la désorption des produits (isooctanes). Les intermédiaires formés sont vraisemblablement « évacués » plus rapidement de la surface du catalyseur en phase iC₄ supercritique de haute densité. Le temps de résidence des cations iso-octyles intermédiaires est donc réduit, ce qui contribue à limiter les réactions secondaires (oligomérisation, polyalkylation, craquage).

Conclusion

Cette étude, menée sur un système réactionnel relativement simple (isobutane + butène), sans utilisation de solvant, a permis d'avancer dans la compréhension de l'impact d'une mise en œuvre en conditions supercritiques, en dégageant l'influence spécifique de certains paramètres comme la densité du milieu.

Les résultats obtenus permettent de confirmer les effets promoteurs du milieu supercritique en alkylation. Le principal résultat est une augmentation de la stabilité du catalyseur en conditions supercritiques. Au voisinage du point critique, l'accroissement de pression a un effet positif sur les sélectivités et sur la stabilité. La combinaison d'une augmentation de la densité et d'un coefficient de diffusivité assez fort conduit à conclure que l'utilisation de conditions supercritiques devrait permettre également de contrôler les sélectivités.

Références

- [1] Beckman E.J. *et al.*, Green chemical processing using CO₂, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2003**, *42*, p. 1598.
- [2] Ginosa D.M., Subramaniam B., Olefinic oligomer and cosolvent effects on the coking and activity of a reforming catalyst in supercritical reaction mixtures, *J. Catal.*, **1995**, *152*, p. 31.
- [3] Grunwaldt J.-D., Wandeler R., Baiker A., Supercritical fluids in catalysis: opportunities of in situ spectroscopic studies and monitoring phase behaviour, *Catal. Rev.*, **2003**, *145*, p. 1.
- [4] Subramaniam B., Enhancing the stability of porous catalysts with supercritical reaction media, *Appl. Catal. A*, **2000**, *212*, p. 199.
- [5] Travers C., Clause O., Le raffinage du pétrole brut, *L'Act. Chim.*, mai-juin **2002**, p. 16.
- [6] Gayraud P.-Y., Alkylation isobutane-butènes en présence de zirconie sulfatée et d'hétéropolyacides en phase liquide et supercritique, thèse de doctorat, IRC Lyon, **2000**.
- [7] Husain A., Isoparaffin-olefin alkylation with MCM microporous material, brevet WO 94/03415, **1994**.
- [8] Subramaniam B., Final report: Coking and activity of solid acid alkylation catalysts in supercritical reaction media, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1998**, *37*, p. 1243.
- [9] Mota Salinas A.L., Kong D., Tâarit Y.B., Essayem N., Continuous iC₄/C₄= alkylation under iC₄ supercritical conditions over K_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀ and H-Beta solid acids, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2004**, *43(20)*, p. 6355.
- [10] Feller A., Reaction mechanism and deactivation pathways in zeolithe catalysed: isobutane/2-butene alkylation, thèse de doctorat, Universität München, **2003**.
- [11] Ertl G., Knözinger H., Weitkamp J., Alkylation of isobutane with alkenes on solid catalysts, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, vol. 4, **1997**.
- [12] Albright L.F., Alkylation of isobutane with C₃-C₅ olefins to produce high-quality gasolines: physicochemical sequence of events, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2003**, *42*, p. 4283.
- [13] Subramaniam B., Improved solid acid supercritical alkylation reactions using carbon dioxide and/or other co-solvent, brevet WO 98/56739, **1998**.
- [14] Baiker A., Supercritical fluids in heterogeneous catalysis, *Chem. Rev.*, **1999**, *99*, p. 453.
- [15] Hyde J.R., Licence P., Carter D., Poliakov M., Continuous catalytic reactions in supercritical fluids, *Appl. Catal. A*, **2001**, *222*, p. 119.
- [16] Tucker S.C., Solvent density inhomogeneities in supercritical fluids, *Chem. Rev.*, **1999**, *99*, p. 391.
- [17] Poling B.E., Prausnitz J.M., O'Connell J.P., *The properties of gases and liquids*, 5th ed, Mc Graw Hill, **2000**, p. 11-18.



M. Montillet

Maxime Montillet¹ est doctorant et **Denis Guillaume**² est ingénieur de recherche à IFP/ENS-Lyon*.

Nadine Essayem est chargée de recherche CNRS à l'Institut de Recherche sur la Catalyse**.

* Institut Français du Pétrole, BP3 69390 Vernaison.

¹ Tél. : 04 78 02 20 20.

Courriel : maxime.montillet@ifp.fr

² Tél. : 04 78 02 26 67.

Courriel : denis.guillaume@ifp.fr

** IRC, 2 avenue Albert Einstein, 69626 Villeurbanne.

Tél. : 04 72 44 53 15.

Courriel : Nadine.Essayem@catalyse.cnrs.fr

Comportements hydrolytique et photolytique de pesticides de la famille des imidazolinones Cas de l'imazamox et de l'imazapyr

Étienne Quivet, René Faure, Joseph Georges et Jean-Olivier Païsse

Résumé

La photolyse de l'imazamox et de l'imazapyr, deux herbicides de la famille des imidazolinones, conduit à des photoproduits dont les cinétiques d'apparition et de disparition peuvent être suivies par LC-UV. Après une étape de pré-concentration, les photoproduits sont caractérisés par LC-MS et par spectrométrie de masse haute résolution, ce qui permet de proposer des schémas de dégradation.

Mots-clés

Imazamox, imazapyr, herbicides, photolyse, hydrolyse.

Abstract

Hydrolytic and photolytic behaviour of imidazolinone pesticides. Case of imazamox and imazapyr
Photolysis of imazamox and imazapyr, two broad-spectrum herbicides of the imidazolinone family, leads to photoproducts. Appearance and disappearance kinetics of photoproducts are followed by LC-UV. After a

pre-concentration step, the characterization of photoproducts is carried out by LC-MS and by high resolution mass spectrometry, leading to suggest pesticide degradation schemes.

Keywords

Imazamox, imazapyr, herbicides, photolysis, hydrolysis.

Le comportement environnemental des pesticides est une préoccupation majeure des gestionnaires de la qualité des eaux. Bien que certains efforts portent sur l'utilisation plus rationnelle des produits phytosanitaires, il est toujours nécessaire de se préoccuper du devenir de ces composés. Toutefois, l'analyse doit concerner non seulement les matières actives, mais également les produits de dégradation, parfois plus toxiques et souvent méconnus.

Cette étude porte sur deux pesticides de la famille des imidazolinones : l'imazamox (acide 5-méthoxyméthyl-2-(4-isopropyl-4-méthyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)nicotinique, $R_1 = -CH_2OCH_3$, $R_2 = -H$) et l'imazapyr (acide 2-(4-isopropyl-4-méthyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)nicotinique, $R_1 = R_2 = -H$) (figure 1). Ces herbicides ont été développés par l'American Cyanamid Company (Princeton, NJ) [1-2]. Dans les formulations commerciales, ils sont sous forme de sels d'isopropylamine (Raptor, Arsenal) ou sous forme d'acide libre (Raptor WG) [1-3]. L'imazamox est sélectif pour beaucoup de récoltes légumineuses telles que le soja, les haricots secs ou les arachides [4], et l'imazapyr est employé sur les sites industriels ou encore sur les plantations de canne à sucre [5].

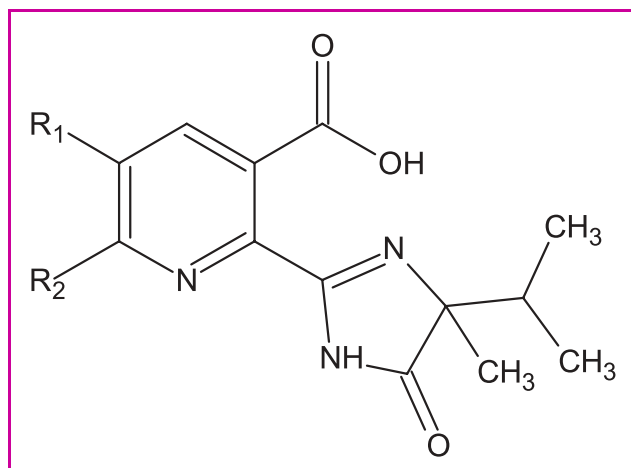


Figure 1 - Structure chimique de l'imazamox ($R_1 = -CH_2OCH_3$, $R_2 = -H$) et de l'imazapyr ($R_1 = R_2 = -H$).

Comme les autres membres de la famille des imidazolinones, ces herbicides détruisent les mauvaises herbes par inhibition de l'acétohydroxyacide synthase, une enzyme essentielle à la formation de plusieurs acides aminés (valine, leucine et isoleucine) [6].

Ce travail décrit le comportement hydrolytique et photolytique dans l'eau ultra pure de ces deux pesticides.

Hydrolyse

L'analyse par chromatographie liquide (LC-UV) de solutions aqueuses d'imazamox (pH 4,3) et d'imazapyr (pH 4,4) à 10 mg.L^{-1} , au cours du temps, n'a pas permis de détecter de phénomène d'hydrolyse.

Les travaux de Mangels [7] sur l'imazapyr ont déjà montré qu'à pH 5 et 7, l'hydrolyse n'est pas détectable alors qu'à pH 9, le temps de demi-vie est de 325 jours. Ces résultats indiquent qu'en dehors de l'action des microorganismes, seule la photolyse est responsable de la dégradation des deux pesticides.

Photolyse

Caractéristiques spectrales des composés

La couche d'ozone de la haute atmosphère absorbe les rayons UV de courtes longueurs d'onde (UV-C, $\lambda < 290 \text{ nm}$). L'énergie solaire est ainsi très faible, en dessous de 290 nm. Les spectres UV de l'imazamox et de l'imazapyr à 10 mg.L^{-1} (figure 2) dans l'eau ultra pure montrent une absorption non négligeable au-dessus de 290 nm. Ces molécules sont donc susceptibles d'absorber le rayonnement solaire et de se dégrader directement, justifiant ainsi une étude photolytique.

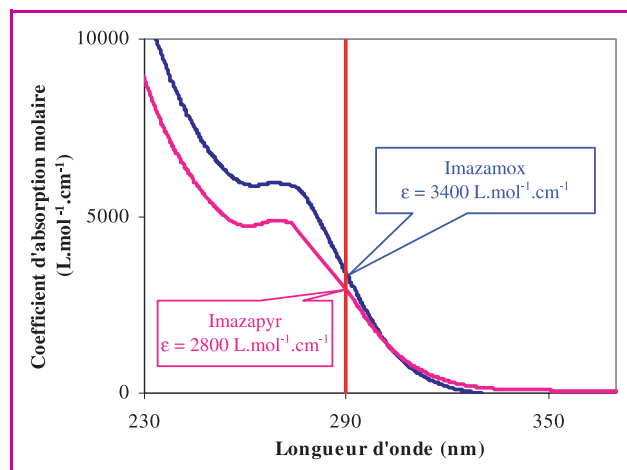


Figure 2 - Spectres UV de l'imazamox et de l'imazapyr (10 mg.L^{-1}) dans l'eau.

Description du photoréacteur à immersion

Les réactions de dégradation par photolyse ont été réalisées dans un réacteur à immersion. Un puits central à double paroi en pyrex est réservé à une lampe plongeante à vapeur de mercure haute pression (HPK 125 W Philips) dont le spectre est composé d'un fond continu auquel se superpose un spectre de raies. Le spectre de la lampe présente un maximum à 365,5 nm.

Les parois du puits en pyrex agissent comme un filtre éliminant le rayonnement UV-C pour se rapprocher des conditions naturelles. De plus, l'eau utilisée pour le refroidissement bloque le rayonnement IR ($\lambda > 780 \text{ nm}$). Le réacteur reste ouvert afin que la solution soit continuellement en contact avec l'air lors de l'irradiation.

Cinétique de dégradation

Les cinétiques de dégradation des composés (10 mg.L^{-1}) sont représentées sur la figure 3. Ces courbes montrent une disparition complète de l'imazapyr après seulement 6 h alors qu'il reste encore de l'imazamox en solution après 10 h de dégradation. La disparition de l'imazamox et de l'imazapyr se fait suivant une cinétique apparente du premier ordre et les temps de demi-vie sont respectivement de $78 \pm 4 \text{ min}$ et de $40 \pm 2 \text{ min}$.

Ces données montrent que l'imazamox est plus stable à la dégradation que l'imazapyr. La seule différence structurale entre les deux composés réside dans la substitution du noyau pyridinique de l'imazapyr par le groupement $-CH_2OCH_3$ qui jouerait donc un rôle stabilisateur. Toutefois, Curran *et al.* [8] ont montré que plus le noyau pyridinique est substitué, plus

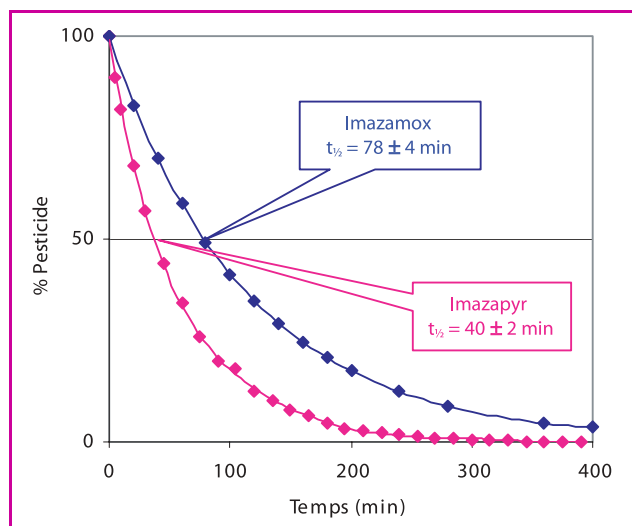


Figure 3 - Cinétiques de dégradation de l'imazamox et de l'imazapyr (10 mg.L⁻¹) dans l'eau.

le composé se photodégrade rapidement : l'imazaquin ($R_1 = R_2 = -CH=CH-CH=CH-$) et l'imazéthapyr ($R_1 = -C_2H_5$, $R_2 = -H$) se dégradent beaucoup plus rapidement que l'imazapyr.

Caractérisation des photoproduits et mécanismes de dégradation

Au cours de la dégradation photochimique des pesticides, plusieurs produits ont été détectés par LC-UV. La caractérisation des produits de dégradation a été réalisée, après une étape de pré-concentration sur phase solide (SPE), par chromatographie liquide couplée à un spectromètre de masse (LC-MS), par spectrométrie de masse haute résolution (HRMS) et par comparaison avec des standards commerciaux ou synthétisés au laboratoire.

Après l'identification des différents photoproduits, un schéma général de la dégradation photochimique de chaque composé dans l'eau peut être proposé (figure 4). Il comporte plusieurs voies de dégradation.

La première étape correspond à l'ouverture du noyau imidazolinone de la molécule mère (**P1**) et à la décarbonylation de ce cycle (perte du lactame $-C=O$), ce qui conduit au photoproduit **P2**. Deux voies de dégradation sont alors envisageables.

Le photoproduit **P2** perd son groupe amino pour former le composé **P3**. Bien qu'aucun intermédiaire n'ait pu être confirmé, on peut supposer que ce dernier conduit après plusieurs oxydations successives au produit **P8**.

La première étape de l'autre voie correspond à l'hydratation de la fonction alcène de **P2** formant ainsi le produit **P4**. Cette étape est suivie soit d'une décarboxylation conduisant au produit **P5**, soit d'une coupure de la liaison N-C conduisant au produit **P6**.

Le composé **P6** peut ensuite se dégrader en trois produits : **P7**, **P8** et **P9**. En effet, la réaction du groupement amidino (nucléophile) sur la fonction carboxylique (électrophile) du composé **P6** en milieu aqueux permet la formation d'un deuxième cycle à cinq chaînons. Il s'ensuit une hydrolyse de la

fonction imine (très fragile en présence d'eau) et une perte de NH_3 pour donner le produit **P7**. Mangels [7] a toutefois pu isoler un photoproduit de l'imazaquin comportant la fonction imine. En effet, dans le cas de l'imazaquin, le cycle benzénique accolé au noyau pyridinique joue un rôle stabilisateur pour la fonction imine, ce qui permet d'observer le produit de dégradation. Par hydrolyse, **P7** conduit facilement à **P9** [9]. Toutefois le composé **P7** n'a pu être détecté dans le cas de l'imazamox. **P9** peut être obtenu de deux façons différentes : soit par oxydation du groupement amidino pour former **P8** qui est oxydé facilement à son tour pour donner le composé **P9**, soit par hydrolyse directe du composé **P6** en **P9**. Aucun autre composé n'a pu être identifié comme étant un produit de dégradation de **P9**. Les produits **P9** de l'imazamox ou de l'imazapyr ne sont donc pas sensibles à une éventuelle photolyse directe.

On peut remarquer que la substitution du noyau pyridinique n'entre pas en jeu lors de la dégradation photochimique. On peut faire la même observation pour les autres composés de la famille des imidazolinones. En effet, comme l'ont déjà montré Mangels [7] et Mallipudi *et al.* [10], le substituant qui différencie les imidazolinones reste greffé au noyau pyridinique tout au long de la dégradation photochimique.

Concernant les mécanismes de transformation, il y a probablement imbrication des processus photolytiques (mécanismes plutôt concertés) et des processus radicalaires (mécanismes par étapes successives avec des intermédiaires radicalaires). Sous cet angle, sans preuves supplémentaires, le passage de **P1** à **P2** puis **P3** devrait être photolytique, de même que celui de **P2** à **P4** puis **P5**, alors que les dégradations de **P4** en **P6**, puis de **P6** en **P7**, **P8** et **P9**, pourraient plutôt être considérées comme radicalaires. Toutefois, la différence entre processus photolytique et radicalaire est loin d'être évidente.

Cinétique d'apparition et de disparition des photoproduits

Parmi tous les photoproduits identifiés, seule la cinétique de quelques-uns peut être suivie par LC-UV. En effet, les temps de rétention de certains composés ne sont pas significativement différents et, après quelques minutes d'irradiation, lorsque leur concentration augmente, ceux-ci sont

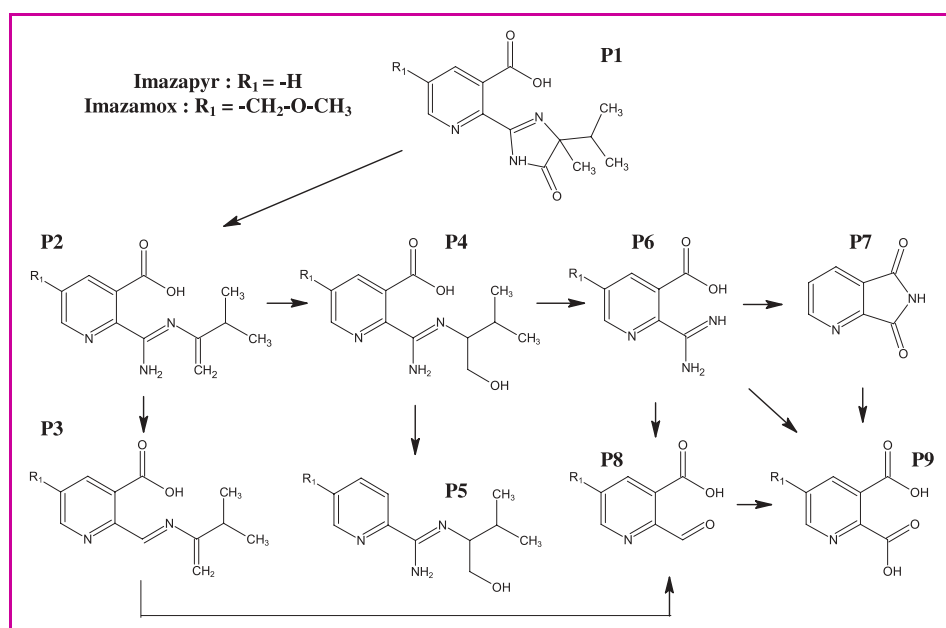


Figure 4 - Proposition de schéma de dégradation.

co-élués. Quant à d'autres, leur cinétique d'apparition ne peut être suivie du fait de leur trop faible concentration.

On peut dégager toutefois une généralité. Le suivi des cinétiques d'apparition et de disparition des photoproduits par LC-UV montre que ceux-ci, bien qu'apparaissant relativement rapidement (quelques minutes), sont plus stables en milieu aqueux et sous irradiation UV que les molécules mères.

Seules les concentrations des produits **P9**, l'acide 2,3-pyridinedicarboxylique pour l'imazapyr et l'acide 5-méthoxy-méthyl-2,3-pyridinedicarboxylique pour l'imazamox, continuent à augmenter lorsque l'irradiation de la solution est arrêtée. Cette observation laisse penser que les composés **P9** sont probablement les derniers produits résultant de la dégradation photochimique de l'imazapyr et de l'imazamox. Or d'après leur spectre UV, les composés **P9** n'absorbent pas au-dessus de 290 nm. Ils ne sont donc pas sensibles à une éventuelle photolyse directe. Pour s'en assurer, une solution d'un échantillon commercial d'acide quinolinique a été soumise à un rayonnement UV pendant 60 h. Le suivi cinétique par LC-UV confirme que ce composé ne se dégrade pas photochimiquement dans ces conditions.

Ce travail confirme que l'analyse de l'impact environnemental d'un pesticide doit impliquer non seulement le dosage du pesticide lui-même, mais également de ses produits de dégradation.

Références

- [1] *Pesticide Fact Sheet Imazamox*, U.S. EPA Office of Pesticides and Toxic Substances, **1997**.
- [2] *Pesticide Fact Sheet Imazapyr*, U.S. EPA Office of Pesticides and Toxic Substances, **1985**.
- [3] Tomlin C., *The Pesticide Manual*, Crop Protection Publications, Cambridge, 12th ed., **2000**.
- [4] Safarpour H., Asiaie R., Katz S., Quantitative analysis of imazamox herbicide in environmental water samples by capillary electrophoresis electrospray ionization mass spectrometry, *J. Chromatogr. A*, **2004**, *1036*, p. 217.
- [5] Shaner D.L., Imidazolinone herbicides, *Pestic. Outlook*, **1991**, *2(4)*, p. 21.
- [6] Shaner D.L., Anderson P.C., Stidham M.A., Imidazolinone: potent inhibitors of acetohydroxyacid synthase, *Plant Physiol.*, **1984**, *76*, p. 545.
- [7] Mangels G., *The Imidazolinone Herbicides*, N. Shaner, S. O'Connor (eds), CRC Press, Boca Raton, FL, **1991**, p. 183.
- [8] Curran W.S., Loux M.M., Liebl R.A., Simmons F.W., Photolysis of imidazolinone herbicides in aqueous solution and on soil, *Weed Sci.*, **1992**, *40*, p. 143.
- [9] Blanco M.M., Levin G.J., Schapira C.B., Perillo I.A., Improved synthesis of N-substituted 2,3-pyridine-dicarboximide with microwave irradiation, *Heterocycles*, **2002**, *57*, p. 1881.
- [10] Mallipudi N.M., Stout S.J., DaCunha A.R., Lee A., Photolysis of imazapyr (AC 243997) herbicide in aqueous media, *J. Agric. Food Chem.*, **1991**, *39*, p. 412.



E. Quivet

Étienne Quivet¹ est attaché temporaire d'enseignement et de recherche (ATER), **René Faure**² (auteur correspondant) est professeur et **Joseph Georges**³ est directeur de recherches CNRS au Laboratoire des sciences analytiques de l'Université Claude Bernard Lyon 1*.



R. Faure



J. Georges

Jean-Olivier Pâisse

est responsable du service LC-UV-MS au Service central d'analyse**.

* Laboratoire des sciences analytiques

(UMR 5180), Université Claude Bernard Lyon 1, Bât. Raulin, 69622 Villeurbanne Cedex.

¹ Tél. : 04 72 44 62 02. Fax : 04 72 44 62 02.

Courriel : quivet@univ-lyon1.fr

² Tél. : 04 72 43 11 53. Fax : 04 72 44 62 02.

Courriel : faure@univ-lyon1.fr

³ Tél. : 04 72 43 26 27. Fax : 04 72 43 10 78.

Courriel : j.georges@cpe.fr

** Service Central d'Analyse (USR 59), Échangeur de Solaize, BP 22, 69390 Vernaison Cedex.

Tél. : 04 78 02 22 24. Fax : 04 78 02 71 87.

Courriel : o.paisse@sca.cnrs.fr

Synthèse et étude d'hydrogels thermosensibles obtenus par modification chimique contrôlée du chitosane

Caroline Creuzet, Rachel Auzély-Velty et Marguerite Rinaudo

Résumé

Ces travaux décrivent la synthèse d'hydrogels thermosensibles par modification chimique contrôlée du chitosane en greffant des chaînes de poly(oxyde de propylène-co-oxyde d'éthylène) (POEP). Ce copolymère possède une température critique inférieure de démixtion, ou LCST (« lower critical solution temperature »), de 32 °C en solution aqueuse acide. Le chitosane ainsi modifié donne des systèmes solubles en milieu aqueux (pH < 6) et à une température inférieure à la LCST du POEP. Les interactions hydrophobes se manifestent en augmentant la température, avec pour conséquence la formation d'un réseau tridimensionnel thermosensible. Le comportement original des polysaccharides modifiés est bien mis en évidence grâce à des études physico-chimiques.

Mots clés

Chitosane, hydrogels thermosensibles, poly(oxyde de propylène-co-oxyde d'éthylène) (POEP), biomatériaux.

Abstract

Synthesis and study of thermosensitive hydrogels obtained by controlled chemical modification of chitosan

In this study, we report the synthesis of a thermosensitive hydrogel obtained by the controlled chemical modification of chitosan based on the grafting of chains of poly(propylene oxide-co-ethylene oxide) (POEP), which has a lower critical solution temperature (LCST) of 32°C in aqueous acidic condition. These systems are soluble in aqueous solution (pH<6) and below the LCST, and develop hydrophobic interactions when the temperature increases leading to the formation of a tridimensional network. We present a part of the physical-chemistry studies which highlights this behaviour.

Keywords

Chitosan, thermosensitive hydrogels, poly(propylene oxide-co-ethylene oxide) (POEP), biomaterials.

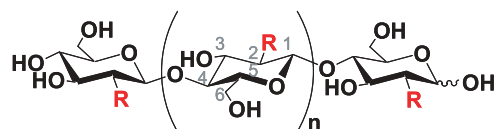
Systèmes injectables stimulables

Les polymères stimulables sont des macromolécules capables de répondre à un ou plusieurs types de sollicitations extérieures telles que des variations de température, de pH, de force ionique, et/ou de champs électrique ou magnétique. Depuis une quinzaine d'années, ces polymères, et en particulier les composés thermosensibles, suscitent un intérêt croissant en raison de leurs applications dans de nombreux domaines. Dans les domaines pharmaceutique et biomédical, les propriétés thermogélifiantes de tels polymères peuvent en effet être avantageusement mises à profit pour le développement de systèmes injectables [1-2]. L'avantage de ces systèmes, qui ont la particularité d'être à l'état liquide à température ambiante et de passer à l'état de gel une fois injectés dans le corps humain ($T \approx 37\text{ }^{\circ}\text{C}$), est de réduire de façon importante les interventions chirurgicales (et par conséquent les risques). Leur utilisation pour la préparation de matrices tridimensionnelles permettant le développement de cellules et ainsi la reconstruction de l'os, du cartilage ou des tissus malades en ingénierie tissulaire [3-5] fait actuellement l'objet de nombreux travaux [6-7]. Il est dans ce cas évidemment nécessaire de travailler avec des matériaux biocompatibles et biodégradables, voire biologiquement actifs, pour permettre aux cellules de se développer favorablement sur de tels échafaudages.

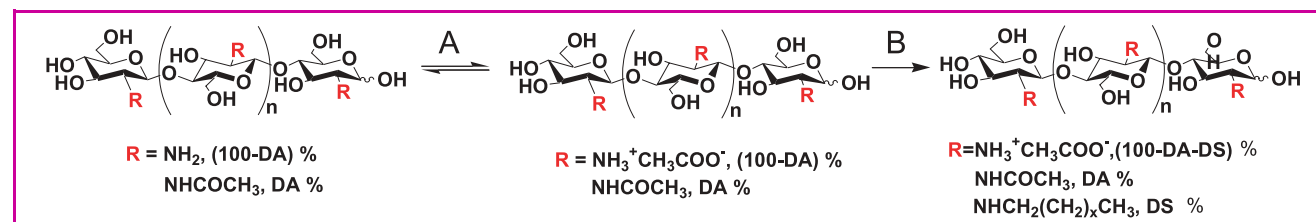
Ces polymères présentent également un grand intérêt pour le développement de systèmes à libération prolongée de médicaments [1]. Des substances biologiquement actives fragiles telles que les protéines peuvent par cette stratégie être encapsulées *in situ* dans des conditions douces ; les protéines sont solubilisées en milieu aqueux avec le polymère à température ambiante. La gélification du mélange qui se produit après injection dans le corps permet la libération progressive de ces substances actives.

Le chitosane [8]

La chitine est le polysaccharide naturel le plus abondant après la cellulose. Il est extrait de la carapace de crustacés tels que le crabe, les crevettes ou le homard. Ce polymère constitué d'unités *N*-acétylglucosamine reliées par des liaisons β -(1 \rightarrow 4) est insoluble dans la plupart des solvants, comme la cellulose. En revanche, sa désacétylation partielle en milieu basique permet d'obtenir le chitosane qui, lui, est soluble en milieu aqueux acide grâce à la protonation de ses fonctions amines :



$R = \text{NH}_2, (100\text{-DA})\%$
 $\text{NHCOCH}_3, \text{DA}\%$



$R = \text{NH}_2, (100\text{-DA})\%$
 $\text{NHCOCH}_3, \text{DA}\%$

$R = \text{NH}_3^+\text{CH}_3\text{COO}^-, (100\text{-DA})\%$
 $\text{NHCOCH}_3, \text{DA}\%$

$R = \text{NH}_3^+\text{CH}_3\text{COO}^-, (100\text{-DA-DS})\%$
 $\text{NHCOCH}_3, \text{DA}\%$
 $\text{NHCH}_2(\text{CH}_2)_x\text{CH}_3, \text{DS}\%$

Figure 1.

A : solubilisation du chitosane dans CH_3COOH 0,3 M.
 B : amination réductrice $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_x\text{CHO}$ ($x = 6,10$), NaCNBH_3 , $\text{EtOH}/\text{CH}_3\text{COOH}$ 0,3 M.

Qu'est-ce qu'un hydrogel ?

C'est un réseau tridimensionnel de macromolécules gonflé par un solvant aqueux. On distingue deux types de gel : les gels chimiques ou irréversibles et les gels physiques ou réversibles. La différence entre les deux systèmes réside dans la nature des liaisons constituant les nœuds du réseau ; dans le premier cas, ce sont des liaisons covalentes, et dans le second, des liaisons secondaires (hydrogène, van der Waals, ioniques, hydrophobes...). Dans le cas des gels physiques de polysaccharides, les liaisons s'établissent souvent de manière coopérative et contrôlent ainsi la stabilité du réseau.

Comme on peut le voir, le chitosane est un copolymère linéaire à arrangement aléatoire d'unités D-glucosamine et d'unités *N*-acétyl-D-glucosamine reliées par des liaisons β -(1 \rightarrow 4) qui confèrent au chitosane de bonnes caractéristiques filmogènes. Ce dérivé de la chitine est caractérisé par la fraction de groupements *N*-acétamide résiduels appelée degré d'acétylation (DA).

Le chitosane trouve de nombreuses applications dans des domaines très variés, liées en partie à son caractère polycationique : il est notamment utilisé comme substance antifongique, complexant d'ions métalliques, épaississant... Ses propriétés de biodégradabilité, biocompatibilité et bioadhésivité en font également un bon candidat pour des applications cosmétiques et médicales. Il a été montré que le chitosane avait de bonnes propriétés d'adhésion sur la peau et pouvait donc être utilisé en cosmétique comme patch pour délivrer différentes substances ou encore comme agent hydratant. Ce polysaccharide est aussi utilisé comme produit diététique, car la chitine fixe les lipides, ce qui permet de les éliminer plus facilement. Il présente enfin des potentialités intéressantes dans la vectorisation de médicaments, ou en tant qu'outil chirurgical comme pansement lors d'opérations par exemple.

Modification chimique du chitosane

Alkylation

Comme évoqué ci-dessus, le chitosane possède une fonction amine en position C-2, ce qui permet d'effectuer des réactions régiosélectives sur ce polymère afin de moduler ses propriétés physiques. Des systèmes associatifs à base de dérivés alkylés du chitosane ont ainsi été développés au sein de notre équipe [9]. Ces polymères amphiphiles greffés sont connus pour avoir d'intéressantes propriétés en milieu aqueux liées à la formation d'interactions hydrophobes interchaînes. Ces dernières causent une forte augmentation de viscosité qui dépend de plusieurs paramètres comme la concentration en sel et en polymère, le degré de substitution (DS) (fraction d'unités de répétition alkylées). Les dérivés alkylés du chitosane ont été obtenus par une réaction d'amination réductrice (figure 1) entre le chitosane et la chaîne alkyle aldéhydique.

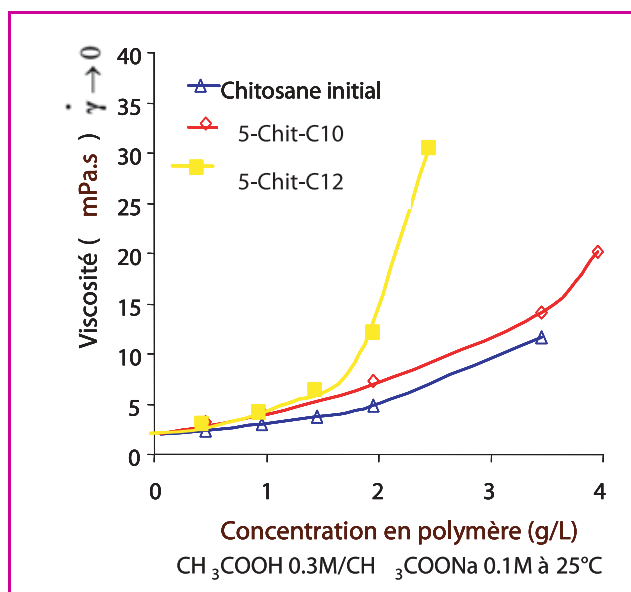


Figure 2 - Influence des chaînes alkyles sur la viscosité en fonction de la concentration en polymère.

La figure 2 montre l'effet de la présence des chaînes alkyle à 10 et 12 carbones sur la viscosité de solutions de polymère à différentes concentrations. Le degré de substitution est dans les deux cas de 5 % ; les références sont 5-C10 et 5-C12. L'augmentation de la viscosité avec la concentration pour les dérivés alkylés résulte de la formation de jonctions labiles interchaînes de nature hydrophobe (figure 3). L'importance de cette augmentation dépend de la longueur de la chaîne greffée comme le montre la figure 2 : à une concentration donnée, la viscosité est d'autant plus élevée que la chaîne est longue. Le dérivé comportant des chaînes en C12 présente notamment un comportement de type gel à partir d'une concentration de 4 g/L [7]. On peut par ailleurs jouer sur le DS afin de moduler les interactions hydrophobes et par conséquent les propriétés physico-chimiques de la solution de polymère.

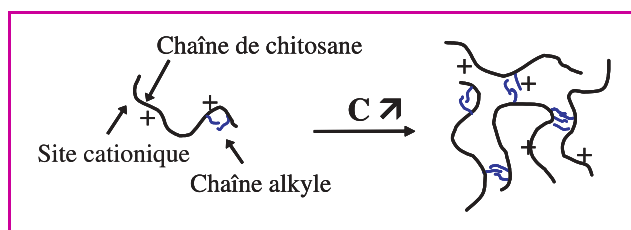


Figure 3 - Comportement du dérivé alkylé du chitosane en solution.

Cependant, ces systèmes étant peu influencés par des variations de température, il semble difficile d'envisager l'obtention de système à thermosensibilité prononcée. Afin de contrôler le processus d'agrégation des greffons avec la température, nous avons mis en place une stratégie qui a consisté à remplacer les chaînes alkyle greffées par des chaînes de polymères thermosensibles.

Chitosane thermoassociatif

L'une des stratégies généralement utilisées pour développer des matériaux thermosensibles repose sur l'utilisation de polymères possédant une température critique inférieure de démixtion. Ces polymères dits à LCST (« lower critical solution temperature ») conduisent à une séparation

de phase lorsque la température devient supérieure à la LCST (figure 4). En effet, ces systèmes voient leur hydrophobie augmenter avec la température [10]. Comme exemples, on peut citer le poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAM) [11-12] et les polyéthers triblocs de poly(oxyde d'éthylène) (POE) et de poly(oxyde de propylène) (POP), commercialisés sous le nom de Pluronic® (BASF) ou Poloxamers® (ICI). Les triblocs POE-POP-POE ont la propriété de former des gels à haute température ; or pour cela, ils nécessitent d'être à des concentrations en solution très élevées (de 200 à 300 g/L), ce qui ne constitue pas des conditions optimales pour la biocompatibilité. L'une des stratégies possibles pour pallier ce problème repose sur le greffage à un faible taux de ces polymères sur le chitosane. Cette approche présente plusieurs avantages ; un comportement thermogélifiant peut être observé en milieu aqueux avec de faibles concentrations en polymère (10 g/L), combinant par ailleurs les propriétés de biocompatibilité, biodégradabilité et mucoadhésivité du chitosane.

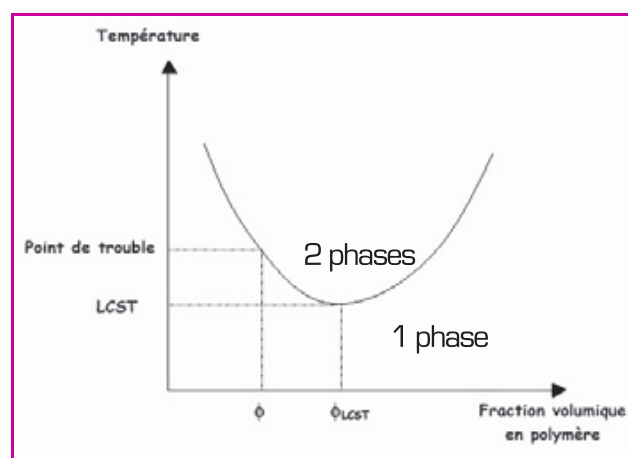
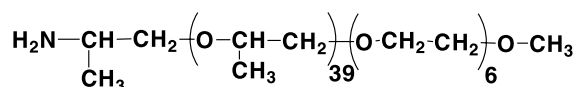


Figure 4 - Diagramme de phase d'un polymère à LCST (« low critical solution temperature »).

Dans notre étude, nous avons choisi d'utiliser comme greffons thermosensibles un copolymère à arrangement aléatoire d'unités d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène de la famille des pluronics : le POEP, appelé commercialement Jeffamine® (Texaco) ($M_n = 2\,500$ g/mol) :



La synthèse du chitosane-POEP repose sur la fonctionnalisation du POEP par un sucre réducteur dans une première étape, suivie dans une seconde étape du couplage du POEP modifié avec le chitosane par une réaction d'amination réductrice. La première étape s'appuie sur une réaction de couplage de type peptidique entre le POEP et l'acide galacturonique protégé, suivie de la déprotection en milieu acide des hydroxyles du sucre (figure 5a). Le carbone C-1 du sucre, de par son caractère hémiacétalique, peut réagir avec la fonction amine du chitosane pour conduire dans une deuxième étape à la formation d'une base de Schiff qui est réduite en milieu aqueux homogène (figure 5b). L'analyse par RMN du proton permet de déterminer le DS du chitosane-POEP, soit la fraction d'unités sucre greffées par le POEP. Dans notre cas, nous obtenons un DS d'environ 3 %.

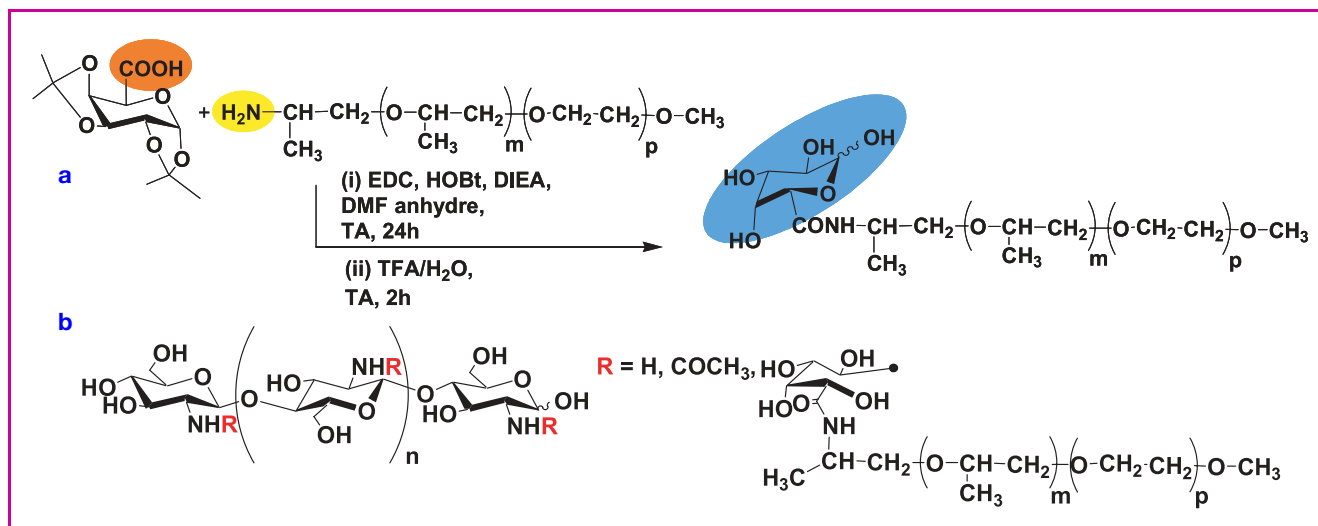


Figure 5 - a) Introduction d'un sucre réducteur sur le POEP : synthèse du dérivé POEP-galacturonamide (Rdt 76 %) ; b) Chitosane-POEP obtenu par une réaction d'amination réductrice (Rdt 62 %).

Étude des fluides viscoélastiques

Un fluide viscoélastique est un matériau dont le comportement s'apparente à la fois à ceux du solide élastique parfait et du liquide visqueux. Ses propriétés viscoélastiques peuvent être décrites par deux grandeurs :

- le module de conservation G' qui caractérise la partie d'énergie accumulée dans le matériau sous forme élastique (module élastique),
- le module de perte G'' qui caractérise l'énergie dissipée dans le matériau par frottements internes (module visqueux).

Au cours des manipulations de rhéologie en étude dynamique, on impose une contrainte variant de manière sinusoïdale au cours du temps afin d'étudier la déformation sinusoïdale déphasée qui en résulte. On en déduit un module de rigidité complexe, G^* , qui est fonction de plusieurs paramètres :

$G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega)$, avec ω : pulsation (rad/s) ou fréquence (Hz). Pour un solide élastique parfait, la contrainte imposée et la réponse de l'échantillon sont en phase ($G' = G$ et $G'' = 0$).

Pour un liquide visqueux newtonien, la contrainte imposée et la réponse de l'échantillon sont en opposition de phase ($G' = 0$ et $G'' = G$).

Les mesures de G' et G'' sont effectuées par un balayage en oscillation de fréquence entre 0,05 et 10 Hz. Elles sont faites avec une déformation et un couple de déformation fixés de façon à être dans le régime linéaire. Dans ce domaine, la déformation de l'échantillon varie linéairement avec la contrainte imposée.

Études rhéologiques

Le comportement thermoassociatif est mis en évidence par des études physico-chimiques des systèmes. Quelques données expérimentales relatives à des études rhéologiques sur des solutions à une concentration de 10g/L dans le solvant CH_3COOH 0,3 M/ CH_3COONa 0,1 M sont présentées pour illustrer leur comportement avec la température.

Des mesures en régime dynamique ont été effectuées en fonction de la température et de la fréquence d'oscillation (voir encadré) avec un rhéomètre AR 1000 (TA Instruments) ayant un système cône-plan (cône de diamètre 6 cm et d'angle 1° ou de diamètre 4 cm et d'angle 4°). La figure 6 montre l'évolution des modules élastiques G' et visqueux G'' en fonction de la température pour le chitosane natif, un dérivé du chitosane porteur de chaînes alkyle en C10 (5-C10), et le chitosane-POEP. On peut tout d'abord remarquer que le gref-

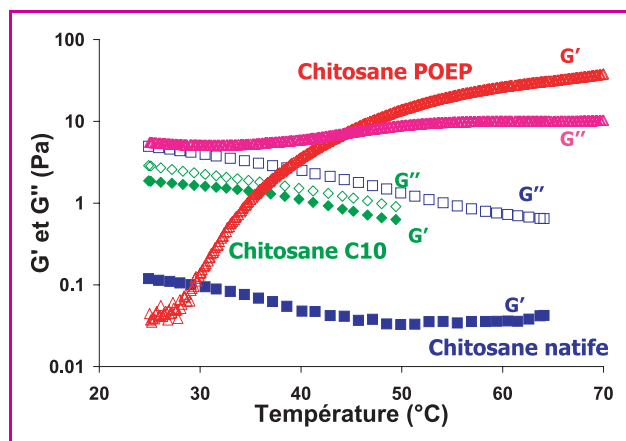


Figure 6 - Comparaison des comportements en dynamique des différents produits G' et G'' en fonction de la température dans CH_3COOH 0,3 M/ CH_3COONa 0,1 M.

▲▲ chitosane-POEP, ◆◆ chitosane 5-C10, ■■ chitosane natif.

page des chaînes alkyle en C10 conduit à une augmentation des valeurs des modules, traduisant la formation de jonctions labiles interchaînes de nature hydrophobe. Le dérivé porteur de chaînes en C10 a par ailleurs un comportement à prédominance visqueuse sur toute la gamme de températures explorée, puisque le module G'' est supérieur au module élastique G' . Ces modules montrent une assez faible dépendance avec la température. En ce qui concerne le chitosane-POEP, les modules augmentent clairement en fonction de la température. A basse température, le dérivé présente un comportement de solution visqueuse ($G' < G''$), mais au-dessus de 45 °C, il adopte un comportement de type gel ($G' > G''$) dans une large gamme de fréquences. Le phénomène de thermoassociation est donc bien mis en évidence.

Influence du sel

L'influence de la force ionique du milieu sur le phénomène de thermoassociation a par ailleurs été évaluée. Les courbes de la figure 7 représentent les variations des modules G' et G'' en fonction de la température pour des solutions de chitosane-POEP contenant différentes concentrations en sel (CH_3COONa). Il apparaît que la concentration optimale en sel

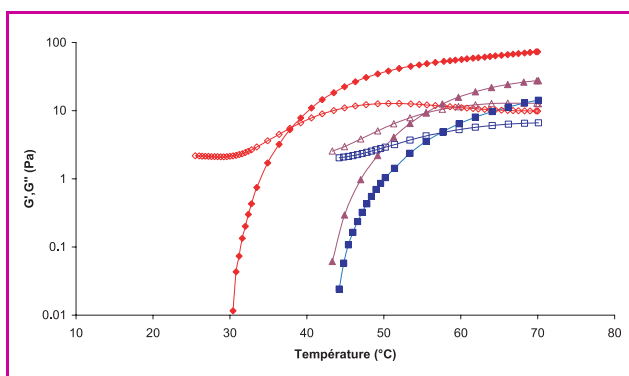


Figure 7 - Évolution des modules G' (symboles pleins) et G'' (symboles vides) en fonction de la température dans CH_3COOH 0,3 M contenant CH_3COONa .
 ◆ 0,1 M, ▲ 0,05 M, ■ 0,025 M.

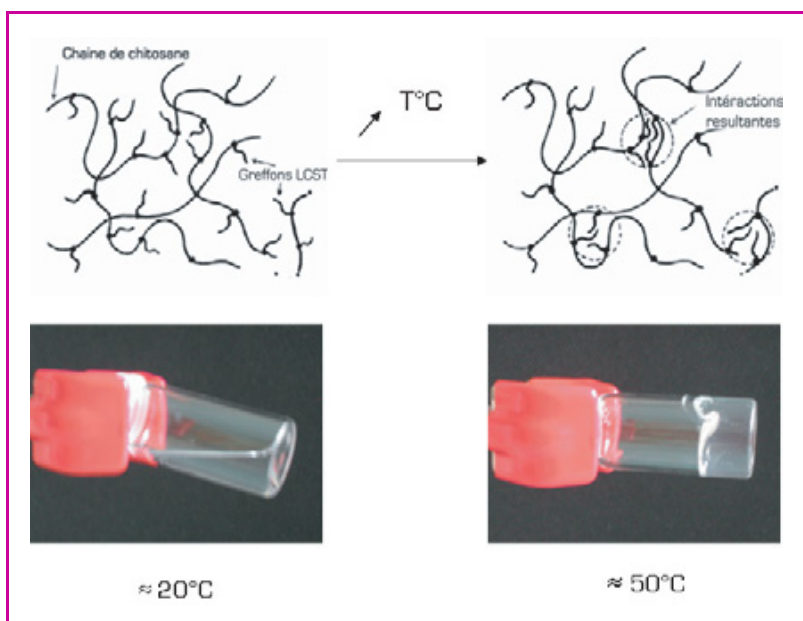


Figure 8 - Illustration du phénomène d'association induit par la température.

est de 0,1 M. On observe qu'en dessous de cette concentration, les valeurs des modules G' et G'' sont plus faibles et que la température correspondant au point de croisement des deux courbes ($G' = G''$), assimilable en première hypothèse à la transition sol-gel, est plus élevée. La courbe à 0,2 M n'a pas été représentée ici, mais elle a une allure similaire à celles obtenues à des concentrations en sel inférieures ou égales à 0,05 M. En effet, les répulsions électrostatiques jouent un rôle important en s'opposant aux interactions attractives hydrophobes. La suppression de ces répulsions par une augmentation importante de la force ionique favorise l'agrégation des chaînes polymères, entraînant une diminution de l'élasticité globale du système. En fait, les propriétés de ces gels résultent d'un équilibre entre les répulsions électrostatiques et les attractions hydrophobes.

Conclusions et perspectives

Cette première étude a permis la mise au point de la synthèse de systèmes thermoassociatifs dérivés du chitosane ainsi que leur étude physico-chimique visant à mettre en évidence le phénomène de thermoassociation. La figure 8

illustre le phénomène d'association induit par le chauffage, qui conduit à un gel.

Les études physico-chimiques seront dans la suite complétées et approfondies par l'utilisation d'autres techniques telles que la calorimétrie différentielle (DSC), la spectroscopie RMN ^{13}C , l'étude de propriétés interfaciales...

Comme évoqué en introduction, ces systèmes thermo-sensibles ont un avenir prometteur en tant que systèmes injectables. Les méthodes présentées dans cette étude pourraient être appliquées à d'autres polysaccharides linéaires. Des systèmes analogues ont été proposés pour l'utilisation en tant que matrice en ingénierie tissulaire [12] pour, par exemple, la culture et le développement de cellules.

Références

- [1] Zhang M., Bhattarai N., Ramay H.S., Gunn J., Matsen F.A., PEG-grafted chitosan as an injectable thermosensitive hydrogel for sustained protein release, *J. Controlled Release*, **2005**, *103*, p. 609.
- [2] Zhang M., Bhattarai N., Matsen F.A., PEG-grafted chitosan as an injectable thermoreversible hydrogel, *Macromol. Biosci.*, **2005**, *5*, p. 107.
- [3] Drury J.L., Mooney D.J., Hydrogels for tissue engineering: scaffold design variables and applications, *Biomaterials*, **2003**, *24*, p. 4337.
- [4] Gutowska A., Jeong B., Jasionowski M., Injectable gels for tissue engineering, *The Anatomical Record*, **2001**, *263*, p. 342.
- [5] Stile R.A., Healy K.E., Thermo-responsive peptide-modified hydrogels for tissue regeneration, *Biomacromolecules*, **2001**, *2*, p. 185.
- [6] Cohn D., Sosnik A., Garty S., Smart hydrogels for in situ generated implants, *Biomacromolecules*, **2005**, *6*, p. 1168.
- [7] Healy K.E., Stile R.A., Burghardt W.R., Synthesis and characterization of injectable poly(*N*-isopropylacrylamide)-Based hydrogels that support tissue formation in vitro, *Macromolecules*, **1999**, *32*, p. 7370.
- [8] Domard A., Domard M., *Polymeric Biomaterials*, 2nd ed., S. Dimitriu (ed), Marcel Dekker, New York, **2002**, p. 187.
- [9] Rinaudo M., Auzély-Velty R., Vallin C., Mullagaliev I., Specific interactions in modified chitosan system, *Biomacromolecules*, **2005**, *6*, p. 2396.
- [10] Herve M., *Polymères greffés thermoassociatifs : de l'organisation en solution aux propriétés macroscopiques*, thèse de doctorat, Université de Paris 6, **2002**.
- [11] Kim S., Healy K.E., Synthesis and characterization of injectable poly(*N*-isopropylacrylamide-co-acrylic acid) hydrogels with proteolytically degradable cross-links, *Biomacromolecules*, **2003**, *4*, p. 1214.
- [12] Schmaljohann D., Oswald J., Jorgensen B., Nitschke M., Beyerlein D., Werner C., Thermo-responsive PNIPAAm-g-PEG films for controlled cell detachment, *Biomacromolecules*, **2003**, *4*, p.1733.



C. Creuzet

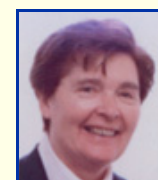
Caroline Creuzet

est doctorante en chimie et physico-chimie des polymères au Centre de recherches sur les macromolécules végétales (CERMAV) à Grenoble*.



R. Auzély-Velty

Rachel Auzély-Velty est professeur (chimie et physico-chimie des polysaccharides) et Marguerite Rinaudo est professeur émérite (physico-chimie des polysaccharides) à l'Université Joseph Fourier de Grenoble*.



M. Rinaudo

* Centre de recherches sur les macromolécules végétales (CERMAV), 601 rue de la Chimie, BP 53, 38041 Grenoble Cedex 9.
 Courriels : caroline.creuzet@cermav.cnrs.fr
 Rachel.azuly@cermav.cnrs.fr
 marguerite.rinaudo@cermav.cnrs.fr

Étude expérimentale et théorique d'une pompe à chaleur, bilan énergétique et bilan entropique

Carole Coufort, Vaitea Pambrun, Jean-Noël Foussard et Stéphane Mathé

Résumé Cet article présente une application des deux premiers principes de la thermodynamique à un système ouvert en régime stationnaire. Les bilans énergétiques et entropiques sont établis au compresseur, au condenseur, à la vanne de détente et à l'évaporateur d'une pompe à chaleur de type air-eau dont le cycle de fonctionnement est représenté sur un diagramme enthalpique. Les résultats obtenus à partir des relevés de la température et de la pression du fluide frigorigène en chaque point du cycle pour dix conditions de fonctionnement permettent de mettre en évidence l'influence des divers paramètres sur le coefficient de performance de l'installation.

Mots-clés **Pompe à chaleur, coefficient de performance, diagramme enthalpique, bilan énergétique, production d'entropie, irréversibilité des transformations.**

Abstract **Experimental and theoretical study of a heat pump, energetic and entropic balances**
This paper deals with an application of both first and second laws of thermodynamics to a steady-state open system. The energy and entropy balances are calculated for the compressor, the condenser, the depressurized valve and the evaporator of a heat pump. Heat sources of this apparatus are air and water. The thermodynamic cycle of the engine is represented on an enthalpic diagram. From the measurements of temperature and pressure of the refrigerant fluid all cycle long and for ten different operating conditions, several parameters have been identified to affect the coefficient of performance of the process.

Keywords **Heat pump, coefficient of performance, enthalpic diagram, energy balance, entropy production, non-reversibility.**

Cet article illustre une application du premier et du deuxième principe de la thermodynamique aux systèmes ouverts en régime stationnaire. Les bilans énergétiques et entropiques sont utilisés pour analyser le fonctionnement d'une pompe à chaleur air/eau à compression mécanique. Cette étude théorique et expérimentale est proposée aux étudiants de 1^{ère} année (bac + 1) de l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse. La manipulation illustre une partie du cours sur la thermodynamique des systèmes physico-chimiques. Ses objectifs sont de comprendre le principe du cycle thermodynamique qui permet le passage de la chaleur d'une source froide vers une source chaude, d'analyser ce cycle au moyen des diagrammes thermodynamiques, de familiariser les étudiants avec l'application du bilan d'énergie des systèmes en régime stationnaire et de mettre en évidence les sources d'irréversibilité qui sont à l'origine de la limitation des performances de l'installation. Cette manipulation qui met en œuvre un moyen de chauffage original de plus en plus utilisé par les particuliers et les industriels suscite un intérêt manifeste de la part des étudiants.

Partie théorique

Principe de fonctionnement d'une pompe à chaleur

Une pompe à chaleur est une machine thermodynamique qui permet de prélever de la chaleur à une source froide

(environnement extérieur) et d'en donner à une source chaude (local que l'on souhaite chauffer). Cet échange de chaleur s'effectue grâce à un fluide frigorigène (le dichlorodifluorométhane CCl_2F_2 ou R12 ou fréon pour l'appareillage utilisé [1]). Le deuxième principe de la thermodynamique montre que ce transfert ne peut pas avoir lieu de façon spontanée sans apport d'énergie mécanique. Le diagramme de phase du corps pur présenté sur la *figure 1* dans le cas du

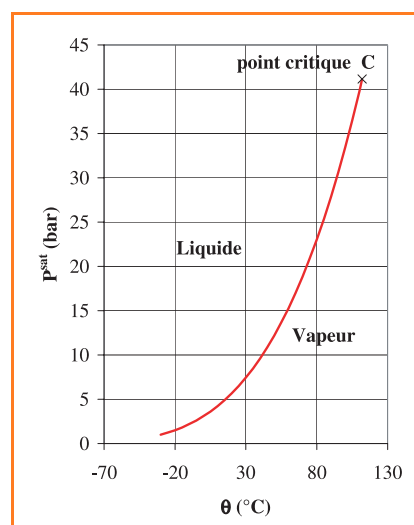


Figure 1 - Diagramme d'équilibre liquide-vapeur du CCl_2F_2 .

dichlorodifluorométhane montre que la pression de l'équilibre liquide-vapeur est une fonction croissante de la température. Quand la pression est supérieure à la pression de l'équilibre liquide-vapeur (ou pression de vapeur saturante) pour une température donnée, le composé est dans l'état liquide alors qu'il se trouve à l'état vapeur quand la pression est inférieure à celle d'équilibre. Il est dès lors possible dans une zone haute pression de faire passer ce fluide frigorigène de l'état vapeur à l'état liquide même si la température est élevée et *a contrario* dans une zone basse pression de l'évaporer même si la température est basse. Ces changements d'état du fluide sont à l'origine des échanges de chaleur.

La liquéfaction, ou condensation liquide, a donc lieu à haute pression dans un échangeur de chaleur appelé condenseur. Au cours de cette étape exothermique, le fluide frigorigène cède de l'énergie à la source chaude. Plus la pression est élevée, plus cet échange de chaleur peut être réalisé à haute température. L'évaporation a lieu à basse pression dans un échangeur de chaleur appelé évaporateur. Durant cette étape endothermique, le fluide frigorigène prélève de l'énergie à la source froide. Plus la pression est basse, plus la température de la source froide peut être faible. Ainsi, pour un fluide frigorigène donné, la pression de l'étage haute pression est imposée par la température de la source chaude et celle de l'étage basse pression par la température de la source froide.

L'augmentation de pression entre l'évaporateur et le condenseur et la circulation du fluide sont assurées par un compresseur. La diminution de pression entre le condenseur et l'évaporateur est réalisée au moyen d'un détendeur appelé vanne de détente. Le schéma de principe de la pompe à chaleur utilisée est donné *figure 2*. Cette pompe à chaleur est de type air-eau car la chaleur nécessaire à l'évaporation du fluide frigorigène est prélevée à l'air ambiant alors que la chaleur est cédée lors de la liquéfaction du fluide à de l'eau qui dans une installation domestique circulera dans le plancher chauffant ou dans les radiateurs du local à chauffer.

La consommation d'énergie non gratuite est celle utilisée par le compresseur alimenté en énergie électrique. L'intérêt

économique d'une pompe à chaleur est essentiellement inhérent au fait que la quantité d'énergie cédée à la source chaude (local que l'on désire maintenir à un certain niveau de température) est bien supérieure à la quantité d'énergie électrique consommée par le compresseur. Pour quantifier cet intérêt économique, les constructeurs de pompe à chaleur utilisent la notion de coefficient de performance de l'installation. Ce coefficient de performance, ou COP, est défini par le rapport entre l'énergie cédée à la source chaude et l'énergie électrique consommée.

Bilan d'énergie des systèmes en régime stationnaire

Le fonctionnement de l'installation est étudié en régime stationnaire, ce qui signifie que l'ensemble des paramètres caractéristiques (température, pression, débit) ne dépendent pas du temps une fois que ce régime est instauré. L'équation qui traduit le bilan d'énergie d'une installation en régime stationnaire comportant n' sorties (indice « s ») et n entrées (indice « e ») est établie dans le cours de thermodynamique de 1^{ère} année [2], puis réutilisée en 2^e année au sein de la pré-orientation ingénierie chimique, biochimique et environnementale. Elle est donnée par l'équation (1) :

$$\left[\sum_1^{n'} \dot{m}_s \left(h_s + \frac{1}{2} \omega_s^2 + gz_s \right) \right]_{\text{sortie}} - \left[\sum_1^n \dot{m}_e \left(h_e + \frac{1}{2} \omega_e^2 + gz_e \right) \right]_{\text{entrée}} = \dot{W}_F + \dot{W}_U + \dot{Q} \quad (1)$$

avec \dot{m}_s : débit massique en composé à la sortie ($\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$) ;
 \dot{m}_e : débit massique en composé à l'entrée ($\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$) ;
 h : enthalpie massique du composé considéré ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$) ;
 ω : vitesse linéaire moyenne du composé considéré ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$) ;
 g : accélération de la pesanteur ($\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$) ;
 z : altitude du composé (m) ; \dot{W}_F : puissance-travail mécanique échangée entre le système et l'extérieur ($\text{J} \cdot \text{s}^{-1}$) ; \dot{W}_U : puissance-travail utile échangée entre le système et l'extérieur ($\text{J} \cdot \text{s}^{-1}$) [3] ;
 \dot{Q} : puissance-chaleur échangée entre le système et l'extérieur ($\text{J} \cdot \text{s}^{-1}$).

L'absence d'accumulation liée au régime stationnaire conduit à :

$$\sum_1^{n'} \dot{m}_s = \sum_1^n \dot{m}_e$$

Dans le cas particulier de l'installation considérée, les variations de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle sont négligeables (vitesses faibles et peu de variation d'altitude), ce qui conduit à la forme simplifiée suivante :

$$\left[\sum_1^{n'} \dot{m}_s h_s \right]_{\text{sortie}} - \left[\sum_1^n \dot{m}_e h_e \right]_{\text{entrée}} = \dot{W}_F + \dot{W}_U + \dot{Q} \quad (2)$$

Pour établir le bilan énergétique sur un élément, il suffit de disposer de l'enthalpie massique du fluide aux entrées et aux sorties de l'élément étudié. Ceci amène à introduire la notion de diagramme enthalpique qui donne l'évolution de l'enthalpie en fonction notamment de la température et de la pression. Ce diagramme sera présenté après avoir introduit la notion de bilan entropique.

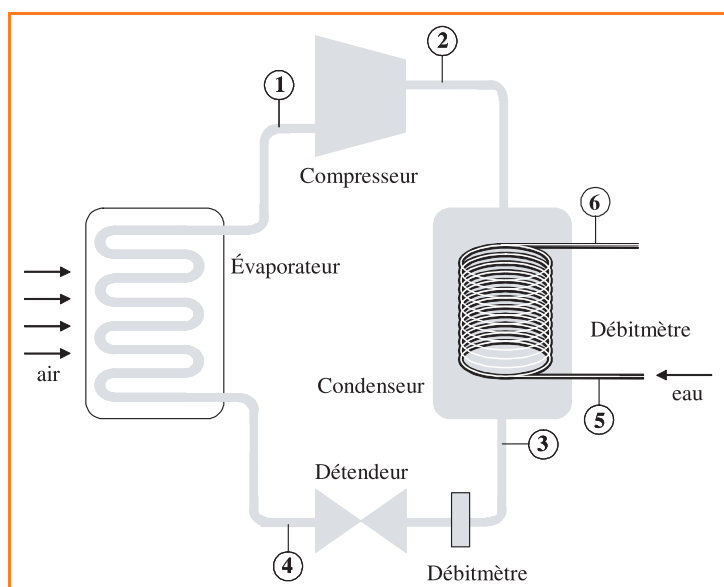


Figure 2 - Schéma de principe de la pompe à chaleur.

Bilan entropique : irréversibilité des transformations réelles

Lors d'une transformation élémentaire, le bilan entropique d'un système fermé s'écrit :

$$dS = \delta S_e + \delta \sigma \quad (3)$$

avec dS : variation élémentaire de l'entropie du système ($J.K^{-1}$) ; $\delta S_e = \delta Q/Te$: contribution à la variation d'entropie du système liée à l'échange de la quantité de chaleur δQ entre le système et l'extérieur dont la température exprimée en kelvin est Te ; $\delta \sigma$: production d'entropie liée à des opérations internes aux systèmes. Cette production d'entropie est selon le deuxième principe de la thermodynamique toujours positive ou nulle : $\delta \sigma \geq 0$. Ce principe traduit le fait que les transformations spontanées, donc irréversibles, ont lieu dans le sens d'une perte de qualité ou de niveau de l'énergie.

Par extension, la production d'entropie σ est associée au degré d'irréversibilité de la transformation considérée. Plus la production d'entropie est importante, plus le système est le siège d'irréversibilités qui contribuent à dégrader son énergie, ce qui réduit d'autant les performances de l'installation considérée.

Pour un système ouvert en régime stationnaire en contact thermique avec j environnements dont la température Te_i est constante, la production d'entropie σ , exprimée en $J.K^{-1}.s^{-1}$, est :

$$\sigma = \sum_1^{n'} \dot{m}_s s_s - \sum_1^n \dot{m}_e s_e - \sum_1^j \frac{\dot{Q}_i}{Te_i} \quad (4)$$

Diagramme enthalpique des fluides réels

Le bilan d'énergie des systèmes ouverts en régime stationnaire nécessite de connaître la valeur des enthalpies spécifiques des fluides véhiculés pour l'ensemble des entrées et des sorties du système étudié. Ces enthalpies spécifiques peuvent être obtenues grâce aux diagrammes enthalpiques des fluides qui présentent en ordonnée la pression et en abscisse l'enthalpie massique du fluide. Sur ces diagrammes sont aussi représentées d'autres variables thermodynamiques fondamentales : la température, l'entropie massique, le volume massique et le titre vapeur.

Ce diagramme n'est en général représenté que dans la zone fluide (liquide et vapeur) du composé, c'est-à-dire pour des températures supérieures à sa température de fusion ($-158^\circ C$ sous $P = 1 \text{ atm.}$ pour le CCl_2F_2). L'état solide n'y apparaît donc pas.

La *figure 3* montre le diagramme enthalpique du CCl_2F_2 sur lequel est représentée sa courbe de saturation (LCV). La partie LC de cette courbe est appelée courbe d'ébullition tandis que la partie CV est appelée courbe de rosée. Le point C est le point critique du composé. Pour le CCl_2F_2 , les caractéristiques de C sont une température critique $\theta_C = 111,8^\circ C$ et une pression critique $P_C = 41,2 \text{ bar}$. En ce point critique, les phases liquide et vapeur ne présentent plus aucune différence. Quand la température est supérieure à θ_C , le fluide est dans un état appelé état hypercritique ; il est alors impossible de faire apparaître deux phases. A gauche de sa courbe d'ébullition, le fluide est dans l'état liquide sous refroidi (car sa température est inférieure à celle du liquide saturé à la même pression). A droite de sa courbe de rosée, le fluide est dans l'état vapeur surchauffée (sa

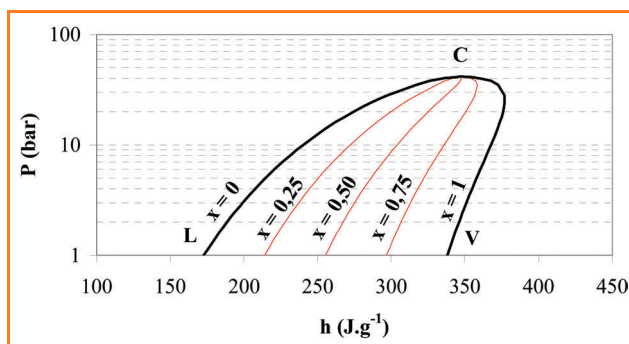


Figure 3 - Diagramme enthalpique : tracé des isocompositions.

température est supérieure à celle de la vapeur saturée pour la même pression). A l'intérieur de la courbe de saturation, le fluide est constitué par un mélange de liquide saturé et de vapeur saturée. La fraction de vapeur saturée, x , est représentée par les courbes d'isocomposition. Sur la partie LC de la courbe de saturation, $x = 0$, tandis que sur sa partie CV, $x = 1$. Sur la *figure 3*, les isocompositions $x = 0,25$; $0,50$ et $0,75$ sont représentées. Pour tout point situé à l'intérieur de la courbe de saturation à la température T , l'enthalpie du mélange de liquide saturé et de vapeur saturée est reliée à la fraction vapeur selon :

$$h_{(T,x)} = x h_T^{V, \text{sat}} + (1-x) h_T^{L, \text{sat}}$$

Cette équation bilan est aussi appelée règle des moments.

Sur la *figure 4*, quatre isothermes sont représentées : $-25^\circ C$, $0^\circ C$, $50^\circ C$ et $90^\circ C$. L'enthalpie d'un liquide dont la température est éloignée de sa température critique étant peu dépendante de sa pression, les isothermes $-25^\circ C$, $0^\circ C$ et $50^\circ C$ sont pratiquement des verticales dans le domaine du liquide. A l'intérieur de la courbe de saturation, les isothermes sont des horizontales (la présence de deux phases conduit à une variance égale à 1, ce qui signifie que la pression ne dépend que de la température). La pression de l'équilibre est appelée pression de vapeur saturante du fluide à la température θ_1 ($P_1 = P_{\theta_1}^{\text{sat}}$). A droite de la courbe de rosée, l'enthalpie de la vapeur augmente quand la pression diminue, puis devient constante à basse pression car la vapeur se comporte alors comme un gaz parfait.

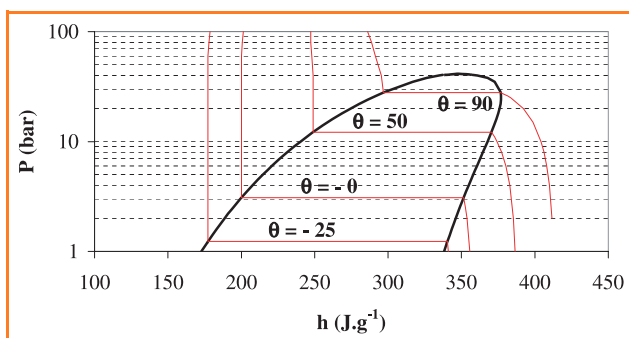


Figure 4 - Diagramme enthalpique : tracé des isothermes ($^\circ C$).

L'isotherme $90^\circ C$, proche de l'isotherme critique, présente par rapport aux isothermes précédentes les différences suivantes :

– l'enthalpie du liquide diminue légèrement quand la pression augmente ;

– l'écart entre l'enthalpie dans l'état gaz parfait (à faible pression) et l'enthalpie dans l'état de vapeur saturée est plus important.

A température donnée, la différence entre l'enthalpie de la vapeur saturée et celle du liquide saturé est appelée chaleur latente de vaporisation du liquide :

$$L_{\text{vap}\theta_1} = h_{\theta_1}^{\text{V, sat}} - h_{\theta_1}^{\text{L, sat}}$$

Quand la température s'élève, cette chaleur latente de vaporisation diminue pour devenir nulle à la température critique du fluide.

Sur la *figure 5*, nous avons représenté les isentropes 0,9 ; 1,2 ; 1,5 ; 1,6 et 1,7 J.g⁻¹.K⁻¹. Elles sont pratiquement verticales dans le domaine du liquide. Pour un système de composition constante, l'influence de la pression sur l'entropie est reliée à son comportement volumétrique selon :

$$\left[\frac{\partial s}{\partial P} \right]_T = - \left[\frac{\partial v}{\partial T} \right]_P$$

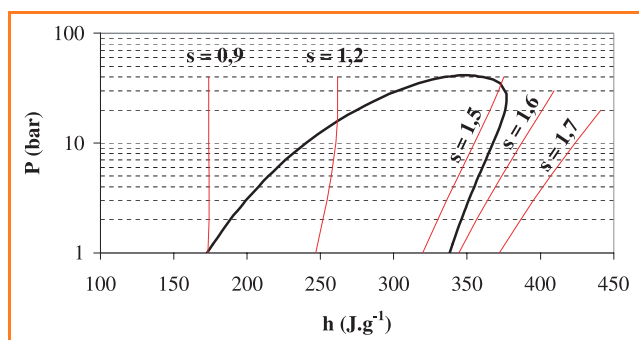


Figure 5 - Diagramme enthalpique : tracé des isentropes (J.g⁻¹.K⁻¹).

Les liquides étant peu dilatables loin de leur température critique, la pression influence peu leur entropie ; au voisinage de la température critique, quand la pression augmente, l'entropie diminue et devient inférieure à celle du liquide saturé pris à la même température.

A l'intérieur de la courbe de saturation, les isentropes sont presque verticales au voisinage de la courbe d'ébullition, puis présentent des pentes qui diminuent quand on se déplace vers la courbe de rosée.

Dans le domaine de la vapeur surchauffée, les pentes sont aussi, à pression donnée, d'autant plus faibles que la température est élevée, donc que l'enthalpie l'est aussi. A température donnée, l'entropie d'une vapeur surchauffée est d'autant plus élevée que la pression est faible.

Dans le domaine des basses pressions où la vapeur surchauffée est parfaite, la variation d'entropie, exprimée en J.kg⁻¹.K⁻¹, entre l'état 1 (θ_1 ; P₁) et l'état 2 ($\theta_2 = \theta_1$; P₂) est :

$$\Delta s_1^2 = -(R/M_{\text{CCl}_2\text{F}_2}) \ln(P_2/P_1)$$

avec R = 8,3145 J.mol⁻¹.K⁻¹ : constante des gaz parfaits, et M_{CCl₂F₂} = 0,12091 kg.mol⁻¹ : masse molaire du fluide.

Sur la *figure 6* sont représentées les isochores 5, 10, 25, 50 et 100 L.kg⁻¹. A l'intérieur de la courbe de saturation, le volume massique est :

$$v_{(T,x)} = xv_T^{\text{V, sat}} + (1-x)v_T^{\text{L, sat}}$$

Lorsque la température s'élève, le volume massique du liquide saturé ($v_T^{\text{L, sat}}$) augmente (il passe de 0,679 L.kg⁻¹ à -25 °C à 1,012 L.kg⁻¹ à 90 °C), alors que le volume massique

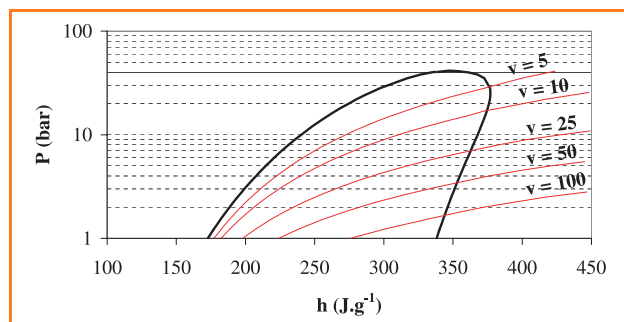


Figure 6 - Diagramme enthalpique : tracé des isochores (L.kg⁻¹).

de la vapeur saturée ($v_T^{\text{V, sat}}$) diminue (de 131,25 L.kg⁻¹ à -25 °C à 5,26 L.kg⁻¹ à 90 °C). Quand on s'approche du point critique, ces deux volumes massiques tendent vers $v_c = 1,795$ L.kg⁻¹. A basse pression, le comportement volumétrique de la vapeur surchauffée est décrit par l'équation d'état du gaz parfait :

$$v_{(T,P)}^{\text{V}} = \frac{RT}{M_{\text{CCl}_2\text{F}_2} P}$$

Description d'un cycle de fonctionnement

Au cours d'un cycle de fonctionnement le fluide frigorigène subit les transformations représentées sur le diagramme enthalpique de la *figure 7* telles que :

- la compression ① → ② engendre l'augmentation de la pression et de la température du fluide dans l'état vapeur surchauffée ;
- l'échange de chaleur ② → ③ au sein du condenseur conduit à un liquide sous refroidi ;
- la détente isenthalpe ③ → ④ produit un mélange diphasique ;
- l'échange de chaleur dans l'évaporateur ④ → ① donne de la vapeur surchauffée à l'entrée du compresseur.

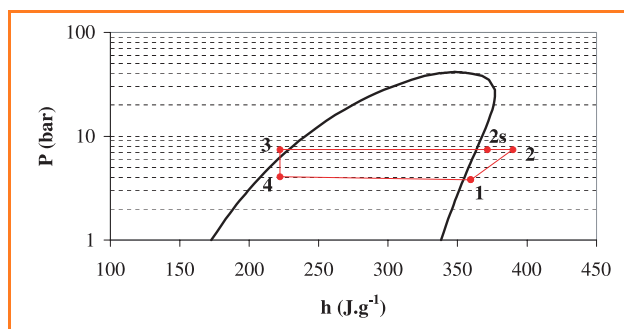


Figure 7 - Points représentant l'état du fréon pour l'essai n°1.

Application du bilan d'énergie et du bilan entropique aux divers éléments de l'installation

Application au compresseur

Bilan d'énergie

Cet élément comporte une entrée de fluide frigorigène au point 1 et une sortie en 2, il reçoit une puissance-travail utile sous forme d'énergie électrique (W_U) et échange une puissance chaleur (\dot{Q}_{comp}) avec le milieu ambiant.

L'équation (2) conduit à :

$$\dot{m}_{\text{CCl}_2\text{F}_2} (h_2 - h_1) = \dot{W}_U + \dot{Q}_{\text{comp}}$$

Si, partant du même état 1, la compression jusqu'à la pression P_2 avait été réalisée de façon adiabatique et réversible, la sortie appelée « 2s » de ce compresseur idéal aurait comme caractéristiques : $s_{2-s} = s_1$; $P_{2-s} = P_2$. La température T_{2-s} et l'enthalpie massique h_{2-s} sont déterminées à partir du diagramme enthalpique. La puissance-travail utile consommée par ce compresseur hypothétique est :

$$\dot{W}_{U_{\text{isentrope}}} = \dot{m}_{\text{CCl}_2\text{F}_2} (h_{2-s} - h_1)$$

Bilan entropique

La production d'entropie liée à l'irréversibilité de la compression réelle est :

$$\sigma = \dot{m}_{\text{CCl}_2\text{F}_2} (s_2 - s_1) - \frac{\dot{Q}_{\text{comp}}}{T_e}$$

Application au condenseur

Bilan d'énergie

Cet élément comporte une entrée de fluide frigorigène au point 2 et une sortie en 3, une entrée d'eau en 5 et une sortie en 6. La température du condenseur pouvant être différente de la température extérieure, il est susceptible d'échanger avec son environnement une puissance-chaleur \dot{Q}_{cond} dont le signe dépend des conditions de fonctionnement. Le bilan des écoulements stationnaires conduit à :

$$\dot{m}_{\text{CCl}_2\text{F}_2} (h_3 - h_2) + \dot{m}_{\text{eau}} (h_6 - h_5) = \dot{Q}_{\text{cond}}$$

$$\text{avec } h_6 - h_5 = \int_{T_5}^{T_6} c_{p_{\text{eau}}} dT = c_{p_{\text{eau}}} (T_6 - T_5).$$

Dans le domaine de l'étude, où la température de l'eau est toujours comprise entre 13 et 50 °C, la variation avec la température de sa capacité calorifique étant inférieure à 0,3 %, nous considérerons que cette grandeur est constante et égale à sa valeur moyenne $c_{p_{\text{eau}}} = 4185 \text{ J kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. La connaissance de la température et de la pression des fluides aux points 2, 3, 5 et 6 permet d'accéder à la puissance-chaleur échangée \dot{Q}_{cond} .

Bilan entropique

La production d'entropie liée à l'irréversibilité des échanges de chaleur est :

$$\sigma = \dot{m}_{\text{CCl}_2\text{F}_2} (s_2 - s_1) + \dot{m}_{\text{eau}} (s_6 - s_5) - \frac{\dot{Q}_{\text{cond}}}{T_e}$$

$$\text{avec } s_6 - s_5 = \int_{T_5}^{T_6} \frac{c_{p_{\text{eau}}}}{T} dT = c_{p_{\text{eau}}} \ln(T_6/T_5)$$

Application au détendeur

Bilan d'énergie

Cet élément comporte une entrée de fluide frigorigène au point 3 et une sortie en 4. En raison de son faible temps de séjour, il est légitime de considérer que le fluide n'échange pas de chaleur avec l'extérieur. Le bilan des écoulements stationnaires conduit à $\dot{m}_{\text{CCl}_2\text{F}_2} (h_4 - h_3) = 0$. Le fréon subit

donc une détente isenthalpe car il n'échange ni chaleur ni travail avec l'extérieur. A l'entrée du détendeur, le fréon est dans l'état liquide sous refroidi. Sa détente engendre une vaporisation partielle qui conduit à abaisser sa température. A la sortie du détendeur, le fluide est constitué par un mélange de liquide saturé et de vapeur saturée. En introduisant la fraction vapeur x_4 dans l'équation précédente, nous obtenons :

$$x_4 h_{T_4}^{\text{V, sat}} + (1 - x_4) h_{T_4}^{\text{L, sat}} = h_{T_3, P_3}^{\text{L}}$$

$$\text{soit } x_4 = (h_{T_3, P_3}^{\text{L}} - h_{T_4}^{\text{L, sat}}) / (h_{T_4}^{\text{V, sat}} - h_{T_4}^{\text{L, sat}})$$

En considérant que pour l'état liquide l'enthalpie est indépendante de la pression et que la capacité calorifique ne varie pas avec la température, la fraction vapeur x_4 s'exprime alors selon :

$$x_4 = c_{p_{\text{L}}} (T_3 - T_4) / L_{\text{vap}}(T_4)$$

Pour que l'installation fonctionne de façon optimale, il faut que l'évaporation du fluide se produise principalement dans l'évaporateur (car c'est là que la chaleur est prélevée à la source froide). Ceci conduit à chercher à minimiser la fraction vapeur x_4 . L'équation précédente montre que cette fraction vaporisée est d'autant plus faible que le fluide utilisé possède une capacité calorifique dans l'état liquide faible et une chaleur latente de vaporisation élevée.

Bilan entropique

En absence d'échange de chaleur avec l'extérieur, la production d'entropie liée à l'irréversibilité de la détente est :

$$\sigma = \dot{m}_{\text{CCl}_2\text{F}_2} (s_4 - s_3)$$

Application à l'évaporateur

Bilan d'énergie

Cet élément comporte une entrée de fluide frigorigène au point 4 et une sortie en 1, il échange avec l'extérieur une puissance-chaleur égale à $\dot{Q}_{\text{évap}}$. Le bilan des écoulements stationnaires conduit à :

$$\dot{m}_{\text{CCl}_2\text{F}_2} (h_1 - h_4) = \dot{Q}_{\text{évap}}$$

Bilan entropique

La production d'entropie liée à l'irréversibilité de l'échange de chaleur est :

$$\sigma = \dot{m}_{\text{CCl}_2\text{F}_2} (s_1 - s_4) - \dot{Q}_{\text{évap}} / T_e$$

Partie expérimentale

Procédure d'acquisition des données [4]

La variable expérimentale modifiable par l'opérateur est le débit d'eau qui circule dans le condenseur. Quand ce débit est imposé, tous les autres paramètres évoluent par l'intermédiaire de l'asservissement de la vanne de détente qui permet d'avoir de la vapeur de fréon surchauffée à l'entrée du compresseur et du liquide sous refroidi à la sortie du condenseur. Quand le débit d'eau diminue, la température de l'eau à la sortie du condenseur augmente et par conséquent, la température du fréon à la sortie du

condenseur augmente aussi. La pression dans le condenseur doit donc être plus élevée pour assurer la liquéfaction du fréon, ce qui est obtenu en limitant l'ouverture de la vanne de détente.

Le débit d'eau étant fixé, il est nécessaire d'attendre environ 15 minutes pour que l'ensemble des paramètres se stabilise, ce qui correspond à l'obtention du régime stationnaire. Quand ce régime est atteint, les mesures réalisées sont les suivantes :

- le débit d'eau (en $\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$) qui circule dans le condenseur est obtenu en divisant la masse d'eau prélevée à la sortie du condenseur (m_{eau}) par la durée (t_p) du prélèvement :

$$\dot{m}_{\text{eau}} = m_{\text{eau}}/t_p$$

- les températures θ_5 et θ_6 de l'eau respectivement à l'entrée et à la sortie du condenseur ;
- les températures du fréon : θ_1 à l'entrée du compresseur, θ_2 à l'entrée du condenseur, θ_3 à l'entrée du détendeur et θ_4 à l'entrée de l'évaporateur ;
- les pressions P_1 et P_2 respectivement à l'entrée et à la sortie du compresseur sont lues sur des manomètres différentiels. Il faut donc ajouter aux valeurs affichées la valeur de la pression atmosphérique pour obtenir la pression absolue caractéristique de l'état thermodynamique du fluide ;
- le débit massique ($\dot{m}_{\text{CCl}_2\text{F}_2}$) du fréon qui circule dans l'installation, qui est repéré au moyen d'un débitmètre à flotteur situé à la sortie du condenseur où le fréon est à l'état liquide ;
- la puissance électrique consommée par le compresseur est obtenue au moyen d'un compteur de kilowattheures. Une consommation de 1 kWh correspondant à 150 tours du disque du compteur, il suffit de chronométrer le temps t_t (s) mis par le disque pour faire un tour. La puissance électrique consommée est $\dot{W}_U = 24\,000/t_t$.

Le *tableau I* présente les relevés expérimentaux obtenus en régime stationnaire pour l'ensemble des essais réalisés.

Tableau I - Relevés expérimentaux.

Essai	Débit (g/s)		Température (°C)						Pression (bar)		\dot{W}_U (W)
	eau	fréon	θ_1	θ_2	θ_3	θ_4	θ_5	θ_6	P_1	P_2	
1	37,7	6,3	14,4	66,3	23,4	8,7	13,8	21,1	3,811	7,411	314,9
2	27,3	6,4	14,1	68,5	26,5	8,8	14,0	23,4	3,853	8,003	321,2
3	23,7	6,3	14,3	65,1	26,9	8,7	13,7	24,4	3,861	8,211	324,0
4	18,3	6,3	14,3	69,6	30,8	9,2	14,0	28,2	3,903	8,803	332,4
5	13,4	6,6	14,5	65,3	33,6	9,0	14,1	31,9	3,911	9,511	339,5
6	10,4	6,3	14,7	59,8	38,0	8,7	13,7	35,5	4,003	10,253	348,5
7	8,5	6,4	14,9	68,5	41,7	9,4	14,1	40,6	4,003	11,253	358,6
8	8,5	6,4	15,2	70,9	42,4	9,7	14,4	41,3	4,003	11,503	366,0
9	6,5	6,0	15,7	78,6	46,9	10,0	15,0	47,5	4,003	13,003	376,5
10	6,5	6,3	15,9	80,9	48,3	10,6	15,4	48,5	4,053	13,103	385,4

Exploitation des relevés expérimentaux

Les relevés du *tableau I* permettent d'accéder aux grandeurs intensives du fluide frigorigène nécessaires : enthalpie massique, entropie massique et fraction vapeur. Pour cela, les étudiants utilisent à la fois un logiciel de calcul de propriétés thermodynamiques (Thermophase®) et le

diagramme enthalpique du fluide frigorigène et comparent les résultats donnés par ces deux approches. La méthodologie utilisée pour chaque point du circuit est la suivante :

- Point ❶ : sa position est définie par la température θ_1 et la pression P_1 du fluide qui est dans l'état de vapeur surchauffée à l'entrée du compresseur.

- Point ❷ : sa position est définie par la température θ_2 et la pression P_2 du fluide qui est dans l'état de vapeur surchauffée à la sortie du compresseur.

- Le point ❸ est défini par la pression P_2 et par l'isentrope passant par le point ❶ ($s_{2s} = s_1$).

- Point ❹ : il est défini par la température θ_3 et la pression $P_3 = P_2$ (la perte de charge subie par le fluide dans le condenseur est négligeable). A la sortie du condenseur, le fluide est dans l'état liquide sous refroidi.

- Point ❺ : la température θ_4 et l'enthalpie passant par le point ❹ permettent de le positionner et d'accéder à la pression P_4 et au titre vapeur x_4 .

Le *tableau II* récapitule l'ensemble des informations obtenues et montre notamment qu'il existe une différence significative entre la pression P_4 à l'entrée de l'évaporateur et la pression P_1 à sa sortie. Cette chute de pression ($P_4 - P_1$), appelée perte de charge, correspond à la résistance à l'écoulement du fluide dans une canalisation de faible section (diamètre interne égal à 7 mm) et de longueur importante (16 m linéaires et 53 coudes de longueur totale égale à 4 m). Notons que les caractéristiques du condenseur (colonne de 0,21 m de longueur et de 70 mm de diamètre interne) engendrent quant à elles une perte de charge négligeable ($P_2 - P_3 \approx 0$ bar).

Évolution du coefficient de performance de l'installation

Le coefficient de performance d'une pompe à chaleur est égal au rapport entre la puissance-chaleur cédée à la source chaude (l'eau qui circule dans le condenseur) et la puissance-travail utile consommée par le compresseur sous forme d'énergie électrique.

La puissance-chaleur reçue par l'eau est comme vu précédemment :

$$\dot{Q}_{\text{eau}} = \Delta H_{\text{eau}} = \dot{m}_{\text{eau}} c_{p,\text{eau}} (\theta_6 - \theta_5).$$

La puissance électrique consommée par le compresseur ($\dot{W}_U = 24\,000/t_t$ (W)) permet de déterminer le coefficient de performance de l'installation selon $\text{COP} = \dot{Q}_{\text{eau}}/\dot{W}_U$.

Le *tableau III* et la *figure 8* présentent les évolutions de \dot{Q}_{eau} , \dot{W}_U et COP en fonction du niveau d'énergie de la source chaude θ_6 à la sortie du condenseur. On constate que lorsque le niveau d'énergie θ_6 augmente :

- la puissance-travail électrique consommée par le compresseur s'élève car le taux de compression et l'irréversibilité de la transformation augmentent ;
- la puissance-chaleur reçue par l'eau diminue, en raison notamment de l'augmentation de l'irréversibilité de l'échange de chaleur entre le fluide frigorigène et l'eau et d'une augmentation de la fuite thermique du condenseur vers le milieu ambiant ;
- le coefficient de performance de l'installation diminue de 3,6 à 2,3.

Tableau II - Résultats expérimentaux.

Essai	Enthalpie (J.g ⁻¹)					Entropie (J.g ⁻¹ .K ⁻¹)				Pression (bar)		Titre en vapeur x ₄
	h ₁	h _v sat à P ₁	h ₂	h _{2s}	h ₃ =h ₄	s ₁	s ₂	s ₃	s ₄	P ₄	P ₄ - P ₁	
1	359,5	354,3	389,9	371,6	222,1	1,5698	1,6258	1,0768	1,0786	4,066	0,255	0,095
2	359,2	354,4	390,8	372,6	225,1	1,5682	1,6236	1,0867	1,0893	4,079	0,226	0,115
3	359,3	354,5	388,1	373,1	225,5	1,5685	1,6141	1,0880	1,0907	4,066	0,205	0,118
4	359,2	354,6	390,6	374,1	229,3	1,5675	1,6173	1,1006	1,1041	4,129	0,226	0,141
5	359,3	354,6	386,6	375,7	232,1	1,5678	1,6007	1,1095	1,1140	4,104	0,193	0,161
6	359,3	354,9	381,4	376,5	236,5	1,5662	1,5810	1,1235	1,1297	4,066	0,063	0,193
7	359,4	354,9	386,7	378,4	240,3	1,5667	1,5911	1,1352	1,1427	4,154	0,151	0,215
8	359,6	354,9	388,2	379,1	241,0	1,5674	1,5943	1,1375	1,1452	4,192	0,189	0,218
9	360,0	354,9	392,2	381,7	245,6	1,5685	1,5988	1,1518	1,1615	4,231	0,228	0,248
10	360,0	355,1	393,9	381,7	247,1	1,5679	1,6031	1,1563	1,1663	4,309	0,256	0,255

avec la température θ_2 et dont la variation est présentée sur la *figure 9*. Une compression idéale (isentropie) aboutissant à la même pression P_2 conduirait à une température θ_{2s} inférieure à la température θ_2 obtenue expérimentalement et nécessiterait un apport d'énergie électrique de trois à quatre fois plus faible que celui utilisé par le compresseur réel.

• Bilan au condenseur

En utilisant les équations établies précédemment (« Application au condenseur »), nous obtenons les résultats

présentés dans le *tableau V*. L'échange de chaleur entre le système constitué par les fluides qui circulent dans le condenseur et l'extérieur est toujours faible par rapport à l'échange entre l'eau et le fluide frigorigène. Le condenseur n'est cependant pas parfaitement adiabatique, selon les conditions de fonctionnement caractérisées par les températures d'entrée (θ_2 et θ_5) et de sortie (θ_3 et θ_6) des fluides et il est susceptible de céder ou de recevoir de la chaleur. Le signe de la valeur de Q_{cond} indique le sens de cet échange, mais ce résultat étant obtenu par la différence entre deux grandeurs comparables, il est entaché d'une incertitude élevée. La *figure 8* montre que la puissance-chaleur reçue par l'eau diminue quand la température de sortie de l'eau (θ_6) augmente. Pour obtenir de l'eau à un haut niveau d'énergie (θ_6 élevé), il faut faire circuler un faible débit d'eau et dans ces conditions, la température du fréon à la sortie du condenseur s'élève comme le montre la *figure 10*.

Tableau III - Bilan global sur la pompe à chaleur.

Essai	Température (°C)			Débit (g/s)	ΔH (J.s ⁻¹)	W_U (W)	COP
	θ_5	θ_6	$\theta_6 - \theta_5$				
1	13,8	21,1	7,3	37,7	1151,8	314,9	3,66
2	14,0	23,4	9,4	27,3	1074,0	321,2	3,34
3	13,7	24,4	10,7	23,7	1061,3	324,0	3,28
4	14,0	28,2	14,2	18,3	1087,5	332,4	3,27
5	14,1	31,9	17,8	13,4	998,2	339,5	2,94
6	13,7	35,5	21,8	10,4	948,8	348,5	2,72
7	14,1	40,6	26,5	8,5	942,7	358,6	2,63
8	14,4	41,3	26,9	8,5	956,9	366,0	2,61
9	15,0	47,5	32,5	6,5	884,1	376,5	2,35
10	15,4	48,5	33,1	6,5	900,4	385,4	2,34

Ces observations montrent qu'une pompe à chaleur devra fonctionner en utilisant un compromis entre le niveau de l'énergie transférée (la température θ_6 ici) et le coefficient de performance de l'installation. Si l'eau chaude produite est utilisée pour réaliser le chauffage d'une habitation, la température θ_6 sera la température minimale permettant d'atteindre l'objectif fixé qui peut être de maintenir une température de 20 °C dans l'habitation. Ceci conduira à produire de l'eau à une température θ_6 généralement voisine de 30 °C.

Bilans énergétiques et entropiques

• Bilan au compresseur

En utilisant les équations établies précédemment (« Application au compresseur »), nous obtenons les résultats présentés dans le *tableau IV*. Le taux de compression (P_2/P_1) compris entre 1,9 et 3,2 conduit à des augmentations de température du fluide frigorigène allant de 45 à 65 °C. L'échange de chaleur avec l'environnement est important et représente 37 à 51 % de la puissance électrique consommée. L'irréversibilité de la compression et de l'échange de chaleur conduit à une production d'entropie qui augmente

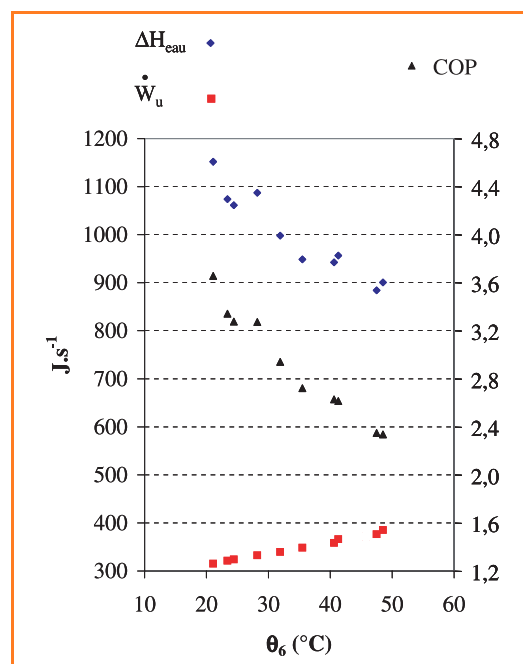


Figure 8 - Performances de la pompe à chaleur.

Essai	Compression réelle										Isentrope	
	θ_1 (°C)	θ_2 (°C)	P_1 (bar)	P_2 (bar)	P_2/P_1	W_U (W)	ΔH (J.s ⁻¹)	Q_{comp} (W)	σ (J.s ⁻¹ .K ⁻¹)	θ_{2s} (°C)	W_{Us} (W)	
1	14,4	66,3	3,811	7,411	1,94	314,9	191,9	- 123,0	0,769	40,9	76,7	
2	14,1	68,5	3,853	8,003	2,08	321,2	202,3	- 118,9	0,758	43,4	85,6	
3	14,3	65,1	3,861	8,211	2,13	324,0	181,3	- 142,7	0,771	44,7	87,1	
4	14,3	69,6	3,903	8,803	2,26	332,4	197,8	- 134,6	0,770	47,3	93,8	
5	14,5	65,3	3,911	9,511	2,43	339,5	179,6	- 159,9	0,759	50,8	107,6	
6	14,7	59,8	4,003	10,253	2,56	348,5	139,2	- 209,3	0,802	53,5	108,5	
7	14,9	68,5	4,003	11,253	2,81	358,6	174,2	- 184,4	0,781	57,9	121,6	
8	15,2	70,9	4,003	11,503	2,87	366,0	182,6	- 183,5	0,794	59,2	124,4	
9	15,7	78,6	4,003	13,003	3,25	376,5	193,3	- 183,2	0,803	65,5	130,6	
10	15,9	80,9	4,053	13,103	3,23	385,4	213,2	- 172,2	0,805	65,6	136,5	

Essai	Température (°C)				ΔH (J.s ⁻¹)		Q_{cond} (J.s ⁻¹)	ΔS (J.s ⁻¹ .K ⁻¹)		σ (J.s ⁻¹ .K ⁻¹)
	θ_2	θ_3	θ_5	θ_6	eau	fréon		eau	fréon	
	1	66,3	23,4	13,8	21,1	1151,8	- 1057,4	94,3	3,964	- 3,459
2	68,5	26,5	14,0	23,4	1074,0	- 1060,4	13,5	3,680	- 3,436	0,198
3	65,1	26,9	13,7	24,4	1061,3	- 1024,3	37,0	3,632	- 3,314	0,193
4	69,6	30,8	14,0	28,2	1087,5	- 1016,1	71,4	3,697	- 3,255	0,199
5	65,3	33,6	14,1	31,9	998,2	- 1019,4	-21,2	3,372	- 3,242	0,202
6	59,8	38,0	13,7	35,5	948,8	- 912,8	36,0	3,188	- 2,882	0,184
7	68,5	41,7	14,1	40,6	942,7	- 937,0	5,7	3,139	- 2,918	0,202
8	70,9	42,4	14,4	41,3	956,9	- 941,9	15,0	3,181	- 2,924	0,207
9	78,6	46,9	15,0	47,5	884,1	- 879,3	4,8	2,907	- 2,682	0,209
10	80,9	48,3	15,4	48,5	900,4	- 924,6	-24,2	2,954	- 2,815	0,221

La production d'entropie due à l'échange de chaleur entre les deux fluides et avec le milieu ambiant varie peu avec les conditions de fonctionnement.

• Bilan au détendeur

Les résultats sont récapitulés dans le *tableau VI*. En subissant une détente isenthalpe, le fluide se vaporise partiellement, ce qui abaisse sa température. Le système étant diphasique, la pression P_4 est égale à la pression de vapeur saturante du fluide à la température θ_4 . Les processus de régulation de l'installation conduisent à une pression P_4 quasi-constante pour tous les essais ($P_4 = 4,16 \pm 0,15$ bar). De ce fait, la température θ_4 varie aussi très peu ($\theta_4 = 9,7 \pm 1$ °C). Dans ces conditions, la fraction vaporisée (x_4) est donc d'autant plus importante que la température à l'entrée du détendeur (θ_3) est élevée. En traçant x_4 en fonction de ($\theta_3 - \theta_4$), nous obtenons une droite de pente égale à $6,9 \cdot 10^{-3} \text{ °C}^{-1}$ (*figure 11*). Ce résultat est cohérent avec l'équation établie précédemment (« Application au détendeur ») qui permet d'identifier cette pente au rapport $c_{pL}/L_{vap}(T_4)$. La comparaison avec les valeurs issues de la littérature [5] conduit à un écart inférieur à 5 %.

La *figure 12* montre que la production d'entropie σ augmente avec le taux de détente (P_3/P_4).

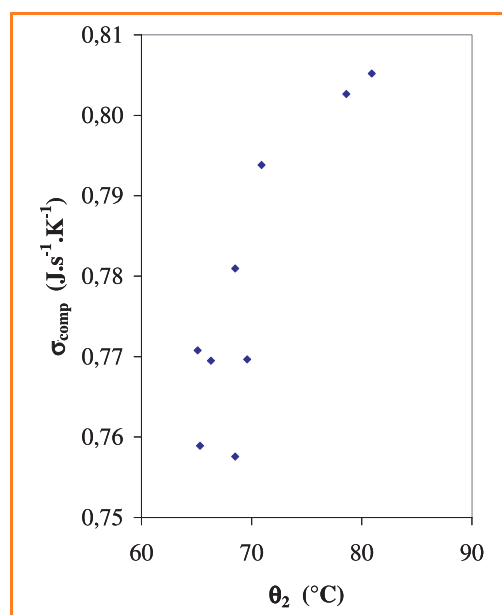


Figure 9 - Variation de la production d'entropie au compresseur en fonction de la température θ_2 .

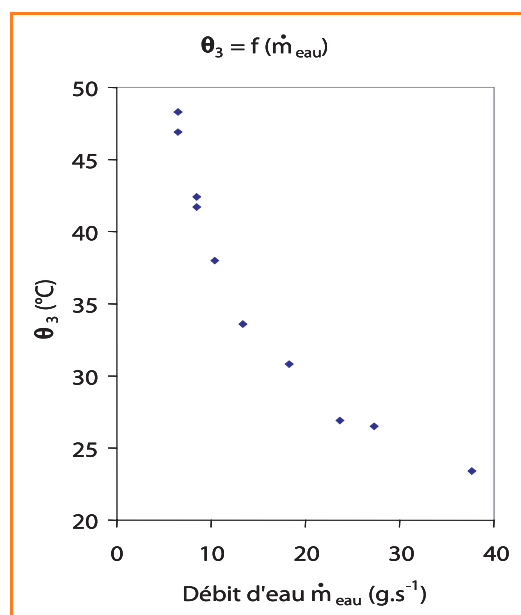
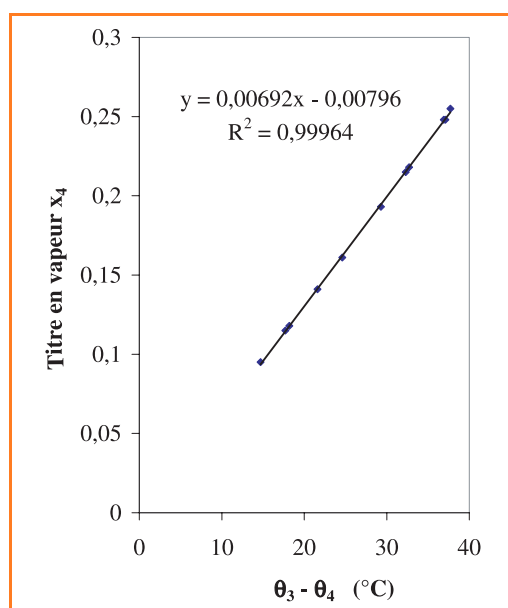


Figure 10 - Température du fréon à la sortie du condenseur en fonction du débit d'eau.

Tableau VI - Bilan au détendeur.

Essai	θ_3 (°C)	θ_4 (°C)	P_3 (bar)	P_4 (bar)	Titre en vapeur x_4	σ ($J.s^{-1}.K^{-1}$)
1	23,4	8,7	7,411	4,066	0,095	0,011
2	26,5	8,8	8,003	4,079	0,115	0,017
3	26,9	8,7	8,211	4,066	0,118	0,017
4	30,8	9,2	8,803	4,129	0,141	0,022
5	33,6	9,0	9,511	4,104	0,161	0,030
6	38,0	8,7	10,253	4,066	0,193	0,039
7	41,7	9,4	11,253	4,154	0,215	0,048
8	42,4	9,7	11,503	4,192	0,218	0,049
9	46,9	10,0	13,003	4,231	0,248	0,058
10	48,3	10,6	13,103	4,309	0,255	0,063

Figure 11 - $x_4 = f(\theta_3 - \theta_4)$.

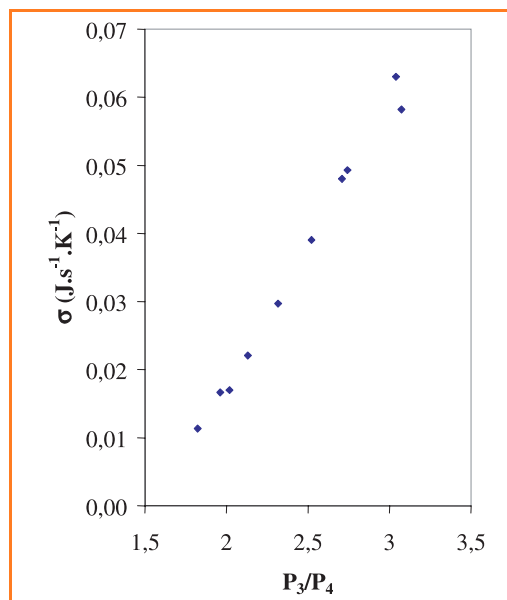
Ce résultat est dû au fait que l'irréversibilité de cette transformation adiabatique provient essentiellement de la chute de pression.

• Bilan à l'évaporateur

Les résultats sont présentés dans le *tableau VII*. La température de l'équilibre liquide-vapeur à la pression P_1 ($\theta_{P_1}^{sat}$) permet de déterminer la surchauffe de la vapeur ($\theta_1 - \theta_{P_1}^{sat}$). La variation d'enthalpie liée à la surchauffe étant faible par rapport à l'échange de chaleur, c'est la fraction vaporisée à l'entrée de l'évaporateur qui constitue l'élément déterminant. La *figure 13a* illustre bien le fait

Tableau VII - Bilan à l'évaporateur.

Essai	θ_4 (°C)	θ_1 (°C)	$\theta_1 - \theta_{P_1}^{sat}$ (°C)	P_1 (bar)	P_4 (bar)	ΔP (bar) = $P_4 - P_1$	Titre en vapeur x_4	$Q_{\text{évap}}$ ($J.s^{-1}$)	$\Delta H_{\text{surchauffe}}$ ($J.s^{-1}$)	σ ($J.s^{-1}.K^{-1}$)
1	8,7	14,4	7,8	3,811	4,066	0,255	0,095	865,5	32,7	0,162
2	8,8	14,1	7,1	3,853	4,079	0,226	0,115	858,1	30,5	0,158
3	8,7	14,3	7,3	3,861	4,066	0,205	0,118	843,0	30,6	0,154
4	9,2	14,3	6,9	3,903	4,129	0,226	0,141	818,3	29,2	0,147
5	9,0	14,5	7,1	3,911	4,104	0,193	0,161	839,8	31,1	0,150
6	8,7	14,7	6,5	4,003	4,066	0,063	0,193	773,6	27,5	0,129
7	9,4	14,9	6,7	4,003	4,154	0,151	0,215	762,8	28,8	0,129
8	9,7	15,2	7,0	4,003	4,192	0,189	0,218	759,4	30,1	0,129
9	10,0	15,7	7,5	4,003	4,231	0,228	0,248	686,1	30,2	0,118
10	10,6	15,9	7,3	4,053	4,309	0,256	0,255	711,4	30,9	0,120

Figure 12 - $\sigma = f(P_3/P_4)$.

que la quantité de chaleur reçue par le fréon diminue quand la fraction vaporisée x_4 augmente.

La production d'entropie est due à l'échange de chaleur irréversible entre le fluide frigorigène et l'extérieur qui sont à des températures différentes. A température extérieure constante, cette production d'entropie augmente quand la température de l'évaporateur diminue ; elle augmente aussi avec la quantité de chaleur échangée comme le montre la *figure 13b*.

Conclusion

Le coefficient de performance de cette pompe à chaleur utilisée pour produire de l'eau chaude diminue quand la température de l'eau augmente (*figure 8*). L'élévation du niveau d'énergie de l'eau, représenté par sa température θ_6 , nécessite d'augmenter la pression à la sortie du compresseur. L'écart entre la zone haute pression qui règne au condenseur et la zone basse pression à l'évaporateur est

Tableau VIII - Bilan entropique.

Essai	P ₃ (bar)	θ ₆ (°C)	COP	σ _{comp} /σ _{totale} (%)	σ _{cond} /σ _{totale} (%)	σ _{détente} /σ _{totale} (%)	σ _{évap} /σ _{totale} (%)	σ _{totale} (J.s ⁻¹ .K ⁻¹)
1	7,4	21,1	3,66	68	16	1	14	1,128
2	8,0	23,4	3,34	67	18	1	14	1,130
3	8,2	24,4	3,28	68	17	1	14	1,134
4	8,8	28,2	3,27	68	18	2	13	1,138
5	9,5	31,9	2,94	67	18	3	13	1,140
6	10,3	35,5	2,72	70	16	3	11	1,154
7	11,3	40,6	2,63	67	17	4	11	1,160
8	11,5	41,3	2,61	67	18	4	11	1,179
9	13,0	47,5	2,35	68	18	5	10	1,187
10	13,1	48,5	2,34	67	18	5	10	1,209

à l'origine des irréversibilités observées. La figure 14 montre que le coefficient de performance de l'installation diminue quand la production d'entropie augmente. On constate (tableau VIII) que la production totale d'entropie provient majoritairement de la compression.

Les bilans enthalpiques (figure 15) montrent que lorsque la température θ₆ augmente, l'énergie gratuite prélevée à l'extérieur (Q̇_{évap}) diminue alors que l'énergie payante (le travail utile consommé par le compresseur (Ẇ_u)) augmente. Ceci contribue à la diminution du coefficient de performance global. La figure 16 présente le cycle du fluide pour deux températures de sortie de l'eau. Pour l'essai 10, avec

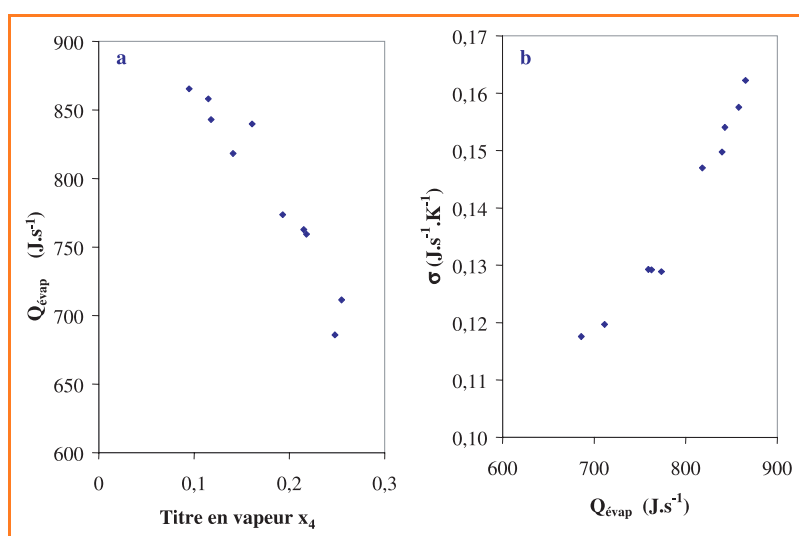


Figure 13 - Variation de la a) quantité de chaleur reçue par le fréon en fonction de la fraction vaporisée x₄ ; b) production d'entropie en fonction de la quantité de chaleur échangée.

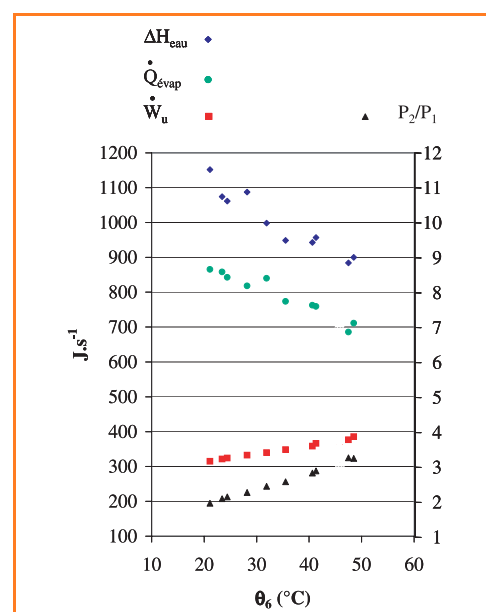


Figure 15 - Évolution de ΔH_{eau}, Q̇_{évap}, Ẇ_u et P₂/P₁ en fonction de θ₆.

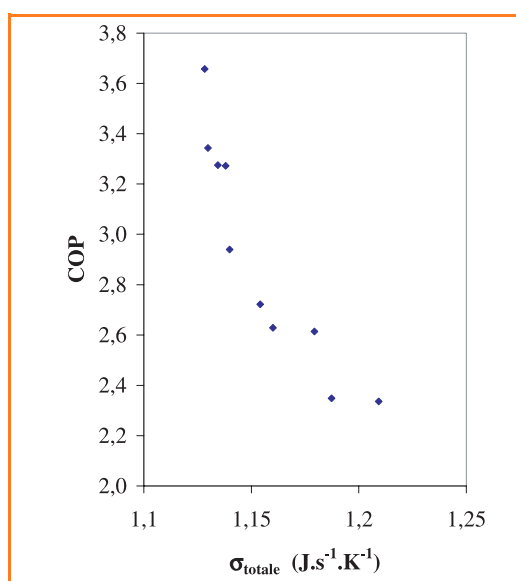


Figure 14 - Variation du coefficient de performance en fonction de la production d'entropie.

u

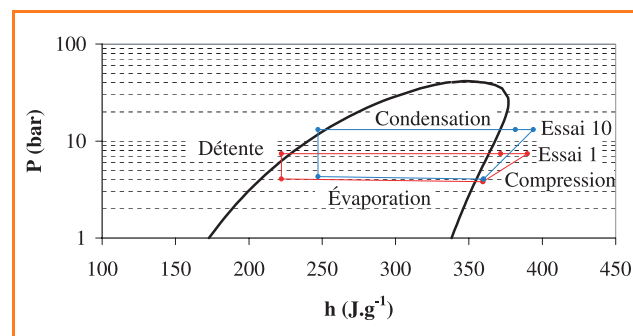


Figure 16 - Points représentant l'état du CCl₂F₂. Essais 1 (θ₆ = 21,1 °C) et 10 (θ₆ = 48,5 °C).

ne température θ₆ élevée, on observe notamment que le taux de compression est important et que la fraction de fluide vaporisée à la sortie du détendeur est élevée, ce qui conduit à une moindre quantité d'énergie prélevée à l'évaporateur.

Notes et références

[1] La législation actuelle interdit l'utilisation du dichlorodifluorométhane (fréon R12) pour les installations neuves. Nous utilisons depuis cette année une pompe à chaleur ayant pour fluide frigorigène le R134a. Les principes exposés dans cet article sont généralisables à tous les fluides frigorigènes. Les résultats présentés sont issus des manipulations réalisées par les étudiants au cours des dernières années.

- [2] Foussard J.-N., Julien E., *Thermodynamique, bases et applications, cours et exercices corrigés*, Dunod, Paris, 2005.
- [3] Le travail utile (W_U) échangé entre un système et l'extérieur est généralement d'origine électrique ou magnétique. Il est égal à la différence entre le travail total échangé et le travail mécanique (W_F).
- [4] Les expériences sont réalisées avec la pompe à chaleur mécanique R 512 de Hilton commercialisée par la société Deltalab.
- [5] Raznjevic K., *Handbook of thermodynamic tables and charts*, Mc Graw-Hill, New York, 1976.



C. Coufort

Carole Coufort¹ est docteur es sciences et ATER, **Vaitea Pambrun**² est monitrice, **Stéphane Mathé**³ est docteur es sciences et professeur agrégé, et **Jean-Noël Foussard**⁴ est maître de conférence dans le Laboratoire d'ingénierie des procédés de l'environnement à l'INSA de Toulouse*.

* Laboratoire d'ingénierie des procédés de l'environnement, département génie des procédés et environnement, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, 135 avenue de Rangueil, 31077 Toulouse Cedex 4.

¹ Tél. : 05 61 55 97 98. Courriel : Carole.coufort@insa-toulouse.fr

² Tél. : 05 61 55 97 85. Courriel : Vaitea.pambrun@insa-toulouse.fr

³ Tél. : 05 61 55 97 69. Courriel : stephane.mathe@insa-toulouse.fr

⁴ Tél. : 05 61 55 97 65. Courriel : jean-noel.foussard@insa-toulouse.fr



V. Pambrun



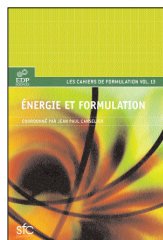
S. Mathé



J.-N. Foussard

Les nouveautés 2006 d'EDP Sciences

Collection Cahiers de formulation



ÉNERGIE ET FORMULATION

J.P. Canselier

Cet ouvrage, consacré à la formulation de produits destinés à des usages énergétiques, s'adresse aux enseignants, chercheurs et ingénieurs concernés par la formulation et toutes ses applications industrielles. Il intéressera autant le novice soucieux de faire le point dans cette discipline que le spécialiste à la recherche de solutions originales dans le vaste domaine de l'énergie : production et transport des combustibles fossiles, carburants et lubrifiants, propergols, énergie électrique et même sonochimie.

• 2006 • 2-86883-844-8 • 178 pages • 34 €



FORMULATION COSMÉTIQUE

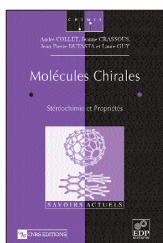
Matières premières, concepts et procédés innovants

J.-M. Aubry et H. Sebag

Compagnons indispensables de la beauté et de la séduction, les produits cosmétiques ont vu leurs fonctions se diversifier au cours de l'évolution de l'humanité : maquillage et soin de la peau, mise en forme et coloration du cheveu, hygiène corporelle, parfumerie, protection solaire. Cet ouvrage traite des matières premières, des concepts et des procédés innovants, autant de facteurs qui contribuent à l'élaboration de produits cosmétiques plus sûrs, plus performants et plus agréables à appliquer.

• 2006 • 2-86883-843-X • 180 pages • 34 €

Collection Savoirs Actuels



MOLÉCULES CHIRALES

A. Collet, J. Crassous, J.P. Dutasta et L. Guay

Molécules chirales est un ouvrage très diversifié, traitant des principes fondamentaux et des applications de la chiralité en chimie. Ce livre s'adresse aux chercheurs, aux enseignants et aux étudiants interpellés par la chiralité, phénomène commun mais souvent ignoré.

• Parution mars 2006 • 2-86883-849-9

Collection Science des Matériaux



LES ZÉOLITHES, un nanomonde pour la catalyse

M. Guisnet

Ce livre comprend 14 chapitres présentant d'un point de vue fondamental et d'un point de vue appliqué les matériaux zéolithes et les réactions qu'ils catalysent. Le lecteur pourra consulter en annexe des documents rappelant de façon succincte les notions de base sur la catalyse hétérogène, les réacteurs utilisés industriellement et au laboratoire, etc. L'ouvrage est destiné aux élèves des Ecoles d'Ingénieur, aux étudiants de Master et de Doctorat. Il servira également aux industriels et chercheurs.

• Parution mars 2006 • 2-86883-826-X



En vente chez votre libraire habituel ou à EDP Sciences - 17, av. du Hoggar - P.A. de Courtabœuf
BP 112 - 91944 Les Ulis Cedex A - Tél. : 01 69 18 75 75
www.edpsciences.org



A noter : les membres de la SFC bénéficient d'un tarif préférentiel sur tous les Cahiers de formulation.

• www.sfc.fr/Publications/cahiers/cah2_pres.htm

Commande sur le site ou à adresser à Nadine Colliot, SFC, 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris.

Tél. : 01 40 46 71 66. Courriel : adhesion@sfc.fr.

Le laboratoire de Robert Collongues (1950-2000)

Une école de recherche aux débuts de la chimie du solide

Pierre Teissier

Résumé Cet article décrit la genèse puis l'évolution de l'école de recherche fondée par Robert Collongues, qui a contribué à l'émergence de la chimie du solide en France à partir des années 1950. Avec ses évolutions, que ce soit au niveau des thèmes de recherche ou des institutions, ce laboratoire constitue un cas exemplaire d'une école de recherche en science. Les deux schémas présentés *figures 1* et *3* offrent des portraits dynamiques de cette école au cours du temps. L'article insiste sur la transmission et la construction des connaissances (savoirs et savoir-faire) d'une génération de chercheurs à la suivante, afin de mettre en lumière les traits principaux de la méthode Collongues sur les plans technoscientifique, institutionnel et humain, dans un environnement économique mouvant. Il montre ainsi l'évolution des modes de production des savoirs au sein de cette branche de la chimie du solide française.

Mots-clés Chimie du solide, matériaux, école de recherche, transmission des savoirs, réseau.

Abstract **The laboratory of Robert Collongues (1950-2000): a research school at the beginning of the solid state chemistry in France**

This text deals with the origins, the foundation and the evolution of the research school founded by Robert Collongues that has partly led to the birth of solid state chemistry in France since the 50's. Through its institutional and thematic evolutions, this laboratory exemplifies a typical science research school. The two diagrams (*figures 1* and *3*) portray different faces of this research school through temporal evolution. The transmission and the construction of knowledge (scientific and technical) from one generation of researchers to the following one will be stressed upon so as to enlighten the main features of the Collongues' method on the techno-scientific, institutional and human levels in a moving economic world. The new production of knowledge will thus be shown through the evolution of this branch of the French solid state chemistry.

Keywords Solid state chemistry, materials science, research school, transmission of knowledge, network.

En chimie expérimentale, l'apprentissage du métier de chercheur passe en grande partie par le laboratoire. C'est en ce sens que l'on parle d'école de recherche, comme un espace de pratiques expérimentales qui joue une double fonction de recherche et de formation. Cette notion a fait l'objet de plusieurs études menées par des historiens des sciences. En particulier, Gerald Geison l'a définie comme « *de petits groupes de scientifiques matures poursuivant un programme de recherche raisonnablement cohérent au côté d'étudiants confirmés, dans le même contexte institutionnel engageant une interaction directe et continue, aux niveaux social et intellectuel* » [1]. Cette définition limitant la notion à de petits groupes homogènes en interaction a parfois été élargie à des structures plus importantes et plus diffuses, comme le « collège invisible », la « communauté » ou les « groupes de solidarité ». Mary Jo Nye a même étendu l'école de recherche à un ensemble « *d'individus appartenant à un réseau d'institutions et de générations* » [2]. Toutes ces définitions caractérisent l'école de recherche comme un lieu de partage entre des connaissances explicites et tacites, entre l'universel et le particulier. Elles mettent l'accent, d'une part à l'échelle locale sur les moyens de transmission des savoirs entre plusieurs personnes et, d'autre part, sur le poids et les interactions des diverses institutions au niveau de l'évolution des disciplines.

Ainsi, l'école de recherche est-elle le lieu par excellence où la connaissance scientifique est simultanément créée et transmise. Ceci pose la question de la nature de la chose transmise : qu'est-ce, au juste, qui est transmis et comment ? Comment *la science faite ailleurs* vient-elle interagir avec *la science en train de se faire ici*, au sein d'un groupe ? [3]. Quelle est la part des personnalités, des institutions, du contexte économique dans le devenir de cet héritage, de ses modifications ?

La chimie, en tant que science de laboratoire à part entière, offre un terrain propice à l'étude de la transmission des savoirs et des savoir-faire au sein d'écoles de recherche. Notre étude de cas a trait à une discipline expérimentale, la chimie du solide, en train de se construire dès les années 50, à partir d'autres disciplines constituées. Elle raconte la formation d'une école de recherche autour de Robert Collongues, l'un des principaux artisans de l'émergence de la chimie du solide en France. Il s'agira de répondre à la question de la transmission des savoirs au sein d'un groupe de chercheurs réunis par un patron, dans un laboratoire en interaction avec les réseaux institutionnels et industriels dans leur ensemble. Dans quelle mesure est-il possible de parler d'« école de recherche Collongues », en chimie du solide, sur la période 1950-2000 ? En suivant une présentation chronologique

depuis l'héritage que reçoit Collongues jusqu'aux ramifications des divers laboratoires créés par ses élèves, nous essaierons aussi d'esquisser une spécificité de la chimie du solide française.

Au temps des croisades scientifiques : « Chaudronnerie » contre « Chrétienté »

La pratique de cumul des mandats

L'émergence de la chimie du solide en France s'inscrit dans le mouvement plus général de reconstruction de la science nationale après la Seconde Guerre mondiale. Néanmoins, elle s'élabore sur des bases très particulières. Au début du XX^e siècle, la chimie française a une organisation hiérarchique pyramidale. De puissantes figures, comme Marcelin Berthelot, imposent leur autorité par une concentration des pouvoirs : cumul des fonctions institutionnelles, des titres universitaires, monopole sur les étudiants, contrôle des publications... On attribue par exemple à ce système mandarin le retard français dans l'enseignement chimique de la notation atomique. Cette pratique de cumul des mandats, issue du XIX^e siècle, persiste en France au moins jusqu'à la fin des années 1960. Dans la période d'entre-deux-guerres, deux professeurs se disputent le domaine de la chimie dite minérale : Georges Chaudron et André Chrétien. Ils ont eux-mêmes été formés par des patrons puissants du début du siècle : Chrétien fut élève de Georges Urbain et Chaudron de Henry Le Chatelier. Chacun a développé ses propres méthodes scientifiques, ses stratégies institutionnelles et son fief. L'aspect un peu féodal de leur rivalité est plaisamment évoqué par leurs descendants en termes de baronnies : la « Chaudronnerie » face à la « Chrétienté ».

A la génération suivante, chaque baron forme un successeur, dépositaire de la méthode. La descendance de Chrétien s'incarne en Paul Hagemuller qui fonde, en 1961, le Laboratoire de chimie minérale structurale à la Faculté de Bordeaux (qui deviendra le Laboratoire de chimie du solide). L'héritier de Chaudron est Robert Collongues qui, dès la fin des années 50, fonde une équipe de recherche originale de chimie des solides à « hautes températures » au sein d'un laboratoire de métallurgie. A son tour, chacun va former des disciples et leur transmettre son propre savoir-faire en constituant des descendance (figure 1). Ainsi, au début des années 50, la partie de la chimie française (essentiellement une chimie minérale), qui deviendra dans les années 1970 la chimie du solide, constitue un territoire divisé en deux fiefs

fortement différenciés à trois niveaux : disciplinaire, technoscientifique et institutionnel.

André Chrétien

Le premier fief est sous la houlette de Chrétien, professeur de chimie minérale à la Sorbonne, qui mène des recherches sur la chimie des espèces en solution aqueuse et non aqueuse à température ambiante. Ses techniques expérimentales – à la fois physiques et chimiques – sont innovantes et précises, mais les théories qu'il utilise datent du XIX^e siècle. Après avoir traité de « chimie pure » jusqu'à la fin des années 30, il aborde dans les années 40 quelques sujets qui conduiront à des applications industrielles. Ingénieur chimiste (1922), provincial, d'abord enseignant à la Faculté des sciences de Strasbourg (1929-1938), il n'a eu de cesse d'étendre sa zone d'influence quand il fut nommé à la Sorbonne (1942). Il s'est efforcé de pénétrer les instances nationales de la recherche, notamment les commissions du Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) dès 1945 et de l'enseignement scientifique, notamment comme professeur (1945) et président du jury d'admission à l'École Normale Supérieure (ENS) de Fontenay-aux-Roses (1950).

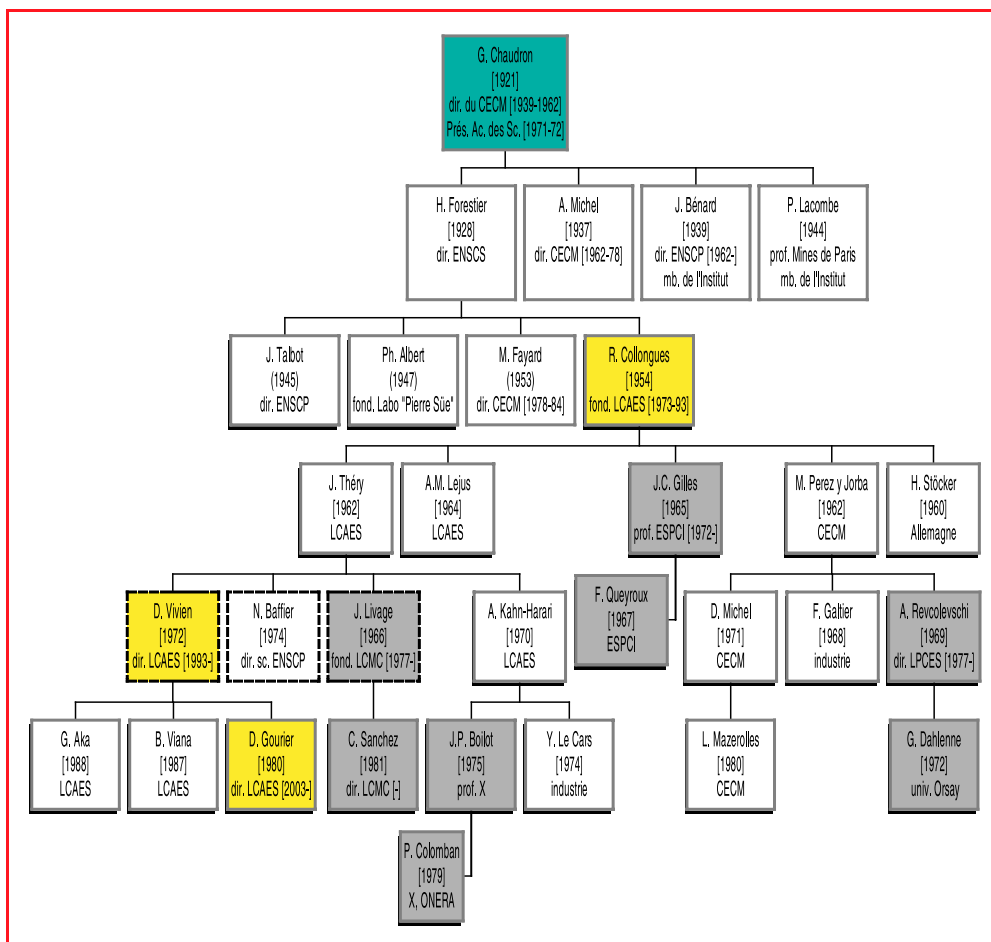


Figure 1 - Ascendances et descendance de l'école Collongues.

A l'intérieur des cases, les dates entre crochets désignent l'année d'obtention du doctorat, celles entre parenthèses, l'année d'obtention d'un DES (diplôme d'études supérieures), la troisième ligne précise une fonction institutionnelle ou le laboratoire d'activité pour les chercheurs. La couleur des cases précise le fondateur de l'école (vert), les directeurs de l'école LCAES (jaune) et les disséminations hors de l'école pour les élèves de Collongues (gris). Les cadres en pointillés désignent les chercheurs qui n'ont pas effectué leur thèse sous la direction de Collongues, mais qui l'ont rejoint après. Sigles : CECM : Centre d'Étude de Chimie Métallurgique ; ENSCP : École Nationale Supérieure de Chimie de Paris ; ENSCS : École Nationale Supérieure de Chimie de Strasbourg ; LCAES : Laboratoire de chimie appliquée de l'état solide ; LCMC : Laboratoire de chimie de la matière condensée à Paris 6 (Jussieu) ; LPCES : Laboratoire de physico-chimie de l'état Solide à Paris 11 (Orsay) ; X : École polytechnique.

Georges Chaudron

Le deuxième fief, celui de Chaudron, cultive un autre genre de chimie, bien ancré dans la chimie minérale, mais centré sur les métaux et les oxydes de fer. Chaudron emprunte ses méthodes à la métallurgie avec l'étude structurale des composés (et de leurs défauts). Il s'agit d'une chimie des espèces à l'état solide à haute température. Il transpose à la chimie minérale des théories et des techniques issues à la fois de la métallurgie (concepts et appareillage), de la chimie physique (méthodes et instruments) et de la physique (appareillage). D'autre part, la métallurgie est en lien direct avec les applications industrielles. La célébrité de Chaudron dès les années 20 est peut-être plus industrielle qu'universitaire car les diagrammes qu'il met au point lors de sa thèse sont rapidement utilisés pour le fonctionnement des hauts-fourneaux. Durant toute sa carrière, les honneurs universitaires s'accompagnent de distinctions en rapport avec les applications. Universitaire, parisien, il multiplie les ouvertures et les alliances avec le CNRS, l'Université et les écoles d'ingénieurs. En effet, dès 1939, à la mort d'Urbain, il le remplace à la direction du Centre d'études de chimie métallurgique (CECM), l'un des laboratoires les plus prestigieux du CNRS. Il obtient la chaire de chimie appliquée de la Sorbonne en 1948. Il est directeur de l'Institut de Chimie de Lille (1930-1939), puis de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris (ENSCP) (1950-1962).

Aux débuts de la chimie du solide

Malgré leurs différences de style et les conflits humains dus aux luttes d'influence, les trajectoires des deux maîtres sont étrangement semblables, chacun construisant son empire et accumulant les honneurs. Tous deux partagent un même souci de pratiquer une recherche fondamentale en vue d'applications (dans une moindre mesure pour Chrétien). A une époque où l'État français cherche à promouvoir la science fondamentale avec la création du CNRS en 1939, la chimie minérale maintient une présence industrielle au sein même du CNRS. Cette présence est perceptible, dès les années 20, dans le cas de Chaudron en lien avec la métallurgie et s'intensifie durant la période de reconstruction après la Seconde Guerre mondiale. Les déclarations de principe sur la pureté de la science dissimulent les réalités d'une reconstruction nécessaire : en 1945, le Commissariat à l'énergie atomique (CEA) est créé, sous l'impulsion de Frédéric Joliot, avec un budget qui sera vite supérieur à celui du CNRS. Le développement de l'énergie nucléaire en France va orienter une partie de cette science fondamentale vers les applications pratiques. Réciproquement, la chimie minérale a su profiter des crédits de la science appliquée pour développer de nouvelles recherches fondamentales. N'est-ce pas en transcendant l'antinomie classique entre science appliquée et science fondamentale que la chimie minérale va conduire à la naissance de la chimie du solide ? Une étude de l'école de recherche Collongues, issue de l'école Chaudron, est susceptible d'éclairer ces questions.

L'héritage de l'école Chaudron peut être brièvement résumé en quatre points. Au niveau des outils de recherche, Chaudron transmet à ses héritiers un bagage de concepts (défauts, non-stœchiométrie) et de techniques (fours, diffraction de rayons X, analyses micrographique, thermique et magnétique) de la métallurgie, eux-mêmes empruntés à la physique du solide du début du siècle. En ce qui concerne les modes de recherche, Chaudron s'appuie sur une interconnexion permanente entre la recherche ouverte (dans son

laboratoire), les organismes d'État (CEA, CNRS) et la recherche privée (industrie métallurgique). En matière de formation, le professeur Chaudron a une descendance nombreuse, qu'il entraîne aux rigueurs de l'expérience, principalement au CECM à Vitry-sur-Seine à partir de 1939. Quant aux objectifs de la chimie de la « Chaudronnerie », ils restent fortement marqués par la tradition de chimie descriptive. Même si Chaudron a adopté et adapté des concepts et des méthodes de métallurgie et de physique du solide, il n'a pas consciemment cherché à ouvrir une nouvelle discipline [4]. Voyons comment cet héritage est utilisé par l'équipe Collongues.

La formation d'un groupe de recherche original dépendant (1947-1973)

Éducation scientifique de Robert Collongues (1944-1954)

En 1947, après trois ans d'école, Robert Collongues reçoit son diplôme d'ingénieur de l'École Nationale Supérieure des Industries Chimiques de Nancy (ENSIC). Répondant à une proposition de thèse déposée à l'ENSIC, il devient le 47^e élève de Chaudron. Durant sept ans – durée typique d'une thèse d'état dans les années 50 –, il prépare une thèse sur un sujet dans la droite ligne des travaux du maître, concernant les défauts dans un oxyde de fer, le « protoxyde de fer ». De fait, les outils techniques et théoriques qu'il utilise sont les mêmes que ceux d'avant-guerre. Collongues n'a pas suivi les cours de Chaudron, mais il a été dirigé par lui lors de ses débuts au laboratoire. Le maître est dirigiste et inculque à son thésard les préceptes qui lui tiennent à cœur, les « bonnes méthodes », les « manipulations propres et reproductibles ». Le savoir-faire transmis comporte une grande part de savoir tacite visant à la rigueur expérimentale dans les pratiques de laboratoire (synthèse et caractérisation).

Collongues transforme cet acquis en adoptant l'hypothèse que la structure cristalline conditionne l'apparition et l'explication des propriétés. En supposant une relation forte entre structure et propriétés, il prête aux défauts du cristal un rôle actif, utile. Dès lors, tout en s'inscrivant dans la continuité des méthodes héritées de Chaudron, Collongues s'intéresse à l'étude de la structure cristalline réelle plutôt qu'à la structure parfaite des oxydes solides. Il recourt aux défauts et à la non-stœchiométrie pour expliquer les propriétés chimiques et physiques particulières des solides.

Le premier cycle des réfractaires (1954-1962)

Cette relation entre structure et propriétés que Collongues a dégagée lors de sa thèse va pouvoir être développée à partir de 1954. En effet, voulant poursuivre et amplifier l'étude des oxydes métalliques, Chaudron a l'idée de fonder, au sein du CECM, un groupe de recherche sur ce thème qui deviendra le « service des hautes températures ». Il en confie la direction à Collongues, fraîchement nommé chargé de recherche au CNRS. Les oxydes métalliques ont de bonnes propriétés réfractaires (résistance à la chaleur). Leurs utilisations intéressent les milieux industriels (applications en aéronautique, aérospatiale, industrie nucléaire...). Par exemple, en 1953, le CEA lance un projet d'étude sur la « zircone » (ZrO_2) dans son programme de développement nucléaire. L'équipe Collongues est choisie pour étudier ce matériau et le stabiliser. On peut y voir l'influence du maître puisque Chaudron est membre du Comité scientifique du CEA et conseiller scientifique permanent sur les questions de métallurgie depuis 1951. Ainsi

s'ouvre ce que j'appellerais le premier cycle de recherche du laboratoire Collongues sur les (super)réfractaires (1954-1962), mené en partenariat étroit avec le CEA. Durant près de quinze ans, le CEA est le principal soutien financier du groupe (hors CNRS) : il finance plusieurs thèses sur la zircone et donne de fortes sommes d'argent pour l'achat de matériel. On constate donc que le choix du premier thème de recherche de Collongues – thème qui l'occupe de 1954 à 1970 – s'inscrit à la fois dans la tradition propre au groupe Chaudron et dans la politique industrielle de la France des années 50. Au cours de la période considérée, les températures augmentent significativement : on passe de moins de 1 000 °C pour les oxydes de fer à 2 500 °C pour la zircone. La relation entre la structure et les propriétés guide alors toutes les recherches du groupe et elle est clairement explicitée dans les écrits. Par exemple, des mesures de conductivité électrique font suite à l'étude structurale de la zircone (conductrice à haute température). Le financement du CEA suggère « un lien entre les propriétés réfractaires et les applications ». Parallèlement à la zircone, le groupe poursuit l'étude des oxydes de fer et des ferrites.

Les salaires sont principalement assurés par le CNRS (à cette époque, les doctorants sont embauchés dès le début de leur thèse). Pour les recrutements d'étudiants, Chaudron s'appuie sur ses enseignements. Bien qu'il soit un professeur « pas très ordonné », les étudiants sont attirés par le personnage. La première génération d'élèves de Collongues a suivi les cours du maître, soit à la Sorbonne (Monique Perez y Jorba), soit à l'ENSCP (Jeanine Théry). On recrute aussi bien des ingénieurs que des universitaires, autant de filles que de garçons. En effet, trois des six premiers thésards de Collongues sont des femmes (1954-1964), ce qui est assez exceptionnel pour l'époque (figure 2). Les doctorants sont suivis au jour le jour par Collongues qui se montre assez directif, lui aussi. Si l'on cumule les six à sept ans du doctorat d'État (dirigé par Collongues) et les trois ans de licence universitaire (pour les cours de Chaudron), le temps de formation des étudiants atteint dix ans sous la férule de ces deux maîtres dirigeants et très exigeants en matière de rigueur. La transmission directe des connaissances tacite et explicite est ainsi très importante pour ces jeunes étudiants. Elle concerne des méthodes bien précises : c'est une pratique mixte, couplant les manipulations à la paillasse de type chimie minérale à une transposition des concepts, des instruments de mesure et des fours utilisés en métallurgie. Jusqu'en 1962, l'équipe (Collongues et la première génération de thésards) est extrêmement homogène dans ses savoir-faire expérimentaux (tacites et explicites) et ses connaissances théoriques. Elle se distingue par une maîtrise de la synthèse à haute température d'oxydes métalliques solides, polycristallins, et par une caractérisation novatrice de leurs propriétés physico-chimiques en vue d'applications industrielles. Les résultats de recherche sont publiés en français aux *Comptes rendus de l'Académie des sciences* (CRAS), par l'entremise de Chaudron, qui en tant qu'académicien (depuis 1954) soumet les articles à la revue. Dans ce petit groupe remarquablement homogène, façonné sur un « moule intérieur » [5] prégnant, débarque alors un élément exogène : Hans Jochen Stöcker. Cet ingénieur allemand jovial, formé à la Technische Hochschule de Karlsruhe, a importé dans la petite équipe des idées venues d'Allemagne, comme par exemple l'importance des



Figure 2 - Novembre 1959 : Collongues et ses six premières collaboratrices.

De gauche à droite : Anne-Marie Lejus, Francine Queyroux, Robert Collongues, Héléne Mondange, Jeanine Théry, Monique Perez y Jorba et Colette Frois. Avec l'aimable autorisation d'Héléne Mondange.

savoir-faire techniques pour un chercheur universitaire, ainsi qu'une originalité créatrice individuelle.

La période est marquée par un premier essor directif du nouveau petit patron, qui guide et forme directement à la paillasse les étudiant(e)s. En 1957, il est devenu maître de recherche du CNRS. Au vu des éléments précités, le groupe Collongues forme un « groupe de recherche » dans un sens quelque peu différent du sens traditionnel (de Geison). Les points communs sont l'unité de taille (petite : cinq à six individus identifiés), l'unité de lieu (un laboratoire institutionnel, le CECM), et l'unité d'action, ici l'orientation commune, raisonnablement cohérente, du programme de recherche (oxydes métalliques réfractaires). Cependant, le groupe (au sens de Geison) fonctionne selon un système d'échanges réciproques avec un nombre de doctorants à peu près équivalent au nombre de chercheurs confirmés. Le groupe Collongues quant à lui est très hiérarchisé (un grand baron, un petit seigneur et quelques valeureux étudiants), avec des orientations et des pratiques qui se transmettent à sens unique, du haut vers le bas (Chaudron vers Collongues, Collongues vers la 1^{ère} génération). Aux thésards, on laisse peu d'initiatives : ils ne choisissent ni les sujets ni les méthodes, et rares sont les remontées de la base vers le sommet. Le groupe pratique une science héritée du maître (imposée même par lui) et tournée vers des objectifs que le maître a choisis. De plus, alors que la définition mentionne plusieurs « groupes », l'école consiste dans notre cas en un seul groupe qui interagit peu avec les autres services du CECM ou même avec l'extérieur. Les seuls rapports signalés sont ceux que les chercheurs entretiennent quotidiennement avec les membres de l'atelier du CECM, qui assurent les réalisations plus techniques. Le groupe Collongues ressemble davantage à la superposition de trois générations, chacune adoubant la suivante, qui finit par former un réseau dont les « nœuds » Collongues, Chaudron, le CECM, le CNRS, le CEA, façonnent la matière. Sur la période 1954-1962, le groupe Collongues apparaît comme une école de recherche peu nombreuse, locale, extrêmement hiérarchisée, où la part de savoir transmis (par les maîtres) est extrêmement lourde et homogène, doublement basée sur la synthèse à haute température (qui apparaît comme un savoir-faire tacite non explicitable) et les caractérisations physico-chimiques empruntées à la métallurgie.

Le deuxième cycle des réfractaires (1962-1973)

En 1961, Collongues devient maître de conférences à la Faculté de Paris, et en 1962, Chaudron quitte les directions

du CECM et de l'ENSCP. La semi-retraite de Chaudron se traduit par une réorientation des recherches : les oxydes de fer, chers à Chaudron, cèdent la place à de nouveaux oxydes métalliques (oxydes d'aluminium, de gallium, de lanthanides) et des nitrures métalliques. Ainsi débute le deuxième cycle d'étude du groupe, basé sur de nouveaux oxydes métalliques réfractaires (1962-1973). Collongues recrute désormais lui-même les étudiants de deuxième génération, dans un large vivier parisien grâce à ses activités multiples d'enseignant : professeur à la Sorbonne (1964), chargé de conférences à l'ENSCP (1964) et à l'ENS de Saint-Cloud (1967). D'après les témoignages recueillis, il avait de réels talents d'enseignant, un charisme indéniable et une approche novatrice mêlant intimement la recherche de pointe aux contraintes didactiques. De plus, sa recherche, en étant directive, contenait une part importante de pédagogie. Ce refus d'une coupure entre les mondes de la recherche et de l'enseignement a, semble-t-il, séduit et attiré les étudiants de la deuxième génération tandis que Mai 68 venait un peu infléchir le dirigisme autoritaire des premiers temps. En 1966, grâce à l'appui de Chaudron, Collongues est élu au CNRS dans la section chimie minérale, mais il ne cesse pas pour autant toute activité d'enseignant. Au niveau de l'organisation, Collongues délègue le travail de supervision des thésards à ses premières étudiantes (Perez y Jorba et Théry, puis Lejus), rapidement promues chargées de recherche.

Ainsi, les savoir-faire acquis lors du premier cycle sont-ils directement exploités pour être enrichis. En particulier, les techniques à haute température progressent de manière sensible. Les nouveaux composés ayant des températures de fusion et de changement de phase encore plus élevées que les précédents (au-delà de 2 500 °C), les thésards des années 60 travaillent avec des fours à très haute température, en atmosphère contrôlée et sans pollution. Cet effort technique, initié par Collongues, conduit à la synthèse des premiers monocristaux d'oxydes réfractaires dès 1963-1964. La « **crystallogénèse** » (synthèse de monocristaux) est la **première innovation technique majeure depuis Chaudron**. Le couplage technique des fours (à induction de haute fréquence, à plasma, à concentration de rayonnement) aux méthodes de synthèse (zone flottante, Verneuil, Czochralski) devient le fer de lance du groupe. La crystallogénèse permet désormais d'étudier les propriétés anisotropes des composés monocristallins. La relation structure-propriétés se trouve renforcée et charpente l'effort de recherche du groupe durant les années 60. Le matériel nécessaire a été récupéré ou acheté grâce aux crédits conjugués du CNRS et du CEA. Le CNRS assure toujours l'essentiel des salaires des thésards et des permanents. Néanmoins, trois groupes industriels (Ugine, Pechiney et les Abrasifs du Sud-ouest) financent deux thèses, tandis que la Société de Traitements Électrolytiques et Electrothermiques (STEL) entretient une coopération de longue durée pour la fourniture de générateurs électriques indispensables au développement des techniques de haute température. En contrepartie, Collongues tente d'élargir le champ d'action des fours à haute température. En 1963, il fonde, avec l'appui du maître, une revue générale sur les réfractaires : la *Revue Internationale des Hautes Températures et des Réfractaires* (RIHTR), qui paraîtra jusqu'en 1976. Bien que les articles de la revue soient publiés en français, c'est un premier signe d'ouverture internationale. Celle-ci s'intensifie dès le début des années 70 par l'envoi plus ou moins systématique des étudiants en post-doctorat dans les pays anglophones. Parallèlement, la fin des années 60 marque la diminution des financements sur les réfractaires : les

applications des oxydes réfractaires semblent suffisamment abouties pour ne plus nécessiter d'importants travaux de recherche.

Définition d'une « école de recherche » locale

Quoique Chaudron (président de l'Académie des sciences en 1971) reste un puissant appui et un relais vers l'extérieur, il intervient moins dans les choix internes, et au cours des années 70, c'est Collongues qui assure la cohésion du groupe à tous les niveaux : innovation technoscientifique, recherche de sujets et de financements, influence institutionnelle. L'équipe dispose au sein du laboratoire de ses propres fours et techniques de caractérisation. La structure hiérarchique a alors le profil d'une pyramide à quatre étages : Collongues occupe seul le sommet, Théry et Perez y Jorba sont les bras droit et gauche du patron, à l'étage suivant la deuxième génération, un peu bridée par l'étage du dessus, aspire soit au départ (Jean-Claude Gilles, Alexandre Revcolevschi), soit à la direction de thèse. Plus bas encore, les thésards de la troisième génération (celle des années 70) sont aussi co-dirigés par les deux lieutenantes mais travaillent à la paillasse en contact étroit avec la deuxième génération. De la deuxième à la troisième génération, le temps de formation diminue : la durée de thèse passe de six-sept ans à quatre puis trois ans. Depuis Mai 68, Collongues dirige le groupe d'une main un peu souple. Pourtant, l'empreinte du « moule intérieur » reste forte du fait du recrutement endogène. Ce mode de recrutement, exclusif jusqu'en 1972, semble motivé par l'importance accordée au savoir tacite exigé par les techniques utilisées. De fait, pendant une quinzaine d'années (1964-1980), la crystallogénèse constitue une technique à laquelle on ne peut se former que devant le four avec son maître de thèse car elle échappe à la verbalisation et réclame un savoir tacite. Ce savoir expérimental fait la force du groupe Collongues, d'autant plus que Collongues double le savoir-faire expérimental d'une réflexion de fond sur la cohérence des thèmes de recherche successivement développés.

Il apparaît ainsi des cycles de recherche amples et homogènes d'une dizaine d'années environ pour les trois premiers. Ces cycles sont induits par une demande industrielle mais s'appuient sur des savoir-faire propres du groupe dans « un programme de recherche raisonnablement cohérent ». A chaque cycle, nous avons pu associer une génération d'étudiants agissant dans un même contexte institutionnel. Le CECM favorise une interaction sociale et intellectuelle permanente : il y a des règles de vie et des échanges intellectuels lors des discussions avec les chefs. Il en résulte des relations étroites d'une génération à l'autre (hiérarchie maître/élève) comme à l'intérieur d'une génération (camaraderie), mais surtout un esprit global inculqué par le nouveau patron. En revanche, jusqu'au début des années 70, il y a peu de relations avec les laboratoires rivaux travaillant sur des sujets voisins ou avec ceux de physique du solide. Mis à part la structure pyramidale, la période 1962-1973 dessine une « école de recherche locale au sens de Geison » mais qui ne parvient pas à constituer un réseau institutionnel (laboratoires de chimie et physique du solide, organismes d'État, industries) assez solide pour accéder à la situation décrite par Nye.

Cette localisation extrême au sein d'une entité qui l'étouffe va décider Collongues à migrer avec son équipe pour fonder un laboratoire à part entière à l'ENSCP. En effet, le lien institutionnel que constitue le CECM semble désormais entraver le développement du groupe après avoir permis son éclosion.

Tout en restant une structure propre du CNRS, en contact avec le CEA, l'équipe commence à se lier à quelques industriels privés. Si les grandes directives (cycles, financements, sujets de thèse, recrutement) continuent d'être imposées par le chef, ce pouvoir centralisateur fait face à la pression montante des divers sous-groupes de recherche, dirigés par des sous-chefs en lutte d'intérêt. Pour prendre une image empruntée à la physique, le laboratoire ressemble à un noyau atomique formé de nucléons que la concurrence tend à séparer par interaction électromagnétique, mais que la méthode Collongues soude par interaction forte. L'homogénéité de formation à la recherche qui découlait du partage global d'un savoir-faire est contrebalancée par l'hétérogénéité des formations académiques (ingénieurs ENSCP et universitaires) qui permet l'expression de savoir-faire et d'initiatives personnelles. Collongues sait accueillir favorablement ces individualités créatrices, même s'il n'en saisit pas toujours toute la portée.

La migration à Paris, la division du laboratoire et la création d'un réseau (1973-2000)

Le Laboratoire de chimie appliquée de l'état solide

En 1973, Collongues fonde le Laboratoire de chimie appliquée de l'état solide (LCAES) à l'ENSCP, tout en gardant une petite partie de l'équipe au CECM. Les liens avec l'ENSCP avaient déjà été tissés par Chaudron qui y fut enseignant puis directeur. Collongues y enseignait dès les années 60 et dix des dix-neuf premiers thésards du groupe sortaient de cette école. Collongues choisit de s'associer avec un petit laboratoire de cristallographie de l'École pour fonder un laboratoire associé CNRS/Université. La triple structure offre de nombreux avantages : l'Université permet de recruter des enseignants chercheurs, le CNRS continue à payer les salaires et l'École représente une position stratégique prestigieuse (cœur de la Montagne Sainte-Geneviève) pour recruter plus d'ingénieurs chimistes et attirer les étudiants parisiens. D'autre part, chacune des ces trois institutions fournit des crédits supplémentaires : l'École, par exemple, règle les frais de fonctionnement du laboratoire. La migration et l'alliance sont ainsi un coup de maître : c'est la première migration-crédit réussie du laboratoire. Cette double rupture, géographique et institutionnelle, s'accompagne d'une « révolution » dans la gestion du personnel. Pour la première (et la dernière !) fois, entre 1972 et 1975, Collongues fait une entorse à la règle de l'endo-recrutement. Il embauche d'un coup quatre enseignants chercheurs (dont Jacques Livage, Noël Baffier et Daniel Vivien) et une chargée de recherche exogène. Trois de ces recrues sont ingénieurs de l'École. D'autre part, le recrutement des thésards de la troisième génération s'élargit vers l'ENS, l'École de Céramique de Limoges (ENSCIL)... En sens inverse, deux chercheurs de la deuxième génération, nommés professeurs, quittent le groupe pour diriger un laboratoire : l'un, Gilles (1972), à l'École Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de Paris (ESPCI), et l'autre, Revcolevschi (1977), à l'Université d'Orsay où il y fonde le Laboratoire de physico-chimie de l'état solide (figure 3).

Trois équipes de chercheurs se forment alors au sein du LCAES dirigé par Collongues : l'équipe Théry-Vivien à l'ENSCP, l'équipe Perez y Jorba restée au CECM, et l'équipe Livage, d'abord à l'ENSCP puis à l'Université Paris 6.

Chacune de ces équipes se structure suivant un programme de recherche propre, bien distinct des deux autres. Ainsi, la cohésion géographique et thématique qui caractérisait les années 60 est-elle abandonnée. Cet éclatement fait que les thèmes de recherche sont beaucoup moins visibles qu'auparavant. Toutefois, on peut schématiquement distinguer trois grandes entités thématiques et méthodologiques.

Le groupe Théry-Vivien à l'ENSCP

• Troisième cycle d'étude :

les superconducteurs ioniques (1970-1980)

La première équipe étudie l'alumine bêta. En 1970, la Compagnie Générale d'Électricité (CGE, future Alcatel), puis EDF, avaient demandé à Collongues d'étudier la structure et les propriétés d'aluminates de sodium solides dotés de conductivités électriques exceptionnellement élevées : « les superconducteurs ioniques », dont le plus connu est l'alumine bêta. Cet oxyde passionnait l'Amérique depuis 1967, car grâce à sa structure, il constituait une promesse de fabriquer des accumulateurs sodium-soufre très performants pour les voitures. La demande industrielle de la CGE joue en 1970 pour l'alumine bêta le même rôle de déclencheur-financeur auprès du laboratoire qu'avait eu le CEA en 1954 pour la zircone. Les industriels ont choisi l'équipe Collongues car des travaux sur la structure de l'alumine bêta y ont été menés (1962) sans pour autant déceler la propriété de superconduction. En tant que spécialiste de la structure, Théry est chargée de mener l'étude approfondie de la superconduction ionique offerte par cet oxyde d'aluminium avec certains élèves de la troisième génération et les investissements privés. D'où une période de production intense durant laquelle le groupe Collongues se distingue sur la scène internationale et prend place dans la compétition pour la batterie solide du futur. Ce troisième cycle d'étude (1970-1980), celui de l'alumine bêta, induit par une demande industrielle, se développe une nouvelle fois en misant sur les connaissances structurales acquises lors du cycle décennal précédent.

Cependant, l'équipe doit aussi acquérir des savoir-faire supplémentaires pour rester compétitive. L'étude de la structure monocristalline doit être affinée au niveau nanométrique (par la diffusion des RX et la microscopie électronique) pour suivre les mécanismes de conduction par mouvement d'ions. De plus, l'équipe s'efforce de chercher des propriétés physiques nouvelles (électrique, optique, spectroscopique...), essentiellement par spectroscopie. Ces techniques étant peu familières à la culture du laboratoire jusque-là, deux mesures sont prises. D'une part, Collongues recrute des chimistes nouveaux, doués de compétences en spectroscopie : Livage puis Vivien. D'autre part, il conclut des alliances avec les laboratoires de physique du solide (Guinier et Friedel à Orsay pour la diffusion X et la résonance magnétique nucléaire, Sapoval à Polytechnique, Paris 6...), de spectroscopie (infrarouge et Raman à Thiais) et de métallurgie (Fayard à l'ENSCP pour la microscopie électronique). La structure cristalline conditionne les propriétés dont découlent les applications. Les années 70 marquent le début d'une étude structurale plus fine, nécessitant le recours à la mécanique quantique. Les thèses sont financées par le privé d'abord, puis lorsque l'euphorie industrielle retombe, par les actions thématiques programmées (ATP) du CNRS. A la fin des années 70, les investisseurs ont compris qu'une batterie au sodium-soufre n'était pas encore viable industriellement et les recherches fondamentales sont arrêtées faute d'intérêts privés.

Ce troisième cycle assoit « la méthode Collongues ». Après coup, Collongues définit la chimie du solide qu'il a

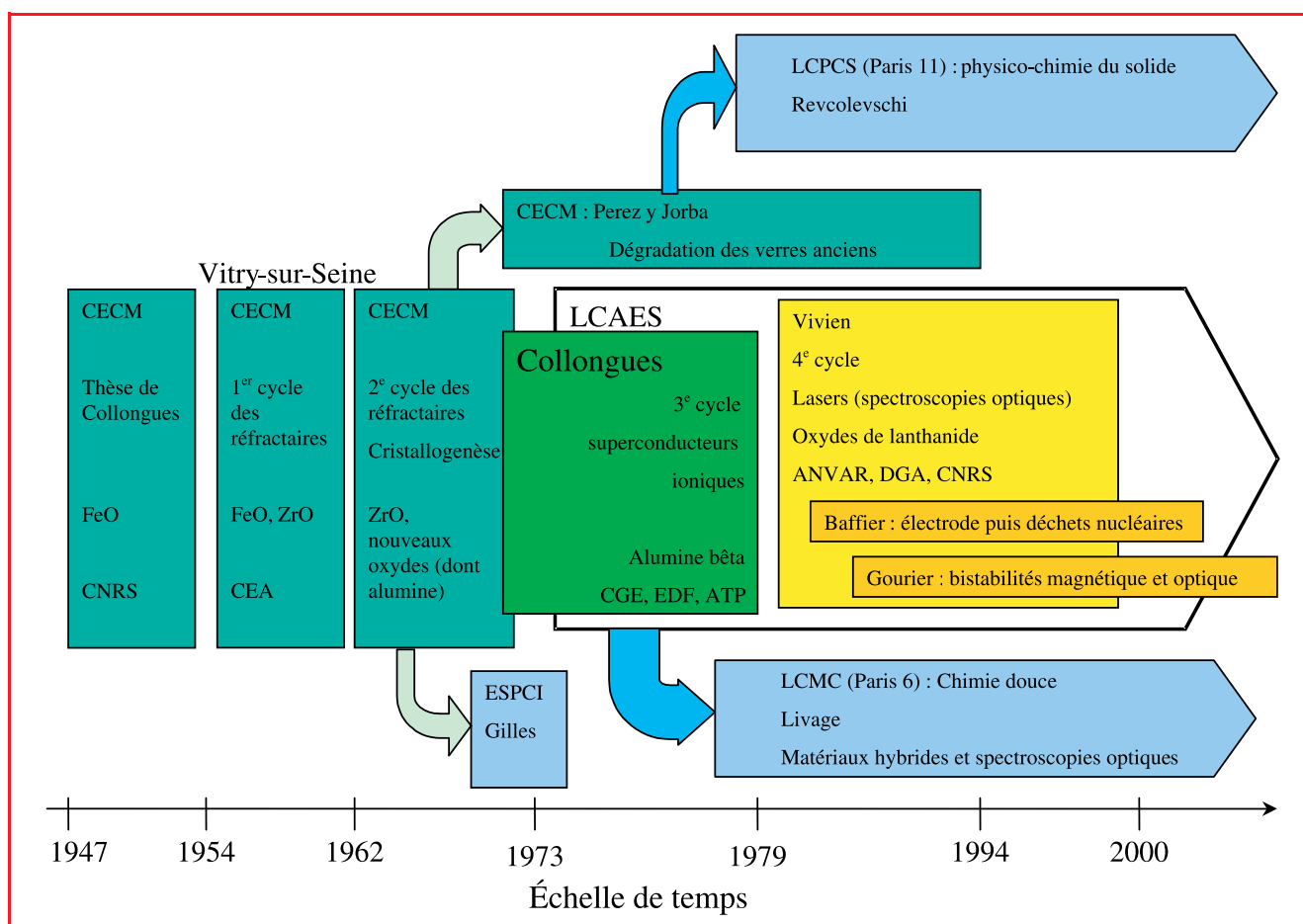


Figure 3 - Diagramme simplifié des différentes écoles de recherche « Collongues » au cours du temps.

pratiquée comme « la double relation [structure-propriétés, propriétés-applications] tournée vers l'étude des solides utiles ». Pour ce faire, le chimiste doit s'appuyer sur des savoir-faire expérimentaux en synthèse, une pratique des mesures physico-chimiques de base (au sein du laboratoire) et une ouverture interdisciplinaire grandissante (physique du solide, spectroscopie) pour les théories et les mesures plus poussées (collaborations inter-laboratoires). Le laboratoire Collongues s'inscrit alors dans un réseau de laboratoires de recherche, d'institutions étatiques et d'industriels, formant en France « la communauté de l'alumine bêta ». Les alliances touchent des laboratoires complémentaires et non pas concurrents.

- *Quatrième cycle d'étude : les lasers (1980-2000)*

Au sein du laboratoire de l'ENSCP, l'étude de l'alumine bêta (menée par Théry) sert de point d'ancrage aux travaux suivants (menés par Vivien). En 1979, quatre chercheurs du groupe (Vivien, Théry, Lejus, Kahn-Harari) mènent une étude par résonance paramagnétique électronique (RPE) et spectroscopie optique d'un composé de même structure que l'alumine bêta mais contenant des ions lanthanides ; cette association induit un effet quantique laser intéressant. Ils sont convaincus par une personne de l'ANVAR (Agence Nationale pour la Valorisation de la Recherche) de déposer un brevet pour protéger leur invention. Dès 1980, les industriels s'intéressent au projet et donnent de l'argent pour continuer. De cette triple rencontre du groupe (avec un effet laser, « un homme qui a du nez » et des personnes qui ont de l'argent), débute le quatrième et dernier cycle du laboratoire Collongues : le cycle des lasers (1980-2000). C'est la **technique RPE** qui représente la **deuxième innovation techni-**

que majeure depuis Chaudron. Néanmoins, Collongues n'en est pas l'artisan principal ; il en a certes permis l'installation au laboratoire, mais cette technique est importée et maîtrisée par deux chercheurs exogènes, Livage et Vivien, qui l'ont eux-mêmes apprise en post-doctorat en Angleterre. L'équipe va alors se regrouper autour de ce thème qui attire des crédits en cascade. Le CEA suit le mouvement car les lasers sont potentiellement intéressants pour les centrales nucléaires du futur, puis vient la Direction Générale de l'Armement (DGA), suivie par Rhodia, Philips et enfin les industries biomédicales. Ainsi, les études se déplacent-elles des propriétés de conduction électrique vers les propriétés optiques laser des matériaux, subséquemment la direction des opérations glisse de Théry vers Vivien. Le groupe Théry, devenu groupe Vivien, se spécialise en spectroscopie (absorption optique, fluorescence) et fait alliance avec les laboratoires de physique du solide, de spectroscopie et d'optique. Au niveau théorique, la mécanique quantique occupe une place centrale. La nouvelle problématique, « laser = matrice + dopants », détermine la méthode Vivien (1980-2000) comme une méthode Collongues (1970-1980) modifiée. La première relation « structure d'où propriétés » se dédouble : les propriétés découlent certes de la structure cristallographique, *mais aussi* des dopants. Toutefois, la cristallogénèse reste le point d'appui de l'étude globale pour que les propriétés optiques soient mises en lumière. Les propriétés optiques deviennent une condition nécessaire des études tournées vers les applications. Paradoxalement, alors que la thématique laser réduit les propriétés à l'optique, elle élargit les techniques expérimentales et les connaissances théoriques vers la spectroscopie. Durant les années 80, la base méthodologique

reste la même que celle des années 70, c'est-à-dire essentiellement chimie du solide (cristallogénèse, structure, propriétés, applications). Durant les années 90, des glissements thématiques élargissent les domaines d'étude avec deux nouveaux groupes : Baffier développe l'étude de matériaux d'électrode avant de se réorienter vers le confinement des déchets nucléaires dans des verres, alors que Gourier oriente les recherches vers des phénomènes fondamentaux de bistabilité magnétique puis optique.

Héritier en droite ligne de l'axe de recherche de Collongues, qu'il a complété par des techniques nouvelles (RPE et spectroscopie optique) et un ancrage dans la mécanique quantique, Vivien rétablit la tradition de recrutement endogène en choisissant principalement ses thésards à l'ENSCP, puis en embauchant certains d'entre eux après leur thèse. Le groupe Vivien (1980-2000) adopte cependant une structure hiérarchique plus souple et une stratégie de diversification des sujets avec une constellation de petites équipes (1990-2000). Les générations autrefois distinguées en fonction des cycles de recherche se chevauchent peu à peu tandis que le temps de formation des chercheurs se réduit à trois ans. La méthode Collongues se dilue sous l'effet des apports exogènes, apports d'autant plus importants que les nouveaux arrivants se retrouvent à la tête des nouvelles équipes : Vivien et Baffier n'ont pas effectué leur thèse au laboratoire, Gourier est principalement formé par Vivien sur la RPE, qui échappe à Collongues. L'unité intellectuelle de l'ensemble est dès lors moins évidente. Ceci est sans doute aussi dû à l'inflation du nombre de publications, du nombre de thésards, du nombre de chercheurs et du tout informatique. Le fil directeur du laboratoire, que constituent les matériaux laser, se perd dans le foisonnement d'une recherche plus instable où, au sein de la thématique optique laser, apparaissent des microcycles de recherche de la durée d'une thèse. La perte d'une méthode cohérente, clairement exprimée, fait qu'il est difficile d'y retrouver une école de recherche.

Le groupe Perez y Jorba au CECM

A Vitry, la deuxième entité du laboratoire se regroupe autour de deux pôles : les matériaux hérités du deuxième cycle (oxydes métalliques monocristallins et haute température) et les matériaux amorphes, les verres. Au début des années 70, l'écologie comme la pollution sont dans l'air du temps. Collongues confie au groupe de Perez y Jorba un sujet sur la détérioration des vitraux des cathédrales (puis des verres anciens) par les gaz d'échappement (1972). Le sujet parvient à Collongues par l'intermédiaire de deux élèves de l'ENSCP, en stage au laboratoire du Ministère des Affaires culturelles à Champs-sur-Marne. Le nouveau thème de recherche est particulier par la **structure amorphe** et non plus cristalline, et par son aspect appliqué, non directement lucratif, qui répond au besoin de l'État de sauvegarder le patrimoine culturel. L'équipe montre que ce sont des attaques acides dues aux gaz d'échappement des voitures qui sont responsables de la détérioration, puis met au point diverses méthodes de protection. De fait, la méthodologie générale employée (1973-1994) est la même que celle de Collongues sur la période 1970-1980. De même, la thématique des oxydes métalliques n'innove pas et suit seulement l'amélioration des techniques expérimentales (microscopie électronique). Ayant hérité du matériel le plus encombrant, non transportable (fours), le groupe de Vitry a globalement poursuivi le même type de recherche qu'avant la migration.

Pourtant, malgré les succès technoscientifiques, peu est fait, semble-t-il, pour permettre à cette équipe de se

développer : pas de recrutement direct mais en deuxième main (par Collongues), pas de sujets aux applications potentiellement lucratives (la culture et l'environnement réunis), pas de nouveaux équipements (efforts basés sur Paris), pas de nouveaux permanents recrutés à partir de 1984... L'ombre du patron règne sur un territoire (géographique, thématique, institutionnel, humain) qu'il a lui-même déserté. Les trois générations de chercheurs (1^{ère}, 2^e et 3^e) y sont présentes mais avec un seul individu pour chacune. La taille critique est trop faible et l'équipe disparaît institutionnellement lorsque le chef part à la retraite en 1994. Ceci pose la question suivante : une école de recherche qui n'évolue pas (ou peu) au contact des nouvelles demandes de la société technico-économique est-elle vouée à disparaître ?

Le laboratoire de chimie et des matériaux condensés

Le groupe Livage à l'Université Paris 6

La troisième entité créée à partir du groupe Collongues illustre l'importance de la demande industrielle. A son arrivée au laboratoire en 1972, Livage commence à travailler sur un sujet industriel de dorsale antistatique pour les pellicules photographiques, proposé par Kodak France. C'est une nouvelle fois l'intervention de l'industrie (1972-1977) qui conduit au choix de ce nouveau thème de recherche (après le CEA en 1954 et la CGE en 1970). Pourtant, la proposition ressemble à une diablerie puisque l'industriel prend les brevets sans en parler aux chercheurs. Ce départ houleux conduit néanmoins Livage vers la réalisation de **gels** et l'étude des **phases amorphes** par diverses méthodes spectroscopiques (notamment RPE au début). Il s'intéresse aux oxydes semi-conducteurs amorphes, en particulier l'oxyde de vanadium, V_2O_5 . Le thème est fédérateur, Livage forme une petite équipe autour de lui et commence à étudier les amorphes et les gels à température ambiante : c'est le début de ce qu'il baptise « chimie douce » en 1977 [6]. Nommé professeur à l'Université Paris 6 en 1974, Livage quitte l'ENSCP en 1977 pour fonder un laboratoire avec la bénédiction et l'aide matérielle de Collongues. Les deux entités resteront unies dans un même laboratoire associé du CNRS. C'est la deuxième migration-crédation réussie du laboratoire Collongues par laquelle Livage prend son indépendance après cinq ans auprès de Collongues. Par une stratégie d'étroite collaboration avec les industriels, d'ouverture internationale, d'un recrutement important et varié, d'un soutien de Collongues, le laboratoire Livage se développe très rapidement tout en acquérant une indépendance de plus en plus grande. En une dizaine d'années (1977-1986), il atteint la taille de la structure-mère de l'ENSCP avec une vingtaine de chercheurs permanents.

Le laboratoire Livage (1977-2000) effectue une triple rupture thématique, technique et méthodologique par rapport à la méthode Collongues. L'étude du solide cristallin perd son statut central pour constituer une référence parfaite pour l'étude centrale des amorphes (1972-1977), puis des gels (1977-1990) et des hybrides (1990-2000). Dès le départ, ces sujets s'appuient sur une forte demande en applications industrielles. La rupture thématique s'accompagne d'une rupture instrumentale : les techniques de spectroscopie (RPE puis surtout RMN, IR, photo-électrochimie) prennent une place centrale dans les caractérisations. Enfin la méthode, tout à fait différente de celle de Collongues, rationalise les différentes étapes de la synthèse par la construction de modèles. Le recours aux théories chimiques contemporaines est indispensable (chimie quantique, champ de ligands...). La

triple rupture montre une discontinuité entre la chimie du solide de Collongues et la chimie que pratique Livage. Les deux relations « structure-propriétés » et « propriétés-applications » sont remplacées par trois étapes en interaction : (1) modélisation de la synthèse au cours d'un processus continu qui va de la molécule au matériau (rupture méthodologique), (2) caractérisation de la structure et des propriétés à chaque étape du processus de synthèse (rupture technique), (3) rationalisation des conditions opératoires en vue de développer des applications ciblées (rupture thématique). L'effort de modélisation implique des outils informatiques accrus : les caractérisations expérimentales permettent l'accès au déroulement de la synthèse qui est ensuite modélisée. Les connaissances (expériences et modèles) qui en découlent permettent de jouer sur les conditions opératoires de la synthèse afin d'obtenir un matériau ciblé aux applications potentielles.

Cette méthodologie de recherche caractérise une discipline à part entière, **la chimie douce**, dont Livage est considéré comme le co-fondateur, avec Jean Rouxel et Michel Tournoux à Nantes. Le laboratoire Livage est plus homogène dans la mesure où il profite de l'élan de la chimie douce qu'il constitue et qui le constitue. Je n'essaierai pas de définir une école de recherche Livage. Une remarque cependant : c'est en préparant ses cours de mécanique quantique pour les étudiants de l'ENSCP que Livage s'y est vraiment intéressé, l'enseignant a influencé le chercheur. C'est aussi ce message que Collongues a transmis tout au long de sa carrière.

Conclusions

Pour résumer les évolutions majeures observées au sein du laboratoire Collongues sur la période 1980-2000, portons un regard croisé sur les trois groupes. Quelle(s) voie(s) nouvelle(s) ont emprunté(es) les descendants ? Quelle est la postérité de la méthode Collongues (1954-1980) sur la période suivante (1980-2000) ?

Au cours des années 80, l'influence scientifique de Collongues s'amenuise. Il reste pourtant à la tête du laboratoire jusqu'à sa retraite en 1993 (figure 4). Durant la période 1988-1993, il assure une transition douce en choisissant Vivien comme successeur et en le formant à la direction du laboratoire. Vivien, s'il est alors chargé de trouver des contrats, ne

cherche pas à prendre le pouvoir institutionnel jusqu'au départ du patron. D'autre part, Collongues a aidé Livage à s'installer dans une structure indépendante à Jussieu et lui a même confié la direction de l'Unité de recherche associant les deux laboratoires. Comme Chaudron l'avait fait pour lui, Collongues encourage l'ambition de certains de ses successeurs et favorise leur ascension. Il est remarquable qu'il laisse le champ libre à des chercheurs qu'il n'a pas formés.

Cet élément est indispensable pour comprendre l'évolution ultérieure des groupes et le recours à une interdisciplinarité plus importante. Les deux nouveaux directeurs (Vivien et Livage) choisissent des orientations spectroscopiques que le patron accepte sans en sentir toute la portée. Jusqu'à la fin, Collongues reste **chimiste**, favorable certes aux excursions en physique et aux décroissements interdisciplinaires, mais très attaché à la partie synthèse et à la cristallogénèse. Il ne semble pas se passionner pour la mécanique quantique, la modélisation et l'informatique. Or précisément, la chimie des années 80 incorpore la chimie quantique et celle des années 90, la chimie de modélisation. En chimie du solide, la partie synthèse ne suffit plus comme le suggère la disparition rapide du groupe de Vitry, resté très attaché aux méthodes du patron. Au sein du laboratoire, les spécialistes de cristallogénèse participent à un grand nombre de sujets mais comme prestataires de service, sans plus coordonner les équipes. Les nouveaux chefs sont des **physico-chimistes** ou des **chimistes spectroscopistes**. D'ailleurs, les articles du LCAES, d'abord principalement publiés en chimie, ont glissé vers les revues de physique (figure 5). La concurrence imposant des caractérisations aussi précises que possible, les mesures de base sont toujours effectuées au laboratoire, mais les chimistes doivent déléguer une partie de leur expérimentation aux physiciens. Sur la période 1970-1980, les collaborations impliquaient un seul thésard qui pouvait aller travailler dans d'autres laboratoires. Ceci n'est plus suffisant parfois et les collaborations impliquant deux thésards (un physicien et un chimiste) en binôme travaillant sur le même sujet deviennent plus nombreuses car elles permettent des approches complémentaires. Les thèses de chimie du solide se déplacent vers la physique : le laboratoire de chimie perd son caractère central et ne développe plus seul l'alpha (synthèse) et l'oméga (caractérisations) de la recherche, mais se

trouve relayé par d'autres centres de production. L'heure est au « compromis d'efficacité » : le renforcement des **alliances avec des laboratoires de physique** induit la perte d'un pouvoir décisionnel fort au profit d'un gain en précision sur les propriétés et les applications. L'excellence exige l'alliance. Ainsi, à une structure de laboratoire fortement hiérarchisée à l'intérieur et faiblement corrélée à l'extérieur, succède l'émergence d'un réseau de laboratoires de physique en fortes interactions avec un laboratoire de chimie aux structures internes plus souples, constitué de sous-groupes de recherche de plus en plus autonomes.

Dans le même temps, au niveau des applications, les organismes d'État ont tendance à se désengager (les thésards ne sont plus recrutés par le CNRS dès le début de la thèse, le CEA n'a plus que des contrats ponctuels...) sauf dans le domaine militaire (DGA), au profit des industriels. Aux crédits stables à long terme des Trente Glorieuses, ont succédé depuis une vingtaine d'années, **les financements ponctuels** des groupes privés, plus dépendants d'une **conjoncture**



Figure 4 - Fête champêtre à l'occasion du départ à la retraite de Robert Collongues en 1993. Photo : LCAES.

à court terme. La réussite des applications et l'efficacité des matériaux deviennent le critère primordial du succès d'une recherche. D'où la question ouverte : quelle est la part de liberté des groupes et des directeurs de recherche face à la science privée et les besoins d'applications qu'elle implique ? Les chercheurs déposent plus de brevets au cours de leur carrière (deux pour Collongues contre dix pour Vivien et quinze pour Livage). La dépendance n'a-t-elle pas glissé, de manière radicale, des demandes de l'État providence pour le bien du plus grand nombre vers les exigences des intérêts privés d'un petit nombre ? Les chercheurs subissent cette double exigence des pouvoirs publics et privés en s'efforçant de poursuivre au maximum ce qu'ils appellent une recherche fondamentale, mais qu'il conviendrait peut-être de nommer une « recherche fondamentale-appliquée ».

Ainsi, par suite de l'apport de chercheurs exogènes qui ont provoqué un virage vers la spectroscopie, l'école de recherche classique a-t-elle connu une importante mutation qui se signale par de nouvelles normes cognitives et de nouveaux modes de prise de décision, de « nouveaux modes de production des savoirs » [7]. Le nouveau pouvoir apparaît plus collégial (moins mandarin), la création de connaissances plus transdisciplinaire (création d'un réseau de laboratoires en interaction). Le noyau local répond à la définition de l'école de recherche au sens de Geison, tandis que le réseau d'institutions et de générations rappelle la définition de Nye. Ce réseau est à la fois étendu, hétérogène et fragile dans la mesure où il forme un nœud entre plusieurs réseaux : la recherche publique, ample tissu d'universités (Paris 6 à Jussieu et Paris 11 à Orsay), d'écoles d'ingénieurs (ENSCP, ESPCI, ENS, ENSCIL) et du CNRS filé par les intérêts industriels, les conjonctures économiques du marché et les politiques nationales. Au travers de ces multiples réseaux imbriqués les uns dans les autres, la production des savoirs apparaît comme une **spectaculaire hybridation** d'influences et de contraintes diverses issues de la matière, des personnes, des instruments et de la société, qui brise définitivement le « moule intérieur » qui a bel et bien disparu s'il fut autre chose qu'un mythe. Pourtant, les idées directrices de Collongues n'ont pas été oubliées. L'utilité des matériaux et de leurs applications impliquant le recours industriel, le lien entre structure et propriétés, la maîtrise de la synthèse restent des exigences primordiales. De plus, subsistent le lien très fort entre la recherche et l'enseignement, la rigueur expérimentale et la droiture intellectuelle dans l'agencement des idées. Enfin, le développement des réseaux de **laboratoires de chimie et de physique** est une conséquence de la nécessité des transpositions interdisciplinaires qui avaient été lancées par Chaudron.

La disparition de « l'école de recherche » Collongues apparaît alors peut-être comme une des marques les plus tangibles de son succès. En effet, les méthodes utilisées au sein du laboratoire depuis les années 60 sont aujourd'hui devenues la norme dans le domaine très vaste des matériaux – voire de la science contemporaine. Comme si, par diffusion des pratiques locales, la méthode s'était globalement diluée. Aujourd'hui qui peut encore ignorer l'efficacité et la fécondité d'une **approche interdisciplinaire** ? Quel chimiste remet en

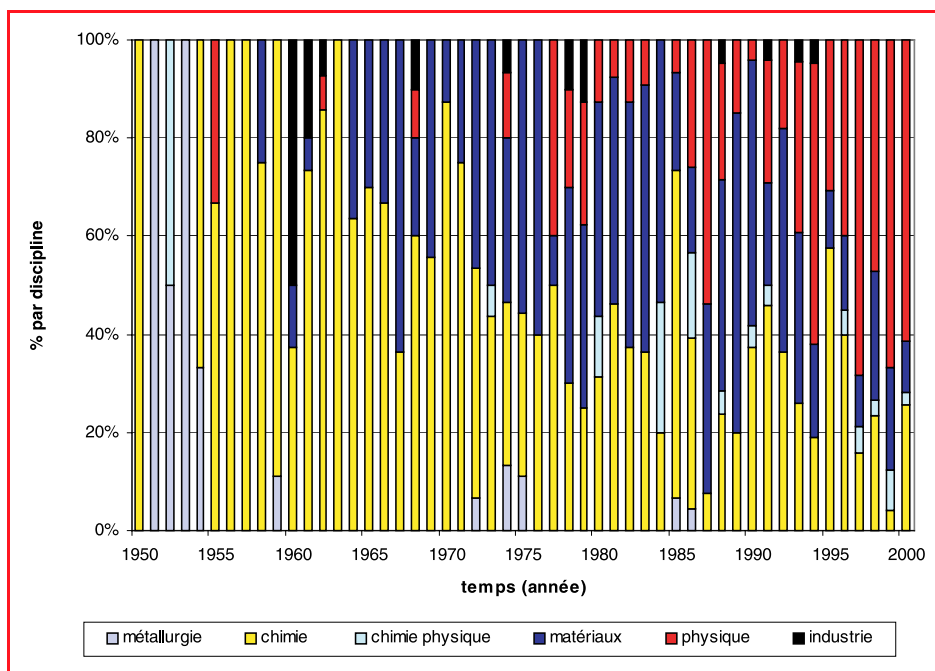


Figure 5 - Évolution des publications du LCAES par disciplines.

cause le lien qui unit la **structure** d'un composé aux **applications** à travers ses **propriétés** ? Mais ce serait oublier que l'histoire constitue un mouvement plus ample travaillé de multiples influences, que les diffusions de connaissances sont des processus non linéaires, que le laboratoire Collongues constitue un laboratoire de chimie du solide parmi d'autres, influent certes, mais soumis aux interactions avec ses concurrents (groupes de Hagemuller, de Félix Trombe, de Jean Flahaut...) et aux changements de son époque.

L'auteur remercie toutes les personnes qui l'ont aidé par leurs témoignages et la recherche de sources inédites, en particulier les membres du LCAES.

Notes et références

- [1] Geison G., Scientific change, emerging specialities, and research schools, *History of Science*, **1981**, 9, p. 20.
- [2] Nye M.J., National Styles? French and English chemistry in the nineteenth and early twentieth centuries, *Osiris*, **1993**, 8, p. 32.
- [3] Latour B., Woolgar S., *La vie de laboratoire. La production des faits scientifiques*, La Découverte, Paris, **1988**.
- [4] Cornet M., Histoire du centre d'études de chimie métallurgique, *Cahiers pour l'histoire du CNRS*, **1989**, 5, p. 59.
- [5] Terme popularisé par le biologiste matérialiste Buffon au cours d'un débat sur « le développement embryonnaire » qui l'opposa au leibnizien Maupertuis au milieu du XVIII^e siècle.
- [6] Livage J., La chimie douce, *Le Monde*, 26 oct. **1977**.
- [7] Gibbons M. et al., *The new production of knowledge. The dynamics of science and research in contemporary societies*, SAGE Publications, Londres, **1994**.



Pierre Teissier

Ingénieur ESPCI, il est doctorant en histoire des sciences à l'Université Paris 10 - Nanterre*. Sa thèse porte sur « L'émergence de la chimie du solide en France après la Seconde Guerre mondiale (1950-2000) ».

* EA 373 - Histoire de la philosophie, Histoire et philosophie des sciences, Université Paris 10 - Nanterre, 200 avenue de la République, 92001 Nanterre.
Courriel : pierreteissier@yahoo.com

Chimistes et pharmaciens, experts dans la société civile au XIX^e siècle

Marika Blondel-Mégrelis



Émile Roux, médecin français (1853-1933) collaborateur de Pasteur, travaillant au vaccin de la diphtérie, en train d'extraire le sérum des chevaux inoculés (*Aventures scientifiques, Savants en Poitou-Charentes du XVI^e au XX^e siècle*, Dhombres J. (éd.), Les éditions de l'Actualité Poitou-Charentes, 1995).

Préparée pendant plus d'un an, la première journée d'étude conjointe du club d'Histoire de la chimie de la Société Française de Chimie, de la division d'Histoire de la Chimie de la Société Royale Belge et de la Sectie Historiek de la Koninklijke Vlaamse Chemische Vereniging (KVCV, Belgique) s'est tenue dans la salle musée Couvreur, à Louvain-la-Neuve, le 10 décembre 2004. Le projet général en était le suivant :

Science triomphante du XIX^e siècle, la chimie ne doit pas seulement cette qualification aux développements théoriques remarquables qui émaillent le siècle. Le leitmotiv qui clame l'utilité de cette science, en plus de sa noblesse intellectuelle, depuis le début des temps modernes, semble enfin voir sa réalisation : dans tous les secteurs de la société, le chimiste, et son alter ego le pharmacien, est appelé en tant qu'expert pour résoudre des énigmes judiciaires, améliorer les procédés industriels, veiller à la salubrité et l'hygiène publiques, vérifier la qualité de l'alimentation et détecter les fraudes, évaluer l'impact de la pollution industrielle et détecter les maladies professionnelles...

Siècle de la chimie triomphante, le XIX^e est donc aussi et peut-être surtout celui où le statut du chimiste s'affermi dans des secteurs essentiels de la société civile. Ce

processus mène à terme à la reconnaissance d'une profession aux aspects et débouchés multiples, bien plus large que la seule fonction d'enseignant, secondaire ou supérieur.

Ces rôles multiples ne sont pas toujours pleinement pris en compte par l'historiographie et échappent à l'histoire du développement des théories et pratiques scientifiques qui se confinent plus volontiers aux lieux académiques. L'ambition de cette première journée d'étude conjointe des sections historiques de la SRC/SFC/KVCV était d'aborder quelques-uns des champs d'action de cette expertise en confrontant les expériences belges et françaises.

Les résumés des conférences qui ont été présentées, ponctuées de débats riches et animés, sont rapportés ci-après (le nom du conférencier apparaît en italique).

Experts et qualité de l'eau de la Seine au XIX^e siècle

Laurence Lestel (CNAM Paris - Centre d'Histoire des Techniques et de l'Environnement)

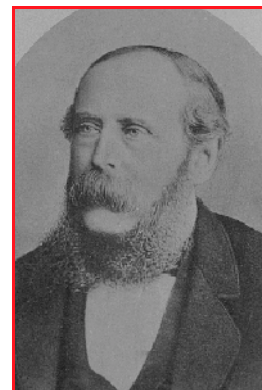
Nous nous sommes intéressés à la genèse des critères de qualité de l'eau en France au XIX^e siècle, en recherchant non seulement quel était l'état d'avancement des connaissances qui pouvait permettre de définir de tels critères, mais aussi le rôle que s'attribuent les experts chimistes dans la définition de ces critères et la manière dont l'État a pris en compte ces expertises pour prendre des décisions publiques.

Les premiers instruments de mesure de qualité de l'eau ont été utilisés dans les années 1840 et le questionnement de la présence d'éléments mineurs toxiques dans l'eau potable a émergé dans la deuxième partie du XIX^e siècle. Ainsi s'est mis en place la nouvelle science hydrologique qui aboutira à la création de l'Institut d'Hydrologie et de Climatologie à Paris en 1913.

Jean-Servais Stas et la pollution industrielle

Jean-Jacques Heirwegh (Université Libre de Bruxelles)

Jean-Servais Stas (1813-1891), membre du Conseil supérieur d'hygiène publique et d'opinion libérale, participa à plusieurs enquêtes sur les causes et les effets de la pollution provoquée par des établissements industriels, en particulier à Bruxelles (usine chimique Van der Elst à Saint-Gilles, fabrique de porcelaine à Ixelles, etc.),



Jean-Servais Stas.

et donna d'importants rapports aux jurys d'expositions universelles (Paris 1855, Londres 1862). Le rapport sur les établissements Kuhlmann (1856) dans le Nord de la France montre l'étendue de l'expertise du chimiste, indique ses critiques par rapport à la situation en Belgique et met en lumière la difficile mission de concilier « *la liberté de l'industrie, la libre concurrence (...)* [et le] *progrès de l'esprit humain* ».

Les pharmaciens et les chimistes du Conseil de salubrité de la Seine (1801-1830)

André Guillaume (CNAM Paris - Centre d'Histoire des Techniques et de l'Environnement)

Composé de pharmaciens, de chimistes et de médecins, le Conseil de salubrité du département de la Seine (Paris et sa première couronne) est créé en 1801 par le préfet de Police pour examiner les boissons falsifiées et les épizooties, surveiller les manufactures et les ateliers insalubres ; ainsi, il avise l'autorité centrale quant à l'implantation de fabriques nouvelles incommodes ou dangereuses. Il aide aussi les fabricants à adopter des techniques moins polluantes ou énergétivores. En 1803, ses compétences sont déployées : il visite les prisons et dirige les secours publics et il est chargé de promouvoir, avec les architectes de la petite voirie et les commissaires de police, la nouvelle urbanité : meilleur éclairage nocturne, contrôle des eaux de surface, réduction des fièvres paludéennes, élimination des eaux croupies, meilleure sécurité. L'efficacité du Conseil est confirmée par le décret du 15 octobre 1810 qui oblige les nouvelles entreprises à être, dans tout l'Empire, en conformité avec la salubrité publique. En France à la Restauration, le Conseil voit son rôle élargi, ses membres multipliés : une trentaine en 1830, tandis que plusieurs préfets créent leur conseil départemental d'hygiène et de salubrité, conseil généralisé en 1852.

Les chimistes à la barre : le verdict de l'expertise dans les affaires d'empoisonnement

Brigitte Van Tiggelen (HELHO, Tournai et Mémosciences)

Le 20 novembre 1850, Gustave Fougnes décède au château de Bitremont, non loin de Peruwelz, où vivent sa sœur, Lydie, et son beau-frère, comte de Bocarmé et

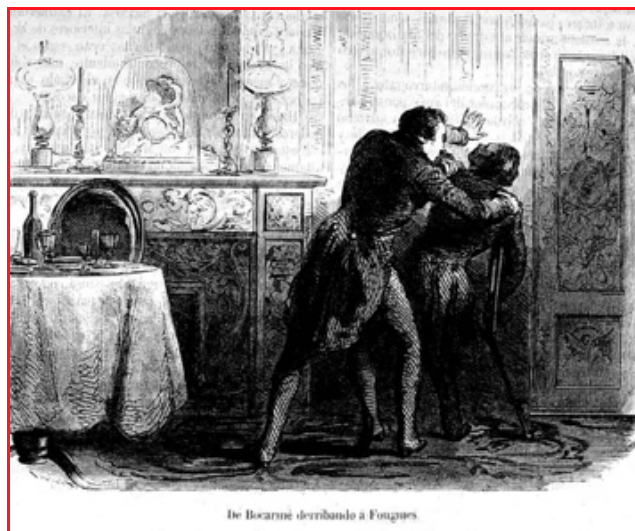


Illustration inspirée de l'affaire Bocarmé (*Anales dramaticos del crimen, Causas celebres, Españolas y extranjeras*, Ed. Fernando Gaspar, Madrid, 1859-1861).

seigneur de Bury. Lors de la déclaration à la mairie, Lydie parle d'une crise cardiaque, mais très vite la rumeur circule qu'il pourrait bien s'agir d'un empoisonnement. Après quelques hésitations dues à la position sociale de l'accusé, l'enquête est lancée et le procès à la cour d'assise de Mons débute peu après pour se conclure par une condamnation à mort pour Hippolyte de Bocarmé et un acquittement pour Lydie qui a aidé son mari à administrer le poison.

Pourtant Bocarmé avait fait preuve de davantage d'imagination que la plupart des empoisonneurs qui se contentent d'arsenic. Depuis l'affaire Lafarge qui défraya la chronique en 1840, le rôle crucial de l'expert chimiste dans l'administration de la preuve était devenu clair pour tous. Dans ce cas-ci, c'est un chimiste célèbre pour ses recherches sur la détermination exacte des poids atomiques, Jean-Servais Stas, qui est appelé après qu'une expertise médico-légale ait révélé des altérations suspectes des organes de Gustave Fougnes. Après avoir constaté qu'aucun poison « traditionnel » n'a été utilisé, un indice le met sur la piste de la nicotine qu'on ne sait alors pas encore isoler des viscères... Une double preuve doit donc être administrée : que la nicotine est bien présente, et que la méthode utilisée pour l'extraire du corps de la victime est sans faille. En suite d'une querelle de priorité qui le confronte au célèbre Matteus Orfila, il publie sa découverte toxicologique en reprenant pour l'essentiel les rapports d'expertises rendus au juge, qui cette fois servent de pièces à conviction dans un procès interne à la communauté scientifique.

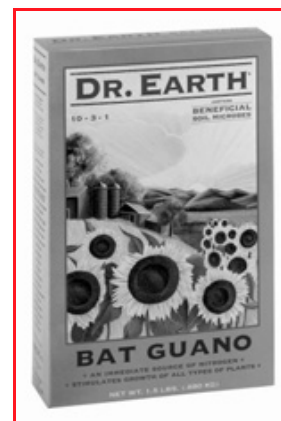
La falsification des engrais et le développement de la science agronomique en France

Marika Blondel-Mégrelis (IHPST, Paris)

Ce n'est pas l'introduction des engrais dits « artificiels », rapportée à tort ou à raison à l'action du chimiste Liebig, qui est à l'origine du problème de la fraude sur les engrais. Il avait été observé depuis longtemps que les matières employées comme engrais, même semblablement dénommées, n'avaient pas la même capacité d'amélioration. Ainsi, le produit vendu sous le nom de guano, considéré comme un engrais très puissant, donne des résultats fort différents selon qu'il s'agit de la substance importée en France pour le compte du ministère ou de celle vendue dans le commerce en Angleterre. Dans ce dernier cas, les matières sont épuisées et « falsifiées ». Mais le développement de la commercialisation des produits résidus rend nécessaire, dès les années 1830, et particulièrement dans le département de la Loire Inférieure, que des mesures préventives soient prises.

Le contrôle de la composition, en matière et en proportions, des produits vendus sous la dénomination d'engrais fait naturellement appel aux chimistes.

La loi répressive de 1867, de toute façon impossible à appliquer, consacre une sorte d'incapacité des chimistes à apporter une aide à la résolution du problème des fraudes qui prend à cette époque une nouvelle ampleur.



C'est pourtant cette même question qui permettra à la science de reprendre du pouvoir : la loi de 1888 consacra l'importance cruciale non pas tout à fait de la chimie mais d'une discipline voisine, l'agronomie, pour la résolution de la répression des fraudes sur les engrais.

Stations agronomiques, laboratoires d'analyses de l'État, institutions pour l'enseignement agricole
Karel Haustraete (Universiteit Antwerpen, Anvers)

L'Institut Agricole de l'État à Gembloux est fondé en 1860 et l'École Supérieure d'Agriculture à Louvain en 1878. On y donne des cours à un niveau universitaire sur l'agriculture.

La Station Agricole à Gembloux est créée en 1872. On y fait des « recherches de sciences physiques et naturelles appliquées à l'agriculture ».

Par ailleurs, l'« Association pour la fondation de Stations agricoles en Belgique » crée des Laboratoires agricoles : Gand (1875), Liège (1878) et Hasselt (1878). A la demande des cultivateurs, des fabricants et des négociants, on y analyse les engrais, les aliments et les semences pour réaliser « la vente sur titre garanti en principes utiles ».

Après la reprise par l'État (1883), le ministre de l'Agriculture décrète en 1884 la fondation de trois nouveaux Laboratoires de l'État : Anvers, Louvain et Mons. En 1887, on subdivise la Station de Gembloux en deux établissements distincts : la Station Agronomique et le Laboratoire Agricole. L'analyse des denrées alimentaires est confiée à ces laboratoires transformés en Laboratoires d'analyses de l'État et à certains laboratoires privés.

La section « Chimie agricole » dans l'Association Belge des Chimistes (1887-1905)

Hendrik Deelstra (Universiteit Antwerpen, Anvers)

La section « Chimie agricole » fut installée officiellement le 18 novembre 1889, alors que cette fondation fut considérée comme nécessaire dès la création de l'Association. Il y avait en effet un besoin urgent d'harmoniser non seulement les méthodes d'analyse des sucres dans les betteraves, mais aussi de l'acide phosphorique dans les engrais.

Les activités de cette section seront traitées dès le début, en préparant le Congrès de 1894, pendant la période précédant la suppression des sections (1898) et après jusqu'à 1905. On discutait non seulement les matières fertilisantes (d'abord les phosphates, puis la potasse), mais aussi les matières alimentaires pour le bétail, les semences, les sols, les eaux, les betteraves et les aliments destinés à l'Homme.

La discussion sur le conflit entre les chimistes privés (c'est-à-dire les chimistes des usines) et les chimistes officiels (dans les laboratoires de l'État) sera aussi abordée, dans la mesure où il s'agissait d'éliminer les abus en ce qui concernait les ventes de betterave.

Il y a deux conclusions que l'on peut tirer de cette étude sur les activités des « chimistes agricoles » dans la période qui va de 1887 jusqu'à 1905. D'abord, tant qu'a subsisté la section « chimie agricole », il y eut un forum permettant un dialogue franc et honnête entre les chimistes officiels et les chimistes privés. Par la suite, la création des associations des anciens étudiants des deux établissements de l'enseignement agricole en Belgique (Gembloux et Louvain) contribua à éloigner les chimistes agricoles de l'Association.

Alcool et chimie

Eric Van Schoonenberghe (KaHo Sint Lieven, Gand)

Au cours du XIX^e siècle, la production d'alcool augmenta en Belgique. L'alcool n'était pas uniquement utilisé pour produire des boissons, mais avait de nombreuses applications industrielles. Il devient un solvant universel, un agent de conservation, une source d'énergie (éclairage, chauffage, carburant pour les moteurs) et un agent pour la synthèse de nombreuses autres molécules organiques.

Ces développements étaient possibles grâce à l'utilisation de nouvelles matières premières (betterave à sucre, mélasse de betterave à sucre, pommes de terre, maïs), l'introduction de nouvelles technologies (vapeur pour chauffer et conduire les machines, colonnes de distillation continue) et l'aide d'éminents scientifiques. Leurs recherches contribuèrent au développement de la biochimie et de la microbiologie fondamentales et appliquées.

La distillation d'alcool peut être considérée, sans exagération, comme le berceau de la biotechnologie.

La construction de l'expertise : les ingénieurs chimistes au cœur d'une controverse agro-industrielle

François Mélard (Université de Liège)

Le cas de la controverse sur les moyens de mesure de la matière première (betteraves) dans l'industrie sucrière belge de la fin du XIX^e siècle constitue une sorte de situation exemplaire par laquelle un partage s'est progressivement réalisé entre ingénieurs chimistes « privés » et ingénieurs chimistes « publics ». Il permet de situer dans une perspective historique la place contemporaine de l'expertise publique dans des situations de crise environnementale ou de santé publique (ex : OGM, dioxine, etc.).

Conclusion

Au cours du XIX^e siècle, la chimie est de plus en plus sollicitée par l'État ou par les particuliers. C'est à elle qu'il revient de trancher dans une foule de questions conflictuelles où il y avait fraudes, tricheries, nuisances et où il fallait protéger. Il a fallu perfectionner, voire inventer de nouvelles méthodes, et investir de nouveaux champs de savoir.

Cette dimension du chimiste « bien-facteur » devrait permettre de contrebalancer l'image plus actuelle du chimiste « mal-facteur ».

L'analyse des fonctions du chimiste d'hier, appelé à l'aide dans des circonstances historiques précises, aujourd'hui dépouillées de leur charge polémique, voire dramatique, devrait permettre de porter un jugement plus construit sur ce soi-disant chimiste-fabricant de molécules qui tuent.

Merci à Brigitte van Tiggelen et à Bernard Mahen qui ont fortement contribué au succès de cette journée et à la SFC pour son soutien.



Marika Blondel-Mégrelis

Ingénieur chimiste, docteur ingénieur en sciences physiques et docteur en philosophie, elle est chargée de recherche au CNRS et travaille à l'Institut d'Histoire et de philosophie des sciences et des techniques*. Elle est membre du club d'Histoire de la chimie de la SFC.

* CNRS-IHPST, 13 rue du Four, 75006 Paris.
Courriel : marika.blondel-megrelis@libertysurf.fr

Première réunion du Conseil stratégique de l'industrie chimique

François Loos, ministre délégué à l'Industrie, a installé et présidera le Conseil stratégique de l'industrie chimique (COSIC) dont la mission est de veiller à la mise en œuvre des conditions économiques, techniques et sociales permettant d'assurer la compétitivité et le développement de l'industrie chimique en France.

Ce Conseil regroupe des industriels de la chimie, des entreprises des secteurs clients, des parlementaires, les organisations syndicales de salariés, les Ministères de l'Industrie, de l'Écologie, du Travail, de la Recherche et de l'Éducation nationale, des représentants du monde de la recherche et l'Union des Industries Chimiques.

Le 24 novembre dernier, la première réunion du COSIC a été consacrée aux actions à lancer ou renforcer autour des thèmes prioritaires suivants :

Réglementation

• **REACH** : demande des industriels de la chimie que la France, lors du Conseil de compétitivité du 13 décembre à Bruxelles, s'oppose au principe de substitution tel qu'il a été voté par le Parlement européen.

• **Harmonisation des procédures DRIRE** : suite à la demande du député D. Garrigue d'appliquer une doctrine unique sur tout le territoire et de caler nos exigences et contraintes sur celles des pays concurrents, le ministre affirme que les délais d'autorisation doivent être

raisonnables pour ne pas freiner les investissements et décide d'organiser un groupe de travail restreint sur ce thème entre administration et entreprises.

• **Base de données réglementaires** : satisfaction sur l'élaboration de l'inventaire du corpus réglementaire. A la demande des entreprises de toiletter et simplifier le système réglementaire, F. Loos invite à faire remonter à son ministère les textes redondants ou à modifier, pour actions correctrices.

Recherche et innovation

• **Pôles de compétitivité** : demandes des entreprises engagées dans les pôles pour une meilleure coordination entre les différents intervenants du secteur public et pour une plus grande visibilité sur les moyens de financement public. F. Loos confirme le déblocage de 5,3 millions d'euros en 2005 et annonce le lancement prochain de l'appel à projets pour 2006.

• **Matières premières renouvelables** : c'est un sujet d'innovation sur lequel les entreprises chimiques et certains secteurs aval veulent investir. L'adossement d'un tel projet à l'Agence Nationale de la Recherche et à l'Agence de l'Innovation Industrielle est encouragé par le ministre.

• **Organisation et méthodes de travail en matière d'innovation** : mise en place d'une « task force » pour faire une cartographie des compétences et travailler à réduire les cloisonnements.

Adaptation des compétences

« L'Observatoire des métiers et des qualifications », élaboré conjointement par l'UIC et les organisations syndicales, est maintenant en place. Il doit être exploité concrètement pour une gestion prévisionnelle des ressources humaines en fonction des évolutions à prévoir dans les différents secteurs et filières d'activités. Le ministère de l'Emploi est prêt à participer à ce travail prospectif en proposant un effort méthodologique et une aide financière.

Amélioration de l'image de la chimie

L'objectif d'augmenter fortement le programme de communication du secteur chimie a été affirmé. Un programme de communication en lien avec les secteurs aval de la chimie est envisagé. F. Loos a par ailleurs annoncé la création du **prix de la chimie verte** qui sera décerné pour la première fois en 2006.

Le COSIC sera l'organe de suivi à haut niveau des 29 plans d'actions élaborés par le Groupe de réflexion stratégique présidé par D. Garrigue et rapportés dans le « rapport Garrigue »*. Il se réunira une ou deux fois par an, mais des groupes de travail dédiés aux principaux domaines d'actions travailleront entre-temps, pour faire progresser les objectifs et actions concrètes.

* <http://www.industrie.gouv.fr/biblioth/docu/dossiers/sect/avenir.htm>

L'industrie chimique européenne prévoit un meilleur niveau d'activité en 2006

Après une très bonne année 2004 bénéficiant de la bonne tenue de la demande internationale, la décélération de la croissance mondiale en 2005 qui reste très modérée, et le ralentissement de la demande domestique, tant du côté des entreprises que du côté des ménages, ont perturbé le profil de croissance du secteur en 2005. Une phase de stagnation, voire de repli dans certains secteurs, est apparue en début d'année. Mais les enquêtes indiquent toutefois un renforcement de l'activité au deuxième semestre.

En 2005, la production de l'industrie chimique européenne augmenterait de 1,6 % hors pharmacie et de 2 % pour l'ensemble chimie. Ces performances ressortent des perspectives favorables dans les secteurs de la **pétrochimie** (+ 5 % en 2005) et des **produits chimiques de consommation** (+ 2,7 %). Ces deux activités ont pu compenser la faiblesse de la demande domestique par une demande étrangère soutenue. En revanche, les **produits de spécialités** sont pénalisés par la hausse des coûts des matières premières et la concurrence forte de l'Asie. En 2005, leur production devrait diminuer de 2,4 %.

En 2006, grâce à un rattrapage de l'économie européenne, l'industrie chimique poursuivrait sa croissance : 2,6 % pour l'ensemble et 2,3 % hors pharmacie. Tous les secteurs participeraient de manière plus équilibrée à la croissance globale.

Évolution en volume en % par an	2004 Réal	2005 Prévision	2006 Prévision
Pétrochimie	3,-	5,-	3,-
Produits inorganiques (gaz industriels, fertilisants, produits minéraux)	1,5	5,5	0,9
Plastiques et caoutchouc	2,5	1,-	3,3
Chimie fine et de spécialités	3,3	- 2,4	1,4
Pharmacie	3,6	3,-	3,5
Savons, parfums et produits d'entretien	1,5	2,7	2,1
CHIMIE HORS PHARMACIE (UE 25)	2,6	1,6	2,3
ENSEMBLE CHIMIE (UE 25)	2,9	2,-	2,6

Productions sectorielles de l'industrie chimique européenne (UE 25) : une croissance mieux répartie entre les secteurs en 2006 (source : CEFIC).

Nominations, distinctions

Nouvelle direction au CNRS

Après la démission du président, Bernard Meunier, le 5 janvier dernier, suivi du limogeage du directeur général, Bernard Larrouturou, le CNRS a vu sa direction changer. Sur une proposition du ministre délégué à l'Enseignement supérieur et à la Recherche, **Catherine Bréchnac** a été nommée présidente lors du conseil des ministres du 11 janvier et **Albert Migus** directeur général, à celui du 18. Physicienne, la nouvelle présidente du CNRS est une spécialiste en physique atomique à l'interface avec la physique nucléaire et la physique moléculaire, tandis que le directeur général, avec qui elle a travaillé à l'Institut d'optique, est spécialiste des lasers et de leurs applications.

Le nouveau tandem aura tout d'abord pour mission de se positionner dans le contexte de la réforme en cours. Pour le moment, il a annoncé que le découpage actuel en six départements et deux instituts était maintenu.

Alain Fuchs, nouveau directeur de l'ENSCP

Par arrêté du Ministère de l'Éducation nationale, de l'Enseignement supérieur et de la Recherche, Alain Fuchs a été nommé directeur de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris pour un mandat de cinq ans à partir du 1^{er} janvier 2006. Il succède à Danielle Olivier, qui a assuré cette fonction de 1996 à 2005 et qui vient de prendre sa retraite. Directeur du Laboratoire de chimie physique d'Orsay qu'il a créé (2000-2006), il a assumé plusieurs fonctions pour la promotion de la chimie, et notamment celle de président de la division Chimie physique de la SFC (2001-2005).

Industrie

Chimie fine et nouvelles technologies en Arménie

L'Agence arménienne pour le développement (www.ada.am) nous invite à découvrir les possibilités en nouvelles technologies, affaires et commercialisation offertes par l'Arménie.

Les besoins en produits de chimie fine peuvent être satisfaits par des fabrications à la demande : réactifs organiques et inorganiques ; acides aminés, peptides et protéines ; réactifs pour recherche en chimie moléculaire et cellulaire, composés de « screening », absorbants pour chromatographie

gazeuse, catalyseurs... plus de 3 000 produits.

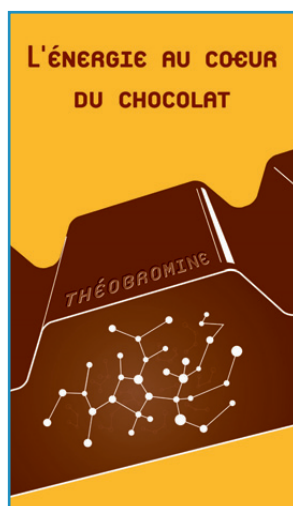
Les instituts de recherche pharmaceutique ont développé et breveté de nouveaux produits actifs en attente d'applications dans les domaines suivants : traitement de maladies cardiovasculaires, neuropsychiques, infectieuses et de tumeurs malignes, résultats cliniques (au niveau cellulaire) pour de nouvelles hormones cardioactives, métalloprotéines et enzymes pour le traitement de maladies neurodégénératives (Alzheimer, Parkinson...)...

Les instituts agrochimiques ont breveté et testé sur champs de nouveaux produits de protection des récoltes, présentant un bon rapport qualité/prix, une faible toxicité et adaptés à la protection de l'environnement : herbicides, pesticides, fongicides ; nouveaux phéromones synthétiques...

• www.finechemicalsmarket.com

La chimie au quotidien

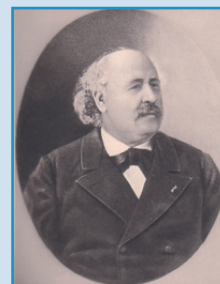
La chimie et le chocolat



Cet hiver, pour lutter contre la fatigue, les gourmands pourront acheter des « tubes de comprimés » contenant du chocolat. En effet, une marque de chocolat belge met à l'honneur la théobromine, molécule contenue dans le cacao, le café et le thé. En présentant ses chocolats dans des béciers ou des tubes à essais, Jeff de Bruges « a décidé de célébrer toutes les vertus de cette molécule ». Pour l'occasion, les confiseries se parent d'un glaçage représentant des structures atomiques. Connue pour son action contre le stress et le rôle qu'elle joue sur le plan cardiaque et respiratoire, la théobromine devrait faire des heureux chez les amateurs de chocolats belges. Pour une fois, la chimie va faire fondre les gourmands !

Aurélien Dureuil

Le chimiste inconnu reconnu ?



Suite à l'appel lancé le mois dernier et dans SFC Info en ligne par Pierre Vermeulin sur le buste trouvé dans les caves du laboratoire de chimie de

l'ENS, l'enquête progresse. En effet, nos historiens de la chimie se sont penchés sur la question, et en particulier Gérard Emptoz, professeur émérite à l'université de Nantes. Cet inconnu serait un ancêtre de la SFC. Il s'agirait d'Henri Debray (1827-1888), normalien, élève de Henri Sainte-Claire-Deville, maître de conférences à l'ENS (1874), professeur à la faculté des sciences de Paris (1881), élu à l'Académie des sciences en 1877 à la succession de Balard, et qui a été en 1877 président de la Société Chimique de Paris (devenue, plus tard, de France). A ce titre, une brève notice et un portrait photographique (voir photo) ont paru dans l'ouvrage du cinquantenaire de cette société en 1907, et repris dans l'ouvrage du centenaire de la SCF (Masson, 1957). Il effectua des travaux sur le béryllium (thèse) et plusieurs métaux, principalement sur le platine et leurs dérivés. A signaler qu'une autre photo avec notice biographique se trouve dans le Musée centennial de l'Exposition universelle de Paris en 1900, section Chimie et pharmacie.

Il faudra comparer les différents portraits pour que l'identification soit admise par tous. Autre question : ce buste en terre est-il une réplique d'un buste en bronze, l'ébauche de ce bronze (où serait-il ?) ou une représentation unique en trois dimensions d'un des anciens présidents de notre société savante ?

Erratum

Le mois dernier, le nom d'un des trois auteurs de l'article « La Police scientifique enquête à Marseille » (p. 33), **Armelle Ouali**, a été oublié suite à une erreur technique. En effet, l'enquête au cœur de la PST de Marseille est le fruit d'une étroite collaboration entre les deux journalistes (Laure Joumel et Émérance Marcoux) et cette jeune doctorante, également présidente du club des jeunes SFC Languedoc-Roussillon, qui a activement participé à l'élaboration et à la réalisation de ce projet.

Livres



Le génie chimique à l'usage des chimistes (2nd ed.)

J. Liéto

756 p., 120 €

Éditions Tec & Doc, 2004

L'ouvrage paru en 1997 a été revu et augmenté et fait l'objet de cette seconde édition. Comme son titre l'indique, il est supposé fournir un langage commun permettant aux chimistes et aux praticiens du génie chimique de communiquer efficacement, en particulier lors de l'industrialisation de procédés, afin que les concepts novateurs issus des deux communautés soient partagés. La façon d'aborder les sciences de l'ingénieur est systématique : les bilans macroscopiques et microscopiques de matière, d'énergie et de quantité de mouvement sont établis, ce qui permet d'appréhender le procédé dans sa globalité et d'aborder tous les problèmes, dont le dimensionnement des équipements permettant d'effectuer des transformations physico-chimiques.

Comme dans la première édition, les bilans et les lois régissant les phénomènes de transfert sont exposés après avoir traité du concept de

modélisation et de l'analyse dimensionnelle qui sont des « must » du génie chimique (cinq premiers chapitres). Les trois chapitres suivants ont trait aux applications à la mécanique des fluides et aux transferts de chaleur et de matière. Estimant que les opérations unitaires relèvent désormais de logiciels de dimensionnement, un seul exemple, la distillation, est proposé ensuite en illustration. Les méthodes historiques qui ont permis le développement de codes de calcul sont, dans cette nouvelle édition, implémentées avec la simulation par le logiciel ProSim Plus®, et le chapitre comprend en plus des aspects technologiques sur les appareillages et une discussion des modèles thermodynamiques.

La conception d'un réacteur (ou son optimisation, sa transformation, etc.) dans lequel se déroule une réaction nécessitant le couplage des données chimiques (thermodynamiques et cinétiques) et physiques précédentes, les chapitres dix et onze viennent naturellement à la suite. Ils ont trait respectivement au génie de la réaction chimique (types de réacteur, exemples de cinétique complexe, bilans thermiques, réactions polyphasiques) et aux procédés de chimie fine. Étant caractérisés principalement par les possibilités d'extrapolation, ces derniers présentent eux aussi des problèmes de sécurité à considérer, d'où la notion de procédés fiables, propres et sûrs. Par ailleurs, Joseph Liéto s'est assuré du concours de co-auteurs pour traiter des domaines plus spécialisés. En plus des procédés de

cristallisation et des bases de l'automatique pour le contrôle des systèmes dynamiques présents auparavant, cette deuxième édition est enrichie par deux chapitres sur la séparation solide-liquide et le séchage. Enfin, des compléments mathématiques sont regroupés en annexe, suivis d'un index. Ce manuel est destiné aux chimistes. Il expose donc les connaissances de base nécessaires pour appréhender les méthodes et sciences du génie chimique illustrées par divers exemples, issus aussi bien de la pratique quotidienne scientifique, mais également de la vie courante pour mieux faire comprendre la méthodologie utilisée par le génie chimique. Le souci pédagogique de l'auteur est ainsi présent à tout moment, par exemple avec des tableaux résumant la marche à suivre, des paragraphes qui peuvent être omis en première lecture, des énoncés d'exercices et une bibliographie adaptée pour chaque chapitre. Il reste que du courage est nécessaire au chimiste « de base » pour s'approprier les raisonnements, comme il est du reste courant lorsque l'on s'adresse à une autre discipline. Cependant, ce livre généraliste est parfaitement recommandé aux étudiants de génie chimique eux-mêmes puisque, à part quelques domaines spécialisés qui ne sont pas abordés, on y trouve l'essentiel, ainsi qu'aux ingénieurs qui peuvent avoir besoin de rafraîchir leur mémoire, et bien sûr aux enseignants. C'est donc un livre très utile, à mettre entre toutes les mains.

Élisabeth Bordes-Richard

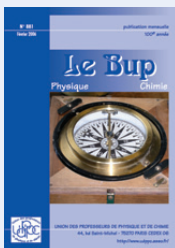
Bulletin de l'Union des professeurs de physique et de chimie (le « Bup »)

La rédaction de L'Actualité Chimique a sélectionné pour vous quelques articles.



N° 880 (janvier 2006)

- Une rencontre européenne autour des activités expérimentales des élèves, par I. Muller, V. Parbelle, M. Schwob et M. Sonnevile.
- L'enseignement des sciences physiques sous le régime de « l'égalité scientifique » (1923-1941), par N. Hulin.
- Manipulation des liquides inflammables, par A. Mathis.
- Expérimenter sur l'air à l'école, par C. Barrue.
- Le laboratoire : quelques repères bibliographiques, par M. Izbicki.



N° 881 (février 2006)

- De l'analyse spectrale aux spectroscopies : histoire et applications, par C. Genin.
- Courbes intensité-potentiel avec interface de laboratoire sans potentiostat, par T. Olynyk.

• Sommaires complets, résumés des articles et modalités d'achat sur <http://www.udppc.asso.fr/>

A signaler

Les latex synthétiques

Élaboration, propriétés, applications

J.-C. Daniel et C. Pichot (coord.)

1 320 p., 175 € (prix de lancement jusqu'au 31 mars)

Éditions Tec & Doc, 2006

Index des annonceurs

European Chemistry Congress	4 ^e de couv.
Acros Organics	p. 15
Agilent Technologies	p. 3
ECTN	p. 22
EDIF	p. 68
EDP Sciences	p. 49
UdPPC	3 ^e de couv.

3-4 mars 2006

3^e Village de la chimie

Métiers et compétences

Paris

• <http://www.villagedelachimie.org>

29-31 mars 2006

Photocat 2006

Rencontre internationale sur la photochimie, la photocatalyse et leurs applications environnementales

Agadir (Maroc)

• <http://www.esta.ac.ma/photocat2006>

9-13 avril 2006

2nd International symposium on calorimetry and chemical thermodynamics

Sao Paulo (Brésil)

• <http://calorimetry.iqm.unicamp.br>

7-12 mai 2006

Gecom-Concoord 2006

Noirmoutier

(voir L'Act. Chim., 293, p. 60)

• <http://www.univ-angers.fr/gecom-concoord-2006>

7-12 mai 2006

EUPOC 2006

Branched macromolecular structures

Controlled synthesis, morphology, biometrics, binding interactions and release

Gargnano (Italie)

• <http://www.EUPOC2006.org>

12-18 mai 2006

XXI^e Journées du Groupe Français des Glucides

Le Croisic

(voir L'Act. Chim., 293, p. 60)

• <http://www.ifremer.fr/gfg>

14-20 mai 2006

SECO 43

Semaine d'étude de chimie organique

Fréjus

• <http://seco43.univ-rennes1.fr/index.htm>

15-19 mai 2006

Chemreactor 17

XVII International conference on chemical reactors and Post-symposium Catalytic processing of renewable sources: fuel, energy, chemicals

Athènes (Grèce)

• <http://www-sbras.nsc.ru/ws/CR-17/index.en.html>

28 mai-1^{er} juin 2006

CBM 06

International symposium on chemistry, biology and medicine

Paphos (Chypre)

• <http://www.cbmCyprus06.org>

29-31 mai 2006

Nanofun-Poly 2006

2nd International symposium on nanostructured and functional polymer-based materials & nanocomposites

Villeurbanne

Date limite de soumission : 15 mars 2006

• <http://www.nanofun-poly.com>

4-7 juin 2006

11th French American Chemical Society symposium

Paris

• <http://www-chimie.u-strasbg.fr/facsXI>

19-21 juin 2006

NanoBio 2006

International congress on nanobiotechnology and nanomedicine

San Francisco (États-Unis)

• <http://www.nanobio2006.com>

24-29 juin 2006

FEBS 2006 congress

Molecules in health and disease

Istanbul (Turquie)

• <http://www.febs2006.org>

16-21 juillet 2006

Macro 2006

World polymer congress

41st IUPAC international symposium on macromolecules

Rio de Janeiro (Brésil)

• <http://www.macro2006.com.br>

19-22 juillet 2006

International conference on the history of alchemy and chymistry

Philadelphie (États-Unis)

• <http://www.chemheritage.org>

23-28 juillet 2006

ICOB-5 & ISCNP-25

IUPAC international conference on biodiversity and natural products

Kyoto (Japon)

• <http://www.tennenyuuki.ne.jp/iupac>

23-28 juillet 2006

ICOMC 2006

12th International conference on organometallic chemistry

Saragosse (Espagne)

• <http://wzar.unizar.es/icomc2006>

30 juillet-2 août 2006

ZMPC 2006

International symposium on zeolites and microporous crystals

Tottori (Japon)

• <http://www.zmpc.org>

30 juillet-4 août 2006

ICCT 2006

19th IUPAC conference on chemical thermodynamics

Boulder (États-Unis)

• <http://www.icct2006.org>

6-11 août 2006

11th IUPAC international congress of pesticide chemistry

Kobe (Japon)

• <http://www.iupac2006.jtbcom.co.jp>

13-18 août 2006

37th International conference on coordination chemistry

Cape Town (Afrique du Sud)

• http://webhost.sun.ac.za/pgm_group/intro.htm

27-31 août 2006

1st European chemistry congress

Budapest (Hongrie)

(voir p. 67 et 4^e de couv.)

• <http://www.euchems-budapest2006.hu>

Vous trouverez d'autres manifestations sur le site de la SFC : <http://www.sfc.fr>, rubrique Manifestations.



27-31 août 2006

1st European Chemistry Congress (ECC 1)

Budapest (Hongrie)

« *Exciting and long overdue* », c'est ainsi que Sir Harry Kroto, prix Nobel de chimie 1996, qualifie ce premier congrès européen de chimie. Organisé par l'EuCheMS, il présentera un état de l'art de la chimie, aux frontières des autres disciplines et à l'interface de l'industrie et des problèmes environnementaux.

Au programme :

- Six conférences plénières présentées par les prix Nobel P.J. Crutzen, J.-M. Lehn, G.A. Olah, J.E. Walker, K. Wüthrich et A.H. Zewail ;
- Dix-sept colloques thématiques sur des domaines clés de la chimie contemporaine, dont dix introduits par des conférenciers de haut niveau : A. Beck Sickinger, D. Clary, F. Diederich, M.L.H. Green, W. Leitner, S.V. Ley, K. Müllen, P. Potier, J. Reedijk et M. Reetz ;
- Trente communications invitées et des communications orales et par affiches associées à ces colloques.

Par des **coûts d'inscription attractifs** (voir tableau sur le site), ECC 1 vise à rassembler une large communauté de chimistes, en particulier les jeunes chercheurs. Dans ce but, la SFC envisage de leur attribuer une cinquantaine de bourses de voyage (voir sur le site www.sfc.fr).

Date limite de soumission des résumés : 25 mars 2006

• <http://www.euchems-budapest2006.hu> - voir également l'annonce en 4^e page de couverture.

Divisions

Chimie de coordination

3-4 avril 2006

Journées de la division

Toulouse

Au programme notamment : Helmut Werner, l'un des pionniers de la chimie organométallique de synthèse moderne (Université de Würzburg), Antoni Llobet Dalmasas (Université de Barcelone), Tazuku Ito (président de la Japan Society of Coordination Chemistry), Muriel Hissler, prix de la division 2005 (Université de Rennes) et Karine Costuas (Médaille de bronze du CNRS).

• <http://sfc-coord06.apinc.org/>

Enseignement-Formation

16-19 mai 2006

22^e JIREC

Journées pour l'innovation et la recherche dans l'enseignement de la chimie

Strasbourg

Sur le thème « *Polymères organiques : du monomère à l'objet* », ces journées destinées aux enseignants (du lycée à l'université) couvriront l'ensemble du domaine des polymères organiques, de la synthèse macromoléculaire à la mise en forme des objets, en passant par la caractérisation, les propriétés en solution et à l'état solide ou fondu, les propriétés mécaniques, optiques, électriques... en privilégiant l'aspect « matériau ».

• <http://www-ics.u-strasbg.fr/sitanex/JIREC2006>

Sections

Bourgogne-Franche-Comté

3 mars 2006

4^e Journée Université-Industrie « Chimie et procédés propres »

Dijon

Cette journée s'adresse aux enseignants-chercheurs et chercheurs des secteurs publics et privés, et aussi aux enseignants de classes préparatoires, de lycées et collèges.

Les sujets abordés porteront notamment sur la maîtrise des gaz à effet de serre en chimie et dans l'automobile, l'influence du CO₂ sur les liants hydrauliques, la conception de catalyse ultra-diluée, les capteurs nanostructurés, l'utilisation des ultrasons pour l'activation de réactions et les récents progrès en chimie verte.

• sfc.bfc@u-bourgogne.fr

PACA

22-24 mai 2006

3^e Rencontres franco-italiennes de chimie

Turin (Italie)

Ces rencontres sont organisées conjointement par la section et la Société Italienne de Chimie Piémont Ligurie (transport gratuit pour les membres de la SFC, logement gratuit pour les doctorants SFC-PACA).

Inscription sur le site avant le 15 mars 2006.

• <http://www.gifc2006.unito.it>

Groupes

Groupe Électrochimie

31 mai-1^{er} juin 2006

Électrochimie dans les nanosciences

Paris

L'objectif de ces journées est de montrer que l'électrochimie est un outil majeur pour modifier, façonner, caractériser et étudier des nanostructures et nano-objets, et qu'en retour les nanosciences offrent un champ très riche d'applications des méthodologies électrochimiques.

Thèmes retenus :

- L'électrochimie pour générer des nanostructures, nanostructuration et nanofonctionnalisation des surfaces, microscopie électrochimique ;
- Matériaux et électrodes nanostructurés, supercondensateurs, nanotubes dans les piles à combustible, fractals ;
- Électrochimie et nano-objets : nanoparticules, nanotubes de carbone, nanofils semi-conducteurs, électrochimie de molécules individuelles ou SAMs, moteurs moléculaires redox.

Date limite de soumission : 15 mars 2006

• savall@chimie.ups-tlse.fr ou gbidan@cea.fr

Prix 2005

Lors des Journées d'électrochimie de Saint-Malo en juillet 2005, deux jeunes chercheurs ont été récompensés pour leurs contributions méritoires à la recherche pure et appliquée :

- Laurent Thouin (ENS Paris) pour ses travaux sur les microélectrodes ;
- Renaud Bouchet (Madirel, Marseille) pour ses travaux sur les mécanismes de fonctionnement des systèmes électrochimiques de stockage d'énergie.

La médaille de la SFC à Arlette Lavergne



Le 16 janvier dernier, Arlette Lavergne a reçu la médaille de la SFC des mains du président Armand Lattes. Le Bureau la remercie ainsi pour ses 30 années de secrétariat au service de la société, effectuées avec efficacité et gentillesse.

Avec toutes nos félicitations !

Groupe Français d'Étude des Carbones

3-6 avril 2006

GFEC 2006

Giens

Le colloque 2006 sera structuré autour des thèmes suivants : les carbones et l'interface avec le vivant (prothèses, interaction aérosols carbonés/cellules) ; l'impact environnemental des aérosols de carbone, produits de combustion (dans les couches supérieures de l'atmosphère, au niveau du sol) ; le stockage de l'énergie dans les carbones poreux (batteries, supercapacités, stockage d'hydrogène et de méthane) ; les matériaux carbonés dans les tokamacs pour la fusion nucléaire (interactions plasma-surface) ; les nouvelles formes de carbone « hightech » (films minces de carbone, nanotubes, nanodiamants, répliques de milieux inorganiques poreux, aérogels, etc) ; graphites et carbones industriels ; carbones activés et leurs applications ; composites...

• <http://www.crmcn.univ-mrs.fr/conf/gfec2006>

Groupe Français d'Étude des Composés d'Insertion

28-30 mars 2006

GFECI 2006

Autrans

Au programme de ce colloque annuel :

- *Nouvelles tendances dans le développement de supercondensateurs de haute performance*, par F. Béguin (CRMD-CNRS Orléans).

- *Structure des oxydes de manganèse crypto-cristallins*, par B. Lanson (Université J. Fourier Grenoble).

- *RMN du Li dans les matériaux d'intercalation*, par M. Ménétrier (ICMC Bordeaux).

- *Relationship between surface chemistry and lithium intercalation properties of graphite*, par P. Novak (Paul Scherrer Institut, Suisse).

- *Intercalation dans les clathrates de silicium*, par A. San Miguel (LPMCN Lyon).

• <http://gfeci2006.grenoble.cnrs.fr>



PUBLICATION
RÉGIE PUBLICITAIRE
ÉDITION
FINANCEMENT

Depuis 1988

Les Editions D'Ile de France

Expérience la différence

www.edif.fr

Notre société est spécialisée dans l'édition d'annuaires et de revues pour les associations d'anciens élèves d'écoles d'ingénieurs, fédérations professionnelles... Notre présence depuis plus de 20 ans dans un secteur d'activités non concurrentielles nous a permis d'obtenir nos résultats régulièrement positifs depuis la création de notre société. Ces succès sont avant tout de preuves du professionnalisme de notre équipe et de notre service à la clientèle.

Notre atout majeur, et c'est aussi notre spécialité, est de vous offrir une qualité de service et un contrepartie de l'exclusivité de la publicité assurée par nos équipes.

Régisseur exclusif
de la Revue ACTUALITE CHIMIQUE

Editions D'Ile de France

102, avenue Georges Clémenceau • 94700 Maisy-le-Château
Tél. : 33 1 43 53 64 00 • Fax : 33 1 43 53 48 00
e-mail : edition@edif.fr

Une association active

de professeurs
de l'enseignement secondaire,
de l'université, de chercheurs...

Des échanges au niveau régional
des journées nationales :
conférences, visites, formations...



Des partenariats :



Contacts

Siège social et courrier :

44, boulevard Saint-Michel - 75270 PARIS CEDEX 06

Secrétariat administratif (adhésion et abonnement) :

☎ 01 43 25 61 53 ☎ 01 43 25 07 48

Adhésion et abonnement par Internet :

udp.bup@udp-bup.org

Secrétariat général de l'association :

secretariat.national@udppc.asso.fr

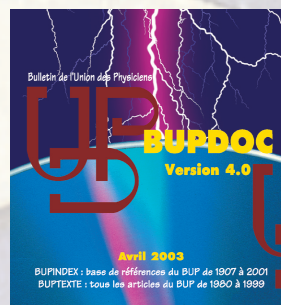
Un bulletin scientifique

Le Bup physique chimie...



Publication mensuelle : articles scientifiques, applications pratiques,
vie de l'association, réflexion sur l'évolution de l'enseignement...

...et sa base documentaire et de textes
BUPDOC



Toutes les références
de tous les articles (1907-2001)
et 20 ans d'articles plein texte (1980-1999)

Vous êtes enseignant ? chercheur ?

Envoyez-nous des articles scientifiques, historiques, pédagogiques...

Secrétariat de la rédaction du bulletin : lebup.secretaire@udppc.asso.fr

Venez découvrir notre association, nos activités, le bulletin, le forum...

<http://www.udppc.asso.fr/>

Rejoignez-nous

- ◆ en vous abonnant au bulletin
- ◆ en adhérant à l'association

A conference focusing on frontiers in chemical and molecular sciences supported by all the national chemical sciences organisations of Europe.



1st European Chemistry Congress

www.euchems-budapest2006.hu



GDCh

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

RSC | Advancing the
Chemical Sciences

"Exciting and long overdue"
Harry Kroto

27-31 August 2006 Budapest, Hungary

- Over 100 top-level lectures and 100 short oral communications
- Extensive poster sessions
- Topics on education, history and the senses
- Large exhibition and a job fair for young scientists

One- and two-day special topics symposia:

- New Frontiers in Organic Synthesis
- Chemistry, Food and Health
- Cutting Edge Spectroscopy
- New Frontiers in Medicinal Chemistry
- Hot Topics in Nuclear & Radiochemistry
- Materials and Nano-materials for Devices
- Frontiers in Supramolecular Chemistry
- 3D Chemical Imaging in Analysis
- Novel Multifunctional Ligands in Coordination Chemistry
- Structure & Function of Biomolecules
- Environmental Chemistry
- Polymer Architecture - from Structure to Functional Control
- Chemistry Meets Proteins
- New Concepts and Methods in Catalysis
- Green & Sustainable Chemistry & Processes
- Teaching Chemistry - Past, Present & Future
- New Developments in Theoretical and Computational Chemistry

Plenary Lectures by Nobel Laureates:

Paul J. Crutzen, Jean-Marie Lehn,
George A. Olah, Sir John Walker,
Kurt Wüthrich, Ahmed H. Zewail

Keynote Lectures by:

Annette Beck-Sickinger, David C. Clary,
François Diederich, Malcolm L. H. Green,
Walter Leitner, Steven V. Ley,
Klaus Müllen, Pierre Potier, Jan Reedijk,
Manfred Reetz

Congress organization: EuCheMS* executive committee:
Gábor Náray-Szabó (chair), György Horvai (local chair)
Congress host: Hungarian Chemical Society
Scientific programme committee:
Jean-Marie Lehn (chair), E. Peter Kündig (co-chair)