

L'actualité chimique

Mensuel - Juin 2006 - N° 298

KONGL.
VETENSKAPS
ACADEMIENS
HANDLINGAR

FÖR ÅR 1778
VOL. XXXIX



Med KONGL. ACADEMIENS Tillstånd.
STOCKHOLM,
Tryckt hos JOHAN GEORG LANGE, 1778.
Sym. C. Smitt.

1778. Jul. Aug. S.

nen gödfel-år för åkren mera fördelaktigt
brundna, at icke något mera til full-
gelle härom kan behövas.

FÖRSÖK
med Blyerts, Molybdæna;
af
CARL WILHELM SCHEELÉ.

Jag menar här ej den allmänna Blyertfen, som
lins på Apoteken, ty denne är mycket skild
ifrån den, om hvilken jag nu vil meddele Kgl.
Academien mina försök; jag menar här den, som
i Herr CRONSTEDTS Mineralogie kallas Moly-
bdæna membranacea nitens, och på hvilken Hr
QWIST, med flere, lærer hafva anställt sina för-
sök. De fortjer jag hatt tillfälle at underkasta
prof, äro tagne på lärkilte ställen, men funnits
vara af enahanda art, och af samma bestånds-
delar sammanfatte.

§. 1. Först ville jag veta, huru Molybdæna
förhöll sig på våta vägen: dertil fördrades at få
honne väl fint pulveriserad. Efter hon nu ej
låter rifva sig til fint pulver, för sig sjelf, för
dets böjeliga lamellers skull, lå lades i glas-mor-
tel då och då några bitar Tartarus vitriolatus der-
til, då hon omfider förvandlades til et fint pul-
ver, som siktades. På detta pulverct logs sedan
hett vatten och omrördes; Molybdæna ljönk då
til bottuen, och uplösningen athåldes; detta ite-
re-

R 4

Polyoxométallates :

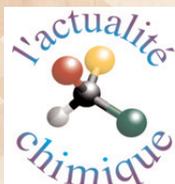
du mystère des eaux bleues aux nanosciences

Tchernobyl, 20 ans après Pollutions par les métaux

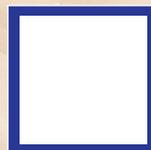


Inserm

Institut national
de la santé et de la recherche médicale



CNRS
CENTRE NATIONAL
DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



RÉDACTION

Rédacteur en chef : Paul Rigny
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 : Paul Rigny, Industrie : Gilbert Schorsch, Enseignement et formation : Michel Boyer, TP : Nicolas Cheymol, Histoire de la chimie : Marika Blondel-Mégrelis, Comment ça marche ? : Véronique Nardello-Rataj, En bref : Séverine Bléneau-Serdel, Actualités de la SFC et Agenda : 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, B. Sillion, E. Soulié, H. This, M. Verdagner, P. Vermeulin, C. Viel, D. Vivien

Journaliste scientifique

: Émérance Marcoux
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. 53

© SFC 2006 - Tous droits réservés

Dépôt légal : juin 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

Les vingt ans de Tchernobyl : l'occasion d'une réflexion actuelle,
 par **P. Rigny**

2

Tchernobyl : 20 ans après

4

Les conséquences de Tchernobyl : une mise au point nécessaire,
 par **J. Pradel**

4

Retour sur la catastrophe, par **E. Marcoux**

5

A propos de

7

Défense et illustration de la chimie. Épopée et « petites histoires »,
 par **G. Schorsch**

7

Recherche et développement

9

From Scheele and Berzelius to Müller: polyoxometalates (POMs) revisited
 and the "missing link" between the bottom up and top down approaches,
 par **P. Gouzerh** et **M. Che**

9

Étude théorique *ab initio* des surfaces d'oxydes : application aux supports
 de catalyseurs, par **M. Digne**, **P. Raybaud**, **P. Sautet** et **H. Toulhoat**

23

Enseignement et formation

30

MIEC-JIREC 2005

Les 11^e MIEC-21^e JIREC au service de la mesure en chimie,
 par **J. Randon**

30

L'AFI 24 : un exemple de formation par apprentissage dans la chimie
 et la biologie, par **R. Baccarrère** et **J.-P. Douillet**

31

L'évolution des systèmes analytiques. Impact sur la formation,
 par **M.-C. Hennion**

33

Évolution des outils numériques pour l'enseignement, par **G. Vidal**

34

Exemple d'usage des outils informatiques dans le master Analyse
 et Contrôle, par **J. Randon** et **C. Batier**

36

EChemTest : la plate-forme européenne de tests de certification
 des connaissances en chimie, par **P. Mimero**, **A. Smith** *et coll.*

38

Industrie

41

Témoignages

La formulation, un déclic, par **E. Marcoux**

41

Histoire de la chimie

43

Naissances de la protection chimique des cultures, par **J. Fournier**

43

Sécurité et environnement

54

Comprendre les pollutions par les métaux, par **H. Bril** et **J.-C. Bollinger**

54

Livres et médias

63

Agenda

64



Couverture :

Reproduction de la première page de l'article de Scheele (1778) et de la couverture de la revue dans laquelle il fut publié, avec en fond des figures extraites de l'article de P. Gouzerh et M. Che.

Composition réalisée par Mag Design (www.magdesign.info).



Les vingt ans de Tchernobyl : l'occasion d'une réflexion actuelle

Le vingtième anniversaire de l'accident de Tchernobyl est une occasion de réflexion pour tous - pour les chimistes en particulier. Les faits survenus ce 26 avril 1986 sont rappelés au début de ce numéro en quelques phrases simples qui ne masquent pas l'horreur de l'événement. Au-delà du drame meurtrier des premières semaines, cet accident a causé une formidable perturbation de l'environnement qui a amené l'évacuation des populations habitant les zones proches du réacteur, s'est fait sentir à des milliers de kilomètres, et ne s'atténue que lentement : vingt ans plus tard, l'environnement n'a toujours pas retrouvé son état d'origine. Intrinsèquement difficiles à cerner, les conséquences sanitaires de long terme de l'accident sont devenues un objet de polémique. Nous reproduisons ci-après une mise au point de Jacques Pradel, ancien président de la Société Française de Radioprotection, qui nous paraît marquée de bon sens et de raison.

La chimie joue un rôle clef dans la compréhension de la pollution consécutive à l'explosion du réacteur : il s'agit d'une pollution par éléments métalliques (principalement le strontium 90 et le césium 127) et la chimie est là pour comprendre l'état chimique précis (spéciation) dans lequel ces éléments se trouvent dans l'environnement naturel, dans quelle mesure ils peuvent se dissoudre dans les eaux naturelles, migrer dans les sols, se diluer... s'éloigner du site. Leur toxicité vis-à-vis de la biosphère (les plantes et finalement l'Homme) est encore à comprendre en fonction de leur réactivité chimique. Ce type de pollution se rencontre largement ailleurs que dans la manipulation de matière radioactive et une pollution analogue par éléments métalliques résulte fréquemment de l'exploitation des sites industriels. Les études de chimie pour l'environnement permettent de mieux en mieux de les prévenir ou de les traiter, comme le montre l'article de Hubert Bril et Jean-Claude Bollinger dans ce numéro ; cependant les solutions pratiques ne sont pas simples à définir et des méthodes spécifiques et performantes sont souvent encore à inventer.

L'accident de Tchernobyl symbolise aussi cette évolution vers ce que l'on a appelé la « société des peurs » dont les habitants manifestent une conscience omniprésente des risques innombrables auxquels la vie les expose. On reconnaîtra que nous sommes déjà souvent proches de ce stade. Cette évolution interpelle la science et, de façon très pratique, on voit de nombreux programmes de recherche s'orienter vers l'étude du « risque » (cf. le programme cadre européen, les appels d'offres publics du Ministère de l'Environnement et du Développement durable ou des Agences récemment créées sur la sécurité environnementale ou alimentaire). Une certaine confusion règne parfois quand il s'agit de préciser de quel « risque » on veut parler. Il peut s'agir de « risque industriel », qui touche à la conduite des opérations industrielles (gestion du facteur humain, gestion de la fiabilité des installations...) ; il peut s'agir des effets des productions industrielles (produits chimiques, nanomatériaux, etc.) sur l'environnement ou la santé. Mais sur tous ces aspects, il y a matière à réflexion – et à action – pour les chimistes. L'importance vitale pour l'activité industrielle, en particulier celle de l'industrie chimique, que soient traités ces risques est évidente. Pour la recherche, ces thématiques apportent de nouvelles lectures annonciatrices de nouveaux progrès. Dans ces domaines aujourd'hui considérés comme prioritaires (programme santé-environnement ; développement durable), la chimie est incontournable par la compréhension quantitative qu'elle apporte grâce à l'étude des mécanismes.

Dans la société actuelle, de la peur des risques, si différente soit-elle de la société de la technologie triomphante, la chimie conserve une place de science clef. Pourra-t-elle, dans ce contexte largement nouveau, cesser de souffrir d'une image négative auprès de nos concitoyens ? Aux chimistes d'expliquer ce qu'ils font, ce qu'ils sont, pourquoi tant de découvertes de la chimie les passionnent, pourquoi ils pensent détenir la solution de tant de difficultés. *L'Actualité Chimique* se considère au service de ces objectifs en accueillant et en diffusant vos contributions.

Paul Rigny
Rédacteur en chef

Vingt ans, cela peut paraître long, mais en matière d'opinion, il n'en n'est rien. L'épouvantable accident de Tchernobyl a eu des effets importants sur l'Homme et l'environnement longtemps après l'explosion du réacteur. Il était même devenu scabreux d'en mesurer les conséquences, tant cela pouvait être pris pour un souhait choquant de vouloir les minimiser. Un discours quasi religieux s'est instauré dans lequel l'esprit scientifique est bien mis à mal. Nous reproduisons ci-dessous une lettre de Jacques Pradel, ancien président de la Société Française de Radioprotection, qui nous paraît pleine de sang-froid et, pensons-nous, mérite d'être lue et méditée.

Paul Rigny

Les conséquences de Tchernobyl : une mise au point nécessaire

L'article intitulé « Données météorologiques et évaluation du risque en France, après Tchernobyl » paru dans le n° 1/2005 de la RGN permet raisonnablement de considérer que la vérité est bien établie en ce qui concerne les conséquences de Tchernobyl : pour sérieuses qu'elles aient pu être en URSS, elles ont été, en Europe occidentale, essentiellement psychologiques et politiques. A aucun moment la santé publique n'y a été réellement menacée, comme l'estimait dès le 6 mai 1986 l'OMS, en précisant qu'aucune contre-mesure n'était justifiée en Europe de l'Ouest [1].

Il convient donc maintenant de comprendre pourquoi cette désinformation persiste, puis de rechercher si possible les actions à mener pour redresser cette situation.

Les causes de la désinformation actuelle

• **Première cause** : le nucléaire est associé à tort aux bombes de Hiroshima et Nagasaki. Il fait donc toujours peur, quel que soit le domaine concerné.

Comme la radioactivité naturelle est omniprésente et se mesure aisément, il est facile de montrer que tout est radioactif. De plus, comme l'unité de mesure est excessivement faible (1 becquerel = 1 désintégration/seconde), on aboutit toujours à des résultats numériquement élevés. Réjouissons-nous tout de même que, lorsqu'on a remplacé le Curie par le becquerel pour mesurer la radioactivité, on n'ait pas préféré l'usage de l'atome pour mesurer la masse des radionucléides ! Tous les résultats auraient encore été multipliés par un facteur de plusieurs milliers de milliards.

• **Deuxième cause** : cette peur offre des possibilités de notoriété et d'obtention de ressources à de nombreux personnages qui profitent en outre de la formidable tribune médiatique qui leur est complaisamment offerte. Parmi eux, on trouve :

- Certaines associations d'écologistes intégristes dites indépendantes, mais qui n'ont pas l'intelligence ou le courage nécessaires pour reconnaître leurs erreurs comme l'a si bien fait l'un des pères fondateurs de l'écologie, James Lovelock [2], et qui continuent à utiliser tous les moyens pour valoriser leurs actions, justifier leur existence et assurer leur survie ;

- Certains médias en quête de sensationnel qui propagent des accusations inadmissibles ;

- Des intellectuels de formation peu scientifique, quelques scientifiques non spécialistes issus de la recherche, du corps médical ou même du monde nucléaire, quelques politiciens

habiles à utiliser les courants de pensée médiatiquement en vogue, etc. ;

- Certains industriels obligés de lutter contre la concurrence de l'énergie nucléaire ;

- De nombreux citoyens honnêtes mais non spécialistes, mal informés, qui constituent une proie facile pour le lobby antinucléaire.

Comment essayer d'améliorer la qualité de l'information

Il convient de prendre conscience de ce que l'acharnement médiatique contre le professeur Pellerin est injustifiable et inhumain. Justice doit enfin lui être rendue pour le travail qu'il a accompli et qui a permis que la situation de crise au moment de l'accident de Tchernobyl soit gérée convenablement et certainement beaucoup mieux que dans certains pays érigés en exemple par des militants sans scrupule. Il est vrai que la plupart des pays étaient en général plus près de ce que l'on devrait appeler « la cheminée de Tchernobyl » (une cheminée engendre un panache qui se dilue et non pas un nuage qui se déplace sans grande dilution comme un ballon !).

Il faut aussi savoir que la notoriété du professeur Pellerin et de son équipe a pu gêner dans le passé certaines personnes, ce qui n'est pas anormal dans un domaine alors en pleine expansion où chacun balisait son territoire. Ceci ne peut en aucun cas justifier actuellement un règlement de comptes totalement inacceptable.

Il faut faire comprendre que dans les situations de crise, il convient de prendre en considération les risques associés à des peurs injustifiées. Le travail des décideurs n'est pas facilité par le beau principe de précaution qui doit, lui aussi, être appliqué avec précaution.

Il est aussi indispensable de faire comprendre que lorsque l'on prend des mesures concernant un territoire, on aboutit obligatoirement à une situation où des dispositions s'appliquent à la frontière du territoire concerné, mais ne s'appliquent pas aux territoires frontaliers. Sinon toute la planète devrait prendre les mêmes dispositions ! Sur le plan des principes, on voit donc qu'il n'est pas anormal que l'on puisse consommer un produit d'un côté du Rhin alors que cela est interdit de l'autre côté.

Il est indispensable également d'insister sur le fait que, sur notre Terre, tout est radioactif. La radioactivité naturelle est présente partout à des niveaux moyens souvent nettement plus élevés que les niveaux de la radioactivité artificielle. Cette radioactivité artificielle est pourtant soumise à des normes si sévères qu'elles sont souvent inapplicables à la nature. La radioactivité présente l'avantage d'être très facilement détectable.

Il convient aussi de rappeler aux marchands et cultivateurs de la peur :

- qu'ils ont le devoir, ne serait-ce que conformément au principe de précaution, d'informer correctement le public et que la diffusion d'informations erronées voire mensongères est susceptible d'engendrer toutes sortes de paniques injustifiées (exodes incontrôlables et meurtriers, intoxications alimentaires ou pharmaceutiques de nouveaux-nés, avortements en série (des dizaines de milliers en 1986, notamment en Europe centrale), comportements suicidaires, etc. ;
- que la gravité d'un accident ou incident avec rejet de matières radioactives doit être comparée à celle d'autres situations comme les rejets volontaires ou non de toxiques chimiques ou bactériovirologiques, les accidents industriels, etc. Pour faire des comparaisons, ils devraient aussi utiliser les références de la radioactivité naturelle : retombées permanentes de plomb et polonium 210 dont la toxicité par ingestion

est plusieurs centaines de fois supérieure à celle du césium 137 pour le même nombre de becquerels et 5 à 20 fois supérieure à celle du plutonium. Ne pas oublier que dans les 5 à 10 cm de la croûte terrestre, il y a environ 100 000 becquerels par tonne de polonium 210... [3].

Jacques Pradel

Ancien président

de la Société Française de Radioprotection

Cette lettre, parue dans la Revue Générale Nucléaire (mai-juin 2005, p. 64), est reproduite avec l'aimable autorisation de la rédaction et de l'auteur.

- [1] Communiqué du 06/05/1986, OMS Europe, Copenhague.
- [2] Lovelock J., L'énergie nucléaire est la seule solution écologique, *The Independent*, 24/05/2004 et *Le Monde*, 01/06/2004.
- [3] Pradel J., Zettwoog P., Dellerio N., Beutier D., Le polonium 210, un repère naturel important en radioprotection, *Radioprotection*, **2001**, 36(4), p. 401.



Centrale de Tchernobyl, juillet 2005.

Construit en six mois et pour une durée de vie de trente ans, le sarcophage qui devait confiner les matières radioactives dans le réacteur n° 4 se dégrade rapidement, et l'édifice menace de s'effondrer. La construction d'un nouveau sarcophage recouvrant l'ancien devrait s'achever fin 2010. Il sera financé par l'Ukraine et un fond international placé auprès de la Banque Européenne pour la Reconstruction et le Développement. © IRSN.

Retour sur la catastrophe

L'accident. Le 26 avril 1986, l'explosion du réacteur n° 4 de la centrale nucléaire de Tchernobyl plonge le monde dans la stupeur. En service depuis seulement trois ans, un de ses réacteurs de type RBMK, modèle soviétique conçu dans les années 1960, provoque la catastrophe à 1 h 23 du matin.

Vingt-quatre heures plus tôt, on initie un essai sur demande du centre de distribution électrique. Le réacteur est

maintenu à la moitié de sa puissance, ce qui le rend difficile à contrôler. A 23 h, sa puissance diminue encore. En violation de la procédure, les opérateurs décident d'effectuer l'essai prévu et désactivent des systèmes d'arrêt d'urgence et de refroidissement. Le système automatique de contrôle du réacteur ordonne l'arrêt immédiat, ordre dont ne tient pas compte le personnel : le drame surgit moins de quarante

secondes plus tard. Lors de cet essai, les erreurs qui se succèdent provoquent un pic de puissance au sein du réacteur plus de cent fois supérieur à sa puissance normale, et ce en quelques secondes. Les pastilles d'oxyde d'uranium surchauffées explosent et provoquent une déflagration soulevant la dalle supérieure du réacteur, pesant plus de 2 000 tonnes. Le cœur du réacteur est désormais à l'air libre et le graphite s'enflamme. Les pompiers ne pourront éteindre définitivement l'incendie que le 9 mai, soit deux semaines plus tard. Sous l'effet de l'énergie libérée lors de l'accident, les produits radioactifs sont éjectés à plus d'un kilomètre de hauteur. L'incendie consécutif induit des rejets jusqu'au 5 mai 1986. En dix jours, 30 000 fois l'ensemble des rejets nucléaires mondiaux et annuels partent dans l'environnement.

D'après l'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN), trois causes ont depuis été mises en avant : un manque de prise en compte de la sûreté lors de la conception du réacteur, une mauvaise maîtrise de l'essai lors du refroidissement de secours du cœur, et des problèmes de réaction du personnel, qui n'a pas su anticiper et stopper le processus.

On ne peut plus différencier aujourd'hui les cancers dus à l'explosion et ceux dus aux causes naturelles.

Conséquences sanitaires et écologiques à proximité.

Les avis sur les conséquences actuelles font encore l'objet de débats. Quelques faits ressortent aujourd'hui du lot. En Russie, Biélorussie et Ukraine, l'environnement est touché à plusieurs niveaux. D'après l'IRSN, la contamination par le césium 137 persiste dans la litière végétale et la terre, provoquant la contamination du bois, des champignons, des baies et du gibier. Contrairement aux produits agricoles où la contamination chute fortement avec les années, on retrouve, dans les produits naturels récoltés dans les forêts les plus proches des territoires contaminés, des taux de

plusieurs dizaines de milliers de becquerels par kilogramme. Douze ans après la contamination, celle-ci se concentre toujours dans les cinq premiers centimètres de la litière végétale, d'où une contamination du bois et des jeunes pousses, et la commercialisation du bois est toujours réglementée.

D'un point de vue sanitaire, cinq à six millions de personnes vivent à proximité des territoires les plus touchés par les retombées radioactives, avec 800 000 habitants dans les zones à plus de 185 000 becquerels/m² (radioactivité due au césium 137). Depuis 2000, le taux d'apparition de cancers chez les enfants de moins de cinq ans redevient proche de celui observé avant l'accident, mais de 1990 à 2005, on constate un excès de 4 000 cas de cancers de la thyroïde dans ces zones.

En France. La réaction du gouvernement en place à l'époque et des instances en charge du dossier sont aujourd'hui encore sujets à polémiques. En mai 1986, et alors que les régions de l'Est sont les plus touchées, des maximales de rejets radioactifs sont atteintes dans le lait de vache et les salades. Les concentrations en iode 131 et en césium 137 décroissent très rapidement, tant et si bien qu'aujourd'hui, toujours d'après l'IRSN, les produits agricoles contaminés présentent des doses de produits radioactifs de 1 000 à 10 000 fois plus faibles qu'en mai 1986. A l'heure actuelle, la dose reçue par la population française due à la contamination supplémentaire consécutive à l'accident est inférieure à 10 microsievverts par an [NDLR : la radioactivité naturelle est de 1 000 microsievverts par an en moyenne en France]. Une étude de l'IRSN et de l'Institut National de Veille Sanitaire (INVS) estime que le nombre de cancers de la thyroïde en excès de 1991 à 2015 et dus aux retombées radioactives est inférieur ou comparable aux incertitudes d'estimations face aux cancers qui apparaîtront naturellement. L'analyse de leurs causes s'avère donc difficile, si ce n'est impossible.

Émérance Marcoux

LA SÉLECTION DU MOIS DE EDP SCIENCES

	<p>LES ZÉOLITHES Un nanomonde au service de la catalyse <i>M. Guisnet et F. R. Ribeiro</i></p> <p><i>Ce livre présente les aspects fondamentaux et appliqués des matériaux zéolithes et des 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 Écoles d'Ingénieurs, aux étudiants de Master et de Doctorat. Il servira également aux industriels et chercheurs.</i></p> <ul style="list-style-type: none"> • Mars 2006 • 2-86883-826-X • 276 pages • 32 € • Collection Sciences des Matériaux 		<p>LES JOINTS DE GRAIN De la théorie à l'ingénierie NOUVEAUTÉ <i>L. Priester</i></p> <p><i>Le livre traite des interfaces dans les matériaux cristallins, domaine dont l'importance s'accroît avec la diminution de la taille des cristaux et le développement incontrôlable des nanomatériaux. Trois étapes sont proposées: le joint de grains parfait, le joint de grains fauté et les ensembles de joints de grains. Il s'adresse aux étudiants en thèse, ingénieurs et jeunes chercheurs en science des matériaux.</i></p> <ul style="list-style-type: none"> • Avril 2006 • 2-86883-872-3 • 504 pages • 54 € • Collection Sciences des Matériaux
	<p>POLLUTION ATMOSPHÉRIQUE PAR LES MÉTAUX Biosurveillance des retombées <i>J.L. Colin, L. Galsomies, S. Gombert, S. Leblond, R. Losno et C. Raush de Trautenberg</i></p> <p><i>Cet ouvrage a été écrit pour contribuer à améliorer les connaissances sur les risques sanitaires liés à la dispersion des métaux par voie aérienne et, plus encore, sur la localisation et l'importance des surfaces concernées par leurs retombées.</i></p> <ul style="list-style-type: none"> • 2005 • 2-86883-805-7 • 110 pages • 29 € • Collection ADEME 		<p>LES INSTALLATIONS NUCLÉAIRES ET L'ENVIRONNEMENT Méthode d'évaluation de l'impact radioécologique et dosimétrique <i>L. Foulquier et F. Bretheau</i></p> <p><i>La mise en oeuvre de l'énergie nucléaire s'est effectuée avec le souci de surveiller les conséquences des rejets autorisés ou accidentels. Ce livre s'attache à définir les objectifs et le contenu des études de mesure des radionucléides dans l'environnement.</i></p> <ul style="list-style-type: none"> • 1998 • 2-86883-331-4 • 170 pages • 39 € • Collection IPSN

Ouvrages disponibles chez votre libraire habituel ou sur www.edpsciences.org

Défense et illustration de la chimie

Épopée et « petites histoires »

Gilbert Schorsch

La confrontation, tout à fait improvisée, s'est déroulée au Village de la Chimie, le 3 mars dernier, au Parc Floral de Vincennes. Les spectateurs n'en ont probablement même pas pris conscience. Elle a opposé, à distance et de manière très pacifique, deux responsables de la « chimie française », à propos de leur manière de faire pour « promouvoir la chimie ».

« La chimie : son passé, son présent et son futur »

Tel est le titre de l'exposé d'Armand Lattes, président en exercice de la Société Française de Chimie et de la toute jeune Fédération Française des Chimistes (FFC). Il présente sa conférence en fin de matinée, après avoir inauguré le Village de la Chimie [1], en compagnie de Gérald Lehmann, le délégué général de l'Union des Industries Chimiques Ile-de-France.

Le contenu de sa conférence est connu de beaucoup d'entre vous. Il a eu l'occasion de la présenter, à maintes occasions, depuis qu'il a accédé à la présidence de la SFC. Résumons pour ceux qui n'ont pas encore eu l'occasion de l'écouter.

Une première partie, « La chimie à l'origine de la vie », selon les trois plus récentes hypothèses scientifiques et selon la localisation où cette vie a pris naissance : sur Terre, dans le cosmos, ou au fond des océans, dans des conditions extrêmes. Il s'agit, dans tous ces cas, de « chimie dans la nature » ou de « chimie de la nature ».



Le nylon de Du Pont : la chimie de synthèse au service de l'élégance et de la séduction. ©Courtesy of DuPont.



L'aspirine est l'exemple marquant du remplacement d'une décoction de feuilles de saule par un comprimé d'acide salicylique de synthèse. ©Bayer.

Le cœur de la conférence est consacré à la « chimie de synthèse » avec les apports successifs de la chimie industrielle dans notre vie quotidienne : colorants, médicaments, parfums, fibres textiles et matières plastiques... La liste est connue. C'est aujourd'hui la face contestée de la chimie, par les défenseurs du tout naturel et les écologistes.

L'exercice prospectif obligé est traité dans la dernière partie : « La chimie au service du développement durable »,

c'est-à-dire la difficile adéquation des matières premières nécessaires à la fois pour l'énergie et pour la chimie, la contribution de la chimie à la « high tech », des biotechnologies aux nanotechnologies...

Bref, l'épopée de la chimie. Comme Homère dans *L'Iliade* et *l'Odyssée* ou Tolstoï dans *Guerre et Paix*, en littérature...

L'auditorium n'est pas plein car la conférence ne figurait pas au programme officiel. Mais le bouche-à-oreille avait bien fonctionné et attiré des privilégiés, des enseignants essentiellement. La conférence est rôtée, et le conférencier a de la faconde. L'assistance est recueillie, attentive. Elle boit du petit lait !

« Petites histoires » de la chimie et des chimistes

Quelques heures plus tard, François Guinot, président en exercice de l'Académie des technologies, occupe la même estrade, devant un public de jeunes à présent. D'un revers de

main, il balaie le titre de la conférence prévue pour la circonstance : « Hors chimie et innovation, point d'avenir pour un jeune européen ». A la place, il nous raconte, avec le talent d'orateur que tout le monde lui reconnaît, deux petites histoires, avec la morale qu'il en tire.

La girafe, l'antilope et l'acacia

Le titre sonne comme un conte. Mais il correspond à une réalité, une « histoire vraie » que François Guinot a retenue d'un colloque international sur l'arbre, qui s'était tenu à Montpellier dans les années 90. Pour organiser un partage équitable de la nourriture des animaux de la forêt sud-africaine, peuplée d'acacias dans cette réserve, l'Office local des Eaux et Forêts décide de parquer les antilopes dans un enclos et de laisser les girafes en liberté. La conséquence de cette décision, sans grande incidence *a priori*, est pourtant immédiate et surprenante. Le taux de mortalité des antilopes s'accroît instantanément. Tout de suite, une explication vient à l'esprit des experts et les rassure. Stressé par le broutage des antilopes, l'acacia réagit et augmente le taux de polyphénols dans ses feuilles, fatal aux antilopes. L'explication reste pourtant insuffisante pour expliquer l'hécatombe. Les analyses que les experts révèlent lors du colloque montrent une élévation anormale donc une surexpression du taux de polyphénols. Ils en vivent l'origine. Elle est liée à l'avertissement lancé par les arbres dépouillés à leurs voisins immédiats pour les prévenir de l'agression en cours. Le médiateur de cette information ? Des traces d'éthylène émises par l'acacia !

Morale : la chimie est partout dans la nature, et pas seulement pour le mal qu'elle lui fait... Pour la survie, dans ce cas.

Les deux visages de Fritz Haber, prix Nobel de chimie 1918



Bienfaiteur de l'Humanité et bourreau, Fritz Haber reçoit le prix Nobel de chimie en 1918 malgré son implication dans la guerre chimique. ©The Nobel Foundation.

L'histoire de Fritz Haber (1868-1934) est plus connue mais toute aussi édifiante [2]. D'origine juive, ce physico-chimiste allemand, né à Breslau en Silésie – inventeur entre autres de l'électrode de verre et du « sifflet à grisou » –, est aussi l'inventeur de la synthèse de l'ammoniac à haute pression. Sur la base de ses travaux, BASF est la première société au monde à démarrer, dès 1913, une usine d'ammoniac à Oppau, près de Ludwigshafen. Carl Bosch, de la BASF, avait montré entre-temps que les catalyseurs à base d'osmium ou de ruthénium, préconisés par

Haber, pouvaient être remplacés avantageusement par des catalyseurs à base de fer dopé par divers oxydes métalliques. « Il fait du pain avec de l'air », titrait la presse

allemande, pour expliquer à ses lecteurs que l'ammoniac est la matière première de base des engrais azotés. A ce titre, Fritz Haber est incontestablement un bienfaiteur de l'Humanité. La Suède lui attribue le prix Nobel de chimie en 1918.

Très maladroite et fort mal à propos, l'Académie suédoise fait fi du visage de Janus du récipiendaire. Car Haber est aussi le metteur en scène de la « guerre chimique ». Certes, il n'est pas l'inventeur de ce concept terrifiant Léonard de Vinci le préconisait déjà ! Mais c'est lui qui propose au haut commandement allemand, pour conclure rapidement les hostilités, l'utilisation de chlore comme gaz asphyxiant. Dès avril 1915, le chlore est « expérimenté » à Ypres, carrefour stratégique essentiel pour les Allemands dans leur lutte contre les forces alliées. Le nombre des victimes reste limité. D'où, dans l'ordre, la synthèse du phosgène, l'entrée en scène du bromure de benzyle et enfin du gaz moutarde, « l'ypérite », utilisé à Ypres encore, en juillet 1917, avec les méfaits terribles que l'on sait.

Bienfaiteur et bourreau de l'Humanité successivement à quelques années d'intervalle !

Morale : la chimie est neutre. Il n'y a ni bonne ni mauvaise chimie ; son image dépend de l'usage que l'on en fait. Elle est à la disposition de l'Homme et des frontières éthiques et morales qu'il se fixe.

Je rajouterai que l'histoire de l'acacia illustre l'apport des recherches fondamentales, et celle de Haber, les applications industrielles, avec leur double expression.

La démonstration de François Guinot se situe à l'opposée de celle d'Armand Lattes. Il se met délibérément du côté de Balzac, et de sa *Comédie Humaine*.

Les jeunes, visiblement attentifs, sont interpellés. Seuls les impératifs d'horaire des cars, et donc le départ de quelques-uns d'entre eux lors de la conclusion, ont rompu le silence. Preuve de leur intérêt pour une présentation peu dogmatique et plus près du cœur.

Conclusion

La confrontation de ces deux présentations, également bien reçues, démontre à nouveau qu'il faut savoir bien cibler le discours en fonction de l'auditoire qui le reçoit. Ce n'est pas toujours le cas. Puissent les spécialistes de la communication s'inspirer de cette expérimentation grandeur nature. Les exemples ne manquent pas pour étoffer et alimenter les pistes tracées.

Références

- [1] A propos du Village de la Chimie, voir : Joumel L., Schorsch G., De la Maison de la Chimie au Village de la Chimie. Recherche d'emploi et distribution des Prix, *L'Act. Chim.*, 2005, 287, p. 3.
- [2] Brown E., *Des Chimistes de A à Z*, Ellipses Marketing, 2002 ; voir également l'analyse qui en avait été faite par G. Schorsch, publiée dans le numéro de mars 2003, p. 50.



Gilbert Schorsch

est chargé de la rubrique « Industrie » de *L'Actualité Chimique**.

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

From Scheele and Berzelius to Müller

Polyoxometalates (POMs) revisited and the “missing link” between the bottom up and top down approaches

Pierre Gouzerh and Michel Che

Abstract

This review provides a survey of polyoxometalate chemistry with special emphasis on its history, and special attention to Souchay's and Müller's contributions. Polyoxometalates are early transition metal oxygen cluster anions. Considering their structures, sizes and properties, polyoxometalates are intermediate between small molecules and oxides. They have been known for more than two centuries, but due to the lack of appropriate analytical methods, the field remained for long one of the most confused in inorganic chemistry. It was Pierre Souchay (Faculty of Sciences in Paris/University Pierre et Marie Curie) who brought clarity in the field. He started a school which is still active today and has provided a major contribution to polyoxometalate chemistry. In the last fifteen years, polyoxometalate chemistry has expanded tremendously, following fundamental discoveries by Achim Müller at the University of Bielefeld. Achim Müller and his group have shown that aqueous solutions of molybdates allow the generation of a huge variety of combinatorially linkable units and, consequently, the formation of a large variety of clusters, among them amazing wheels and spheres. Such wheel-shaped clusters exist in “molybdenum blue” solutions which were known by Scheele and Berzelius and of which many generations of chemists failed to uncover the mystery. Wheels can be considered as nanostructured landscapes mimicking oxide surfaces and allowing reactions to occur at a variety of well-defined sites. Porous capsules are not less remarkable as their synthesis was deliberately planned and because they can be considered as artificial cells mimicking fundamental biological processes. Among the perspectives offered by these discoveries, encapsulation and generally speaking a new type of nanochemistry seem to be the most attractive.

Keywords

Polyoxometalates, molybdenum blue, artificial cells, encapsulation, nanostructured materials.

Résumé

De Scheele et Berzelius à Müller : les polyoxométallates (POMs) revisités et le chaînon manquant entre les approches « bottom up » et « top down »

Les polyoxométallates sont des clusters constitués de cations de début de série de transition et de haut degré d'oxydation, et de ligands oxo. De par leurs structures, leurs dimensions et leurs propriétés, ils sont intermédiaires entre les petites molécules et les oxydes. Ils sont connus depuis plus de deux siècles, mais en raison des difficultés d'analyse, ils ont longtemps constitué l'un des domaines les plus confus de la chimie inorganique. L'on doit à Pierre Souchay (Faculté des Sciences de Paris/Université Pierre et Marie Curie) et à ses élèves de l'avoir clarifié par une série d'études systématiques commencées vers 1940 et qui constituent une contribution majeure à la chimie des polyoxométallates. Depuis une quinzaine d'années, le domaine s'est prodigieusement développé sous l'impulsion d'Achim Müller à l'Université de Bielefeld. Achim Müller et son équipe ont montré que les solutions de molybdates permettent de générer une très grande variété de composants de construction. Des structures extraordinaires, notamment en forme de roues et de sphères, ont ainsi été obtenues. Les « roues » existent dans les « bleus de molybdène » connus de Scheele et de Berzelius et sur lesquels de nombreuses générations de chimistes s'étaient penchées sans parvenir à en percer le mystère. Ces roues peuvent être considérées comme des paysages nanostructurés simulant les surfaces d'oxydes et permettant d'effectuer des réactions en des sites bien définis. Les capsules ne sont pas moins remarquables car elles ont été obtenues de façon délibérée, et elles peuvent être considérées comme des cellules artificielles simulant des processus biologiques fondamentaux. Parmi les nombreuses perspectives ouvertes par ces découvertes, la chimie d'encapsulation semble être l'une des plus prometteuses.

Mots-clés

Polyoxométallates, bleu de molybdène, cellules artificielles, encapsulation, matériaux nanostructurés.

Nearly half a century ago, Richard Feynman gave the first talk on nanotechnology, entitled “**There's plenty of room at the bottom**” [1], in which he stated: “*What I want to talk about is the problem of manipulating and controlling things on a small scale*”. At the end of his talk, he considered the pos-

sibility of direct manipulation of individual atoms as a powerful form of synthetic chemistry to construct larger molecules, which has been coined as the “bottom up” approach, in opposition to the “top down” approach consisting in the always more demanding miniaturization of devices.

Following the first approach, molecular chemists have perfected the art of producing molecules of ever increasing complexity using sophisticated multistep or even better one-pot syntheses, starting from molecular bricks and employing self-assembling rules and/or biomimetic processes. At the other extreme, following the “top down” approach, engineers of microelectronics have succeeded in fabricating the remarkable integrated circuits that control the world’s most powerful miniaturized computers. In between, there is a no man’s land, an uncharted world, coined “nanoworld”, in the size domain going from say a few nm to several 100 nm, which can not be easily reached by either molecular wires-related “covalent” chemists or three-dimensional matter “microlithograph” experts.

There are many examples where materials see a drastic change in their physical properties, from discrete to extended, for a certain critical size. This critical size concept has been expanded and may strongly differ depending on the property which is being studied. The latter may be physical, e.g. the colour and its associated quantum size effect [2], but also chemical, e.g. the catalytic hydrogenolysis of saturated hydrocarbons, and the associated ensemble of atoms required at the catalyst surface to promote this reaction [3], or simply geometrical (as size-dependent property), e.g. pores taken as molecular nanoreactors and as a way to control the molecular traffic in mesoporous materials, such as MCM-41 [4].

Much effort has thus been devoted to the determination of these critical sizes, which often lie in the nanometer range, and also to the corresponding nuclearity. Recent years have witnessed a formidable burst of research to unravel the mysteries and laws which control the construction of the nanoworld and its fascinating and yet often unknown properties.

It is precisely in this context that we are witnessing the remarkable progress made in the field of early transition metal oxygen cluster anions (PolyOxoMetalates or POMs) (voir *encadré*) [5]. We believe that the latter can be considered as the “missing link” between the bottom up and top down approaches to the expanding chemical nanoworld. Here the emphasis is to use concepts of self-assembly, based on both covalent and non-covalent interactions, host-guest chemistry, structural templates and bio-inspired processes.

As discussed below, POMs may also be regarded as a missing link between chemistry and several areas, notably discrete mathematics (e.g. symmetry and related tiling problems), physics (e.g. size-dependent phenomena), materials science (e.g. elaboration of nano-objects), biology (e.g. modelling

transmembrane ion transport, etc.), and aesthetics and architecture (e.g. simplicity and beauty of complex geometrical forms), in moving from the nano- to the macroscopic world.

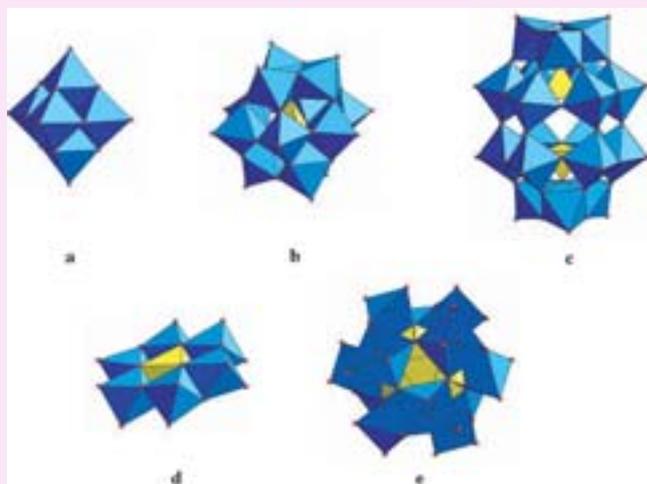
We present first a brief historical perspective of POM chemistry with emphasis on the French contribution and in the subsequent parts, we highlight the fantastic development of the field in Bielefeld during the last fifteen years: the discovery of giant polyoxomolybdates (wheels and spheres) by Müller and his co-workers is explained and the new options for chemistry offered by these nano-objects are discussed hereafter [5g]. Then, applications referring to materials, and conclusions and perspectives are outlined. For colleagues, not expert in the field, who are interested in basic POM chemistry, we refer to the review of Pope and Müller *Polyoxometalate Chemistry: An Old Field with New Dimensions in Several Disciplines* [5b].

Classical POM chemistry: basic principles and the French contribution

POMs are a class of inorganic compounds that is unmatched not only in terms of molecular and electronic structural versatility, but also regarding reactivity and relevance to analytical chemistry, catalysis, biology, medicine, geochemistry, materials science and topology. The field is even getting more and more important from year to year. It is not by chance that some of the most famous chemists, e.g. Scheele (1742-1786), Berzelius (1779-1848), Werner (1866-1919) and Pauling (1901-1994), were interested in this field. Several French chemists have much contributed to the early development of POM chemistry but nevertheless, the most important contribution of French chemistry to the field was that of Souhay from 1940 to his death in 1974.

The first report of what we refer now to a POM dates back to Berzelius (1826) [6a] who described the yellow precipitate that is produced when ammonium molybdate is added in excess to phosphoric acid and which is now known as $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]_{\text{aq}}$, with the co-called 12:1 composition (we will come back to the important early work of Swedish chemists about molybdates hereafter; Berzelius also made many other fundamental contributions to chemistry: in particular, it was him who coined the word catalysis [6b]). However it was not until the discovery of the tungstosilicic acids and their salts by Galissard de Marignac in 1864 that the analytical composition of the 12:1 heteropoly species was precisely determined [7].

Some common POM structures in polyhedral representations



a) The $[\text{M}_6\text{O}_{19}]^{n-}$ “Lindqvist” structure (O_h symmetry) is a compact arrangement of six edge-shared MO_6 octahedra (known for $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}, \text{Nb}, \text{Ta}$). b) The $\alpha\text{-}[\{\text{XO}_4\}_4\text{M}_{12}\text{O}_{36}]^{n-}$ “Keggin” structure (T_d symmetry) is composed of four M_3O_{13} groups of three edge-shared MO_6 octahedra, linked by corner-sharing to each other and to the central XO_4 tetrahedron ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; X can be a non-metal, e.g. P^{V} and Si^{IV} or a metal, e.g. Co^{III} and Cu^{I}). c) The $\alpha\text{-}[\{\text{XO}_4\}_2\text{M}_{18}\text{O}_{54}]^{n-}$ “Dawson” structure (maximum symmetry D_{3h}) is made by fusion of two $\text{A-}\alpha\text{-XM}_9\text{O}_{34}$ “Keggin” fragments (known for $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{X} = \text{P}, \text{As}, \text{S}$). d) The $[\text{H}_x\{\text{XO}_6\}_7\text{M}_6\text{O}_{18}]^{n-}$ “Anderson” structure (D_{3d} symmetry) is a planar arrangement of seven edge-shared octahedra (e.g. $\text{X} = \text{I}, \text{M} = \text{Mo}, x = 0, n = 5$; $\text{X} = \text{Cr}, \text{M} = \text{Mo}, x = 6, n = 3$). e) The $[\{\text{XO}_{12}\}_1\text{M}_{12}\text{O}_{30}]^{n-}$ structure (maximum symmetry I_h) may be viewed as a XO_{12} icosahedron surrounded by six equivalent M_2O_9 groups of face-shared MO_6 octahedra, linked together by corner-sharing (known for $\text{M} = \text{Mo}, \text{X} =$ tetravalent lanthanide and actinide cations).

The first attempt to understand the composition of heteropolyanions was made by Werner himself who tried to explain the structures of 12:1 species on the basis of his new ideas on coordination chemistry for which he was highly recognized [8]. This was expressed as a structural hypothesis by Miolati and Pizzighelli in 1908 [9] and further developed by Rosenheim who made a systematic study of heteropolyanions during the first 35 years of the 20th century [10]. In the Miolati-Rosenheim hypothesis, the 12-molybdophosphoric acid was viewed as deriving from the hypothetical acid $H_7[PO_6]$ through the replacement of the oxygen atoms by Mo_2O_7 groups.

The Miolati-Rosenheim structural hypothesis, which largely contributed to shed light on a field which had been much confused until then because of the lack of appropriate analytical methods, prevailed until the late 1920s. Pauling then proposed that the principles mainly based on ionic radii and underlying the structures of ionic crystals should also apply to heteropolyanions [11]. The structures he elaborated turned out to be incorrect because he did not consider the possibility of edge-sharing between MO_6 octahedra. A few years after Pauling's ideas, the crystal structure of $H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 5H_2O$ was solved by Keggin [12a] (actual formulation as a hexahydrate of composition $(H_5O_2)_3[PW_{12}O_{40}]$ [12b]).

To summarize: the evolution of the views on the composition and structure of heteropolyanions can be illustrated with the 12-tungstophosphoric acid which was written as $H_7[P(W_2O_7)_6]$ (Miolati-Rosenheim), then as $H_3[PO_4W_{12}O_{18}(OH)_3]$ (Pauling), and finally as $H_3[P(W_3O_{10})_4]$ often written as $H_3[PW_{12}O_{40}]$ (Keggin).

By the mid-20th century, hundreds of polyanions had been reported [10]. The chemical and physical properties of many of them had been described and there was some indication for their structures, but almost nothing was known about the reactions of formation, degradation and interconversion of these species in solution. It was Souchay who started the study of condensation reactions in solution [13]. A distinctive feature of his work is the extensive use of the polarography technique, invented by Heyrowsky in 1922. In addition to polarography and controlled potential reduction, Souchay also used various techniques, e.g. pH and solubility measurements, fused salt hydrate cryoscopy, spectrophotometry, magnetochemistry and ultracentrifugation. He wrote three books, one of which in collaboration with Lefebvre [14], and started a school which is still active today. It is noteworthy that three generations of chemists whose names are cited in references have been involved in POM chemistry in Paris since 1940.

Although Souchay's primary interest was in tungstates [13a], he also paid much attention to the reduction of Mo^{VI} in aqueous solutions [15a-c]. Interestingly, he also tried to understand the structure of "molybdenum blue" [15d]. Since 1961, the systematic study of the electrolytic reduction of polyanions has been the subject of several PhD works [16]. The exceptional ability of heteropolyanions to act as electron reservoirs was demonstrated by the preparation and characterization of numerous reduced derivatives, among which highly reduced species, e.g. the 32-electron reduced metatungstate anion [16c]. Reduced heteropolyanions with a number of electrons (multiple of six) were found to undergo intramolecular disproportionation driven by the localization of W^{IV} centers and the formation of three W-W bonds within an edge-sharing triad of WO_6 octahedra. Interesting aspects of electron delocalization in mixed-valence polyanions were studied by optical and EPR spectroscopy [17].

Other significant contributions from Souchay and co-workers are outlined below:

- Investigation of the key parameters (pH, temperature, nature of the solvent, nature of the counter-ions, stereochemistry of the heteroatom) and making-out general schemes for the synthesis of polyoxometalates in solution [18].

- Clarification of isomerism in Keggin and Dawson type complexes [19].

- Chemistry of lacunary POMs [20]. In this context, the American chemist Finke wrote: "What is impressive is the ability of the French school to develop the chemistry of multiple metastable lacunary polyoxoanion species using primarily only polarography, IR, elemental analysis, and great intuitive insights plus careful experimental work as their main tools" [20e]. Lacunary POMs are known to form magnetic clusters with diverse nuclearities and original topologies [20f-g].

- Linking lacunary polytungstates to larger polyanions, e.g. $[As_4W_{40}O_{140}]^{28-}$ and $[P_8W_{48}O_{184}]^{40-}$ [21].

- Host-guest chemistry of inorganic cryptates, e.g. $[Sb_9W_{21}O_{86}]^{19-}$ [22a] and $[As_4W_{40}O_{140}]^{28-}$ [22b-d].

- Chemistry of fluoroisopolytungstates [23].

More recent developments include:

- The derivatization of POMs, notably through the incorporation of multiply bonded nitrogen ligands [24a] and the grafting of organosilyl and/or organophosphoryl groups on lacunary POMs [24b]. The functionalization of POMs is currently an active field of research with options for new applications in catalysis, medicine and nanosciences [24c].

- The emergence of polyoxothiometalate chemistry: the $[Mo_2S_2(H_2O)_6]^{2+}$ precursor has been proved to be a "magic building block" for the design of cyclic structures which display striking host-guest chemistry [25].

Other aspects of POM chemistry, e.g. heterogeneous catalysis [26] and interaction of POMs with biomolecules, have also been explored. Antiviral activity of POMs was first reported in 1971 [27a]. Subsequent studies have shown their broad biological activity spectrum, especially that of $[Sb_9W_{21}O_{86}]^{19-}$ (known as HPA-23) [27b]. The interface of POM chemistry with biology is still the subject of considerable interest [27c].

Since the early 70's, infrared and Raman spectroscopy have been extensively used, not only for fingerprinting but also, in favourable cases, for structural elucidation and the determination of force constants [28]; furthermore, multinuclear NMR studies have been developed over the last two decades [29]. Introduction of single-crystal X-ray diffraction techniques in the laboratory since the mid-seventies has allowed to solve the structures of many remarkable compounds, e.g. $[NH_4(H_2O)_2Co_2As_4W_{40}O_{140}]^{23-}$ (figure 1a) [22c] and $[H_7P_8W_{48}O_{184}]^{33-}$ (figure 1b) [20c], to name a few. Host-guest chemistry based on $[As_4W_{40}O_{140}]^{28-}$ has been extensively investigated [22b]. Interestingly, it has been recently found that activation of the internal cavity shell through substitution of vanadium atoms of the $\{\alpha-AsW_9\}$ units for tungsten centers provides new options for encapsulation chemistry [30]. The $[P_8W_{48}O_{184}]^{40-}$ anion can be viewed as a condensed tetramer of metastable hexavacant derivative of the Dawson anion $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$. It allows the study metal oxide-based nucleation processes in the cavity [31-32]. This led for instance to the Cu_{20} containing polyanion $[Cu_{20}Cl(OH)_{24}(H_2O)_{12}(P_8W_{48}O_{184})]^{25-}$ [31], and also to $\{V^{IV}(H_2O)_4(V^{V}O_5)_4(P_8W_{48}O_{184})\}^{24-}$ in which the cavity is capped by two $\{V^{IV}V^{V}_4O_{12}(H_2O)_2\}^{4+}$ groups [32].

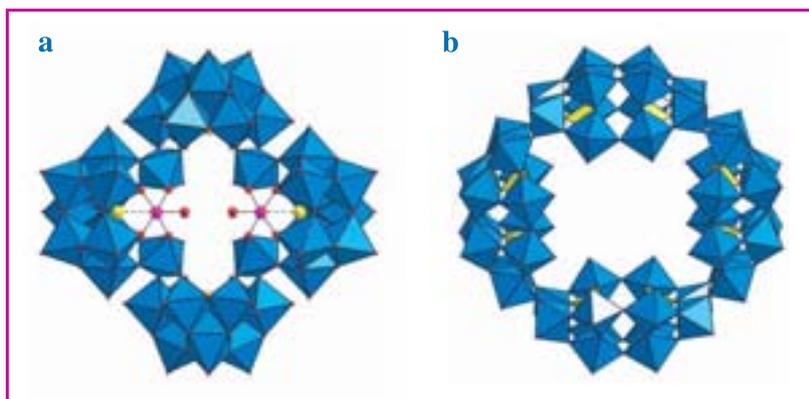


Figure 1 - a) The $[\text{As}_4\text{W}_{40}\text{O}_{140}]^{28-}$ anion is made of four $\{\alpha\text{-AsW}_9\}$ units linked by four additional tungsten atoms. It has a central cavity defined by eight oxygen atoms in a very distorted cubic geometry, surrounded by four smaller binding sites defined by four oxygen atoms and an arsenic atom in a square pyramidal geometry. Colour code: WO_6 octahedra: blue, arsenic: yellow, cobalt: pink, oxygen: red [22c]. b) The $[\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{40-}$ anion can be viewed as a condensed tetramer of metastable hexavacant derivative of the Dawson anion $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$. Colour code: WO_6 octahedra: blue, PO_4 tetrahedra: yellow [20c].

In retrospect, the work by Souchay and co-workers at the Université of Paris, along with that of a few other groups, notably in Georgetown University (Baker, Pope) have brought POMs into the realm of modern inorganic chemistry and drawn the attention of workers of various chemical areas to the great potential of these compounds.

From wheels to nanocapsules: how it all began in Bielefeld

Mystery of “molybdenum blue” and discovery of the Bielefeld giant wheel

During the last 15 years, POM chemistry has, following fundamental discoveries in Bielefeld, completely changed in nature and can be considered as the basis of a new type of nanochemistry and nanomaterials science [33]. The route to these emergent fields was stimulated by the combinatorial strategies that Nature employs to construct assemblies of complex molecules with specific forms and functions. Achim Müller's approach was full of imagination in the exploration of the versatile chemical behaviour of molybdates under reducing conditions by creating self-assembling systems in solution. This development has certainly been favoured by the existence of the Interdisciplinary Research Center (Zentrum für Interdisziplinäre Forschung, ZiF) at the University of Bielefeld where biologists, chemists, physicists, mathematicians and philosophers regularly meet and discuss.

The discovery of the Bielefeld giant wheel has its origin in the determination of Müller to unravel the mystery of the intense blue colour obtained by the reduction of acidified solutions of molybdate (Mo^{VI}). Interestingly, such solutions exist in Nature: centuries ago the Native Americans observed the “blue waters”, solutions of “molybdenum blue” formed by partial oxidation of molybdenite MoS_2 (leading to the mineral ilsemannite, with approximate formula $\text{Mo}_3\text{O}_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) near today's Idaho Springs and the Valley of the Ten Thousand Smokes. The “molybdenum blue” solution was first studied by the famous Swedish chemists Scheele and Berzelius. It was Scheele who described the first reproducible experiment related to molybdenum blue: “*Chemische Untersuchung über das Molybdänum oder Wasserbley*” (*Chemical studies on molybdenum or water lead*) [34a]. Scheele was already aware

that molybdenum blue was a reduced molybdenum oxide. However, it took almost forty years before Berzelius reported the first formula ($\text{Mo}_5\text{O}_{14} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) for the blue powder isolated from such solutions [6a].

Afterwards, generations of chemists were puzzled over the nature of molybdenum blue (for the complete historical view, see ref. [34b-c]). In his famous classical textbook, Sidgwick mentioned: “*This is a substance or group of substances about which there has been much discussion*” [34d]. The solution exhibits the Tyndall effect while the extent of light scattering increases with time. The existence of a time dependent growth process was first proven with SAXS (Small Angle X-ray Scattering) [35-36].

In the mid-1990s, Müller and co-workers were able to isolate a few single crystals from a Mo blue solution obtained with NH_2OH as reducing agent [37a]. The structure analysis revealed two important features: i) the anion was a giant wheel-shaped polyoxomolybdate, 4 nanometres

in diameter, made up of 154 molybdenum atoms embedded in a network of oxygen atoms and ii) the large surface area of the anion and the large number of H_2O ligands were responsible for the high solubility of the compound. This paper attracted considerable attention [38b] and was highlighted as “*Big wheel rolls back molecular frontier*” [38a]. It should be mentioned that the determination of the formula was a real challenge. After the first formula was published with an error limit for the negative charge (due to uncertainty on the number of protons), the Bielefeld group worked for many months to find the final nowadays accepted stoichiometry $[\text{Mo}_{154}(\text{NO})_{14}\text{O}_{448}\text{H}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{70}]^{28-} \equiv [\text{Mo}_{126}^{\text{VI}}\text{Mo}_{28}^{\text{V}}] \equiv \{\text{Mo}_{154}\}$ [36].

Subsequent work showed that the $\{\text{Mo}_{154}\}$ cluster is the basic structural type of molybdenum blue compounds obtained under slightly different conditions [37b]. The crystallization problem was solved by using the salting out procedure of protein chemistry or working under very high concentrations [37c]. Using a range of analytical techniques, Müller and co-workers were finally able to show that all the crystalline precipitates, obtained by reduction of acidified molybdate solution with different reducing agents, contain discrete ring-shaped anions, especially $[\text{Mo}_{154}\text{O}_{462}\text{H}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{70}]^{14-}$ (derived from $[\text{Mo}_{154}(\text{NO})_{14}\text{O}_{448}\text{H}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{70}]^{28-}$ by replacing the 14 $\{\text{MoNO}\}^{3+}$ by $\{\text{MoO}\}^{4+}$ groups) (figure 2) [36-37b]. This was highlighted as “*Molybdenum blue puzzle may be solved*” [38c]. Interestingly, the formula can also be written as $[(\text{MoO}_3)_{154}\text{H}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{70}]^{14-}$ [36], which corresponds to a reduced protonated hydrated molecular molybdenum trioxide, the end-product of the polycondensation process. Since then, wheels with 176 and 248 molybdenum atoms have also been synthesized [39].

The original NO-containing cluster [37a] is only historically interesting as it would never be obtained in a pure form whereas $[(\text{MoO}_3)_{154}\text{H}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{70}]^{14-}$ can now be obtained in a facile synthesis and has correspondingly been published in *Inorganic Synthesis* and a student textbook [40a-b].

From giant wheels to giant spheres

The next challenge was to go from wheels to the spherical systems. The success of the Bielefeld group was based not

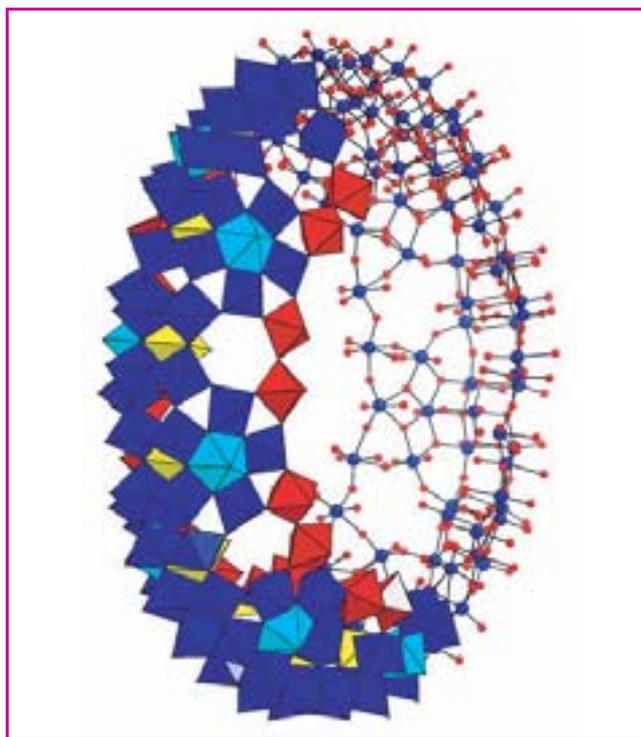
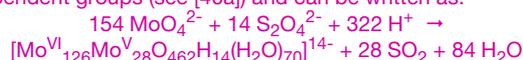


Figure 2 - The structure of the Bielefeld "wheel" contains 154 Mo atoms – half in polyhedral representation with different building units (Mo_8 blue, Mo_2 red, Mo_1 yellow), and half in ball and stick representation (Mo blue, O red). Its synthesis has been tested by independent groups (see [40a]) and can be written as:

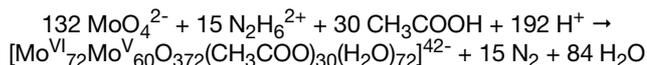


only on the expertise accumulated for the discovery of the molecular wheels but also and more remarkably on information available from other fields [41]: with the lessons drawn from architecture, virology and daily life, it became obvious that pentagonal building units were required to obtain spherical structures. Let us mention that in their *Biochemistry* textbook, D. and J.G. Voet underline that the virologists Klug and Caspar found inspiration in Fuller's geodesic dome to unravel the structure of spherical viruses [41f]. On the other hand until the discovery of its existence in alloys, penta-fold symmetry was not considered to be relevant to solid-state chemistry (note that tiling the plane with pentagons is not possible). Its discovery by Shechtman *et al.* in a metallic phase in 1984 [42] was considered as a paradigmatic shift.

It was known that the predominant species in aqueous solution at low pH values is a $\{\text{Mo}_{36}\}$ type cluster which contains $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}$ units (one pentagonal MoO_7 unit sharing edges with five MoO_6 octahedra) [43]. Because the interaction of the pentagonal units with the "rest" of the cluster is not too strong as these are only connected *via* corners and on the other hand spherical systems are always preferably formed (a type of isoperimetric principle, *i.e.* minimal surface to volume ratio), spherical species were expected to form by adding linkers like $\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{O}_4^{2+}$, Fe^{3+} or VO^{2+} to the aqueous solution of the $\{\text{Mo}_{36}\}$ cluster.

The resulting spherical systems can be described by the following general formulation: $(\text{Pentagon})_{12}(\text{Linker})_{30}$ in agreement with the theorem of Euler. The first of these molybdenum superfullerenes – or "Keplerates" as they were called by Müller and now by others, too in reminiscence of the early

cosmos of Kepler – was made in 1998 according to the following reaction [40a]:



It is composed of 132 molybdenum atoms with an inner cluster shell of 60 Mo^{V} atoms with icosahedral symmetry arranged like the C_{60} bucky ball [41c] and has 20 nanoscale pores and 20 channels providing access to the inside of the capsule (figure 3). The consequences of porosity will be presented hereafter. The compound is brown in contrary to the "blues" because the 60 Mo^{V} centers are organized in 30 Mo_2 units by spin pairing (see figure 3).

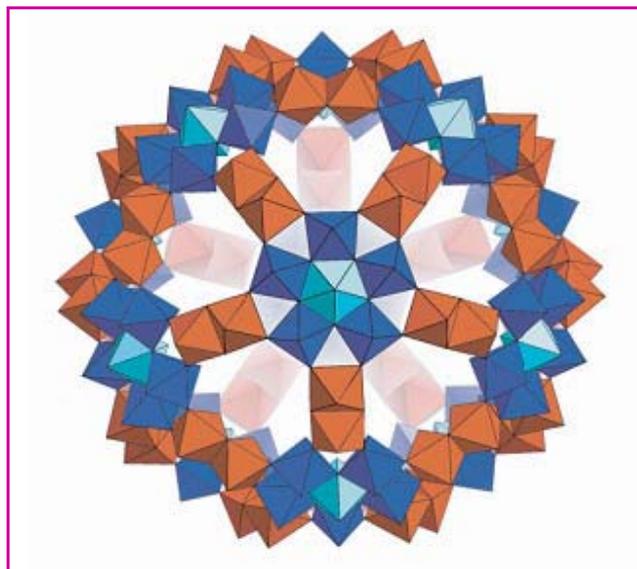
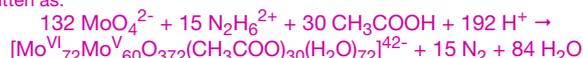


Figure 3 - Polyhedral representation of the porous capsule equivalent to an artificial cell: The first published Keplerate of the type $\{\text{Mo}_{132}\}$, an inorganic superfullerene built up by 12 pentagonal $(\text{Mo})\text{Mo}_5$ based units (blue) and 30 different Mo^{V}_2 based linkers (red). To emphasize the symmetry aspect of the capsule type, one can envision its structure with the following formula: $\{[(\text{Mo}^{\text{VI}})\text{Mo}^{\text{V}}_5\text{O}_{21}(\text{H}_2\text{O})_6]_{12}(\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{ligand}))_{30}\}^{n-}$. The synthesis of the $\{\text{Mo}_{132}\}$ capsule has been tested by independent groups (see [40a]) and can be written as:



Interestingly, the wheel and ball type structures can be written in the same way, *i.e.* $\{\text{Pentagon}\}_n = \{(\text{Mo})\text{Mo}_5\text{Mo}'_5\}_n$ ($n = 12$: spherical systems; $n = 14, 16$: wheel type systems). The difference refers to the fact that whereas all MoO_6 and $\text{Mo}'\text{O}_6$ type octahedra are placed in the spherical systems in agreement with C_5 symmetry, this is not the case for the wheels, where one $\text{Mo}'\text{O}_6$ octahedron is displaced, which lowers the overall symmetry (for details see figures 3 and 4 in [44]). This was expressed in the following way: "Pythagorean Harmony in the World of Metal Oxygen Clusters of the $\{\text{Mo}_{11}\}$ Type: Giant Wheels and Spheres both Based on a Pentagonal Type Unit" [44]. This formulation is based on the fact that the pentagon/fivestar was considered by the Pythagoreans as their secret symbol.

Why molybdenum appears unique

Aqueous solutions of molybdates are unique in the sense that they allow the possibility of generation of a huge variety

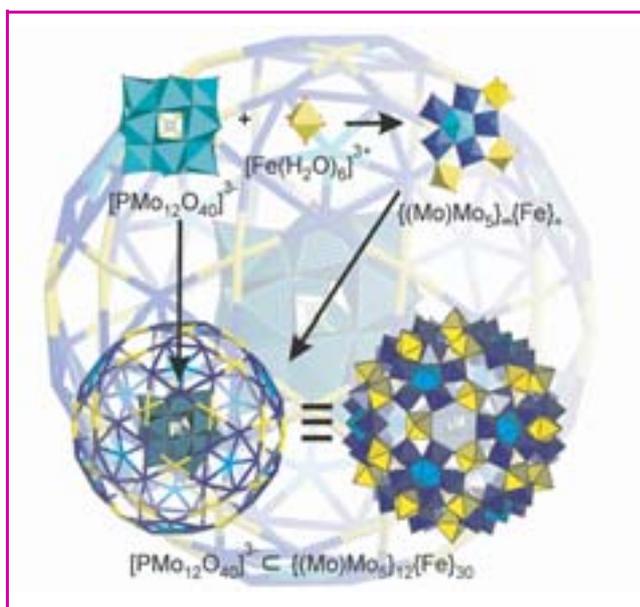


Figure 4 - Reaction scheme of Keggin anions (top left, polyhedral representation) with Fe^{III} ions.

Fragments of the type $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}_m\{\text{Fe}\}_n$ are generated which function as building blocks (top right, polyhedral representation) in the formation of $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}_{12}\{\text{Fe}\}_{30}$ type cages (bottom left: wireframe representation of the capsule (Mo atoms in blue and Fe in yellow); bottom right: polyhedral representation), where the remaining non-decomposed Keggin anions are encapsulated. The supramolecular species thus obtained possess the core-shell topology noted: guest \subset (pentagon) $_{12}$ (linker) $_{30}$, i.e. $\{\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\} \subset \{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}_{12}\{\text{Fe}\}_{30}$ (colour code MoO_6 polyhedra: blue/turquoise, FeO_6 octahedra: yellow). The background highlights the host-guest composite obtained [47a].

of combinatorially linkable units as disposition [45, 46a]. It was found that a large variety of clusters and solid-state structures can be obtained by self-assembly processes in aqueous acidic solution in a controllable and tunable way under various but well-defined conditions. Protonation is a condition for growth and the size of the cluster is correspondingly controlled by the pH. This chemistry is unique and appears only possible for molybdenum. As an example, the reduction of a solution of tungstate(VI) leads to the formation of W-W bonds and therefore not to the appearance of electron density on the surface of the growing cluster, a condition for protonation and therefore growth [46a].

A nice illustration of the enormous flexibility of the molybdate system is demonstrated by the reaction of Keggin anions $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ with iron(III) ions. The Keggin ions decompose while their fragments form with the $\text{Fe}(\text{III})$ ions a giant icosahedral cluster with non-decomposed Keggin anions encapsulated. The Keggin anions have the right size to get encapsulated inside the cluster shell (figure 4) [47]. It appears that the more symmetrical icosahedral cluster wins over the less symmetrical Keggin ion to form a supramolecular structure.

In addition to wheels and capsules, the Bielefeld team prepared a huge cluster called "nano-hedgehog" because of its shape and also because it has an outer layer of oxygen atoms pointing outwards (figure 5). It contains 368 molybdenum atoms and has actually the size of a protein [47]. It has an internal cavity 2.5 nanometres wide and 4 nanometres long which encapsulates about 400 water molecules. The electron-rich cluster is deep blue in colour, due to delocalized electrons.

A comprehensive review about the synthetic and structural aspects of Müller's work was published recently by Cronin [48].

Specific interactions of molecular wheels and spheres with their environments: "Bringing inorganic chemistry to life" [33]

Molybdenum oxide based clusters are unique in that they not only form a wide variety of fascinating structures which can be obtained in crystalline solids in facile high-yield syntheses, but most important, they are stable, especially under exclusion of oxygen, flexible macromolecules which are highly soluble in water where they maintain their structure and functionality so that chemical reactions can be performed at specific sites.

In what follows, we distinguish spheres/capsules from wheels, which both show, besides functionality-dependent chemistry, shape-characteristic properties: giant wheels can be considered as nanostructured landscapes mimicking oxide surfaces and allowing reactions to occur at a variety of well-defined sites while porous capsules can be considered as artificial cells mimicking biological processes.

Porous capsule-type clusters: nanochemistry under confined conditions

Molecular dimensioned holes are responsible for some useful properties of natural as well as synthetic materials, as they can serve as filters or trap molecules with well-defined shapes. Although a large number of porous materials exist as extended structures, there was, before Müller's work, nearly nothing known about related structurally well-defined and tunable molecular nanoporous discrete species.

Spherical nanocapsules of the type $\{(\text{Mo}^{\text{VI}})\text{Mo}^{\text{VI}}_5\text{O}_{21}(\text{H}_2\text{O})_6\}_{12}\{\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{ligand})\}_{30}$ ($\equiv\{\text{Mo}_{132}\}$) allow cutting-edge research relevant to different disciplines, like **chemistry** (e.g. modelling passive ion transport through membranes), **materials science** (e.g. nanoscale ion chromatography) and **physics** (e.g. confined matter properties). This is based on their unique features (figure 6) [49-50]:

- they have 20 $\{\text{Mo}_9\text{O}_9\}$ pores and a cavity connected to the outside via 20 channels,
- they behave as a semi-permeable inorganic membrane open for H_2O and small cations,

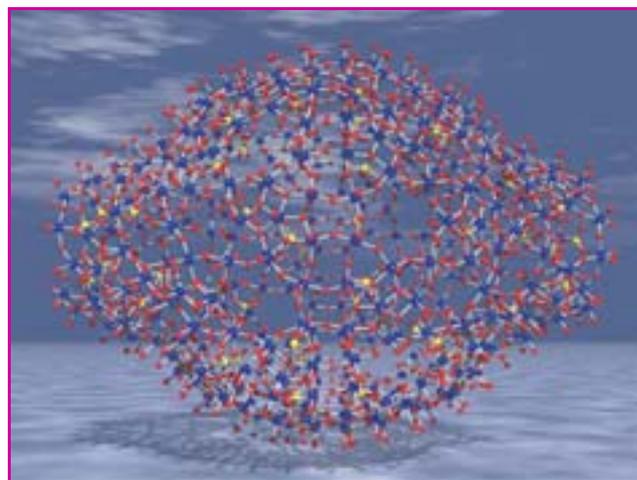


Figure 5 - Representation of the $\{\text{Mo}_{368}\}$ type nanostructure called "nano-hedgehog" (the Mo atoms are blue, the O red, and the S yellow): "Inorganic Chemistry Goes Protein Size: A Mo_{368} Nano-Hedgehog Initiating Nanochemistry" (title of paper [46]).

- the 20 $\{\text{Mo}_9\text{O}_9\}$ pores of the capsule have crown-ether-like function and can be opened and closed with noncovalently bonded guests,
- the overall charge and the internal surface can be tuned by changing the ligands,
- they are quite stable both in aqueous and non-aqueous solvents in absence of oxygen.

• Cation traffic from the surface to the pores and channels

Capsules prove to be busy areas controlling molecular (especially cation) traffic in both directions through the channels. The following eight basic processes have been identified [51]: i) “wandering at the outer interface”, ii) “sticking at the outer interface”, iii) “recognition by pores”, iv) “recognition by channels”, v) “complexation at the inner interface”, vi) “encapsulation through clathrate formation”, vii) “recognition by water structure”, and viii) “breakdown of water structures”. More specifically, the traffic is governed by the concentration gradient (better electrochemical; see below) for the solvated cation dependent on the size of the cation and the lability of the water molecules in its hydration shell, the size of the pores, and the overall charge of the capsules.

Nanoscale ion chromatography: traps for cations

The interreaction of the negatively charged capsules with different cations in aqueous solution leads to a variety of architectures at the pores as well as in the channels or in the cavity. Different cations have distinct binding modes according to their size, shape, charge and hydration state, which results in well-defined cations separation, just as in the case of a “nanoscale ion chromatograph” (figure 7) [50]. (See highlight: “Traps for cations” which also refers to the behaviour of the $[\text{As}_4\text{W}_{40}\text{O}_{140}]^{28-}$ anion [50b]).

Traffic control through pore opening and closing

When several types of cations are present, the highly charged ones, like Pr^{3+} , are preferably taken up thus stimulating the counter transport, *i.e.* the parallel release of NH_4^+ by the capsule. Eventually this opens the route to a new type of coordination chemistry [52]. It was expected that more Pr^{3+} ions would be taken up under higher concentrations. However the formal “electrochemical gradient” across the channels approaches zero with sufficient uptake of Pr^{3+} so that the hydrated cations $[\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$ that fail to make their way into the capsule find themselves “stuck” above the pores [53]. The traffic is hence regulated by a kind of “negative feedback” mechanism (figure 8). This was nicely described in a highlight: “Molecular guests stay at the gates” [53b].

Non-covalent pore-guest interactions with protonated bases are reversible so that the pores are not permanently closed in solution. For example, reaction of Ca^{2+} with a sulfate-based capsule – where the 20 pores are closed by protonated urea – allows the isolation of a new capsule where Ca^{2+} is taken up and where the pores are again closed with protonated urea. This process resembles the functioning of gated calcium channels in cell membranes [54a].

Modelling passive ion transport through membranes

The factors that determine trans-membrane cation transport, the influence of the environment and, in particular, the role of water as vehicle, can be addressed by NMR spectroscopy.

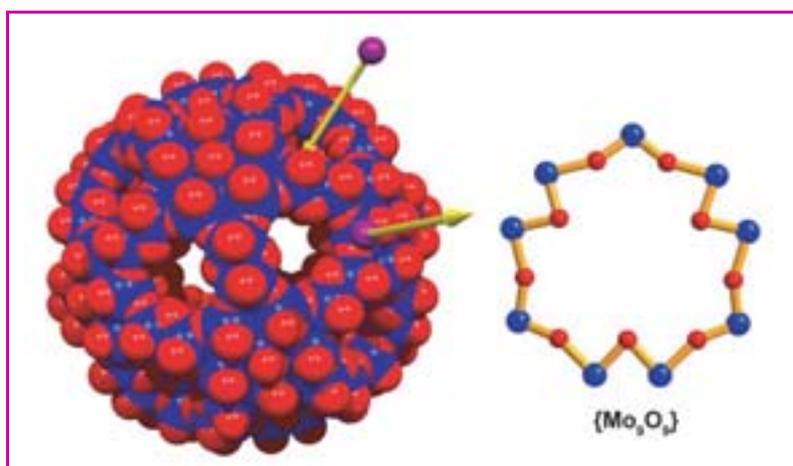


Figure 6 - Space-filling representation of the porous capsule equivalent to an artificial cell (left) emphasizing uptake and release of cations via the 20 $\{\text{Mo}_9\text{O}_9\}$ pores of the capsule (Mo atoms are blue, O red, and mobile cations lilac) [54b]. One of the pores (right) with crown-ether function is shown in ball-and-stick representation.

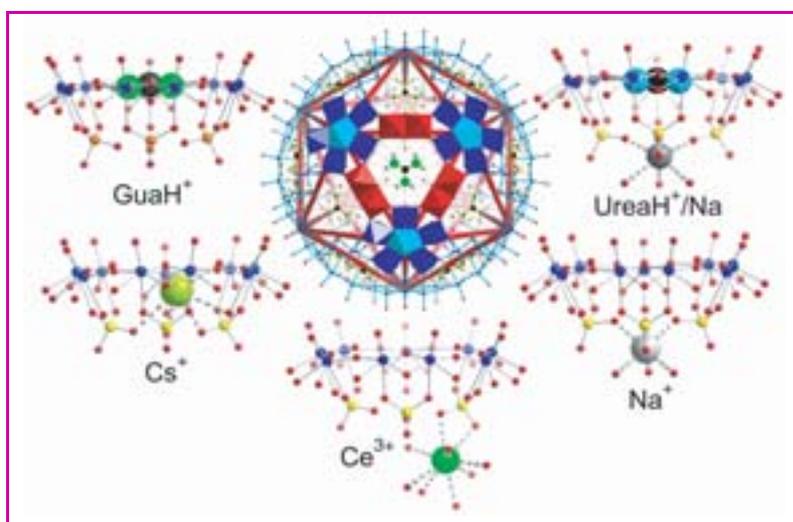


Figure 7 - Representation of the nanoscale ion chromatograph.

The middle top part represents the entrance of a $\{\text{Mo}_9\text{O}_9\}$ pore, located on one of the 20 faces of the icosahedron spanned by 12 $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}$ groups (pore shown in polyhedral representation emphasizing the 3 Mo_2 linkers and 3 pentagons, with a guanidinium guest). Different cations are held specifically at different positions of the pore and its adjoining channel, leading to the inside of the capsule of the type $\{[(\text{Mo})\text{Mo}_5\text{O}_{21}(\text{H}_2\text{O})_6]_{12}(\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{ligand}))_{30}\}$ (Mo atoms are blue, O red, S yellow, P/S brown, with respective substrates/cations in different colours) [50a].

copy. In this context, ^7Li NMR studies of Li^+ uptake/release processes by the sulfate-based $\{\text{Mo}_{132}\}$ capsule in $\text{DMSO}-d_6$ containing a small amount of water has revealed unprecedented features. Most importantly there is an equilibrium between Li^+ uptake and release at room temperature, as shown by ^7Li -EXSY NMR measurements [54b, 55a]. The situation has been compared with the equilibrium situation in the K^+ leak channels which are ubiquitous in eukaryotic cells [56]. A similar situation also occurs with the Na^+ capsule system [54b]. This is relevant to the Li^+/Na^+ counter transport, which is of interest for hypertension research and plays a key role in the treatment of neuro-psychiatric disorders like manic depression [55b].

• Chemistry under confined conditions

Coordination chemistry

The Pr^{3+} cations encapsulated in the sulfate-based $\{\text{Mo}_{132}\}$ capsule are found at two different sites and have two

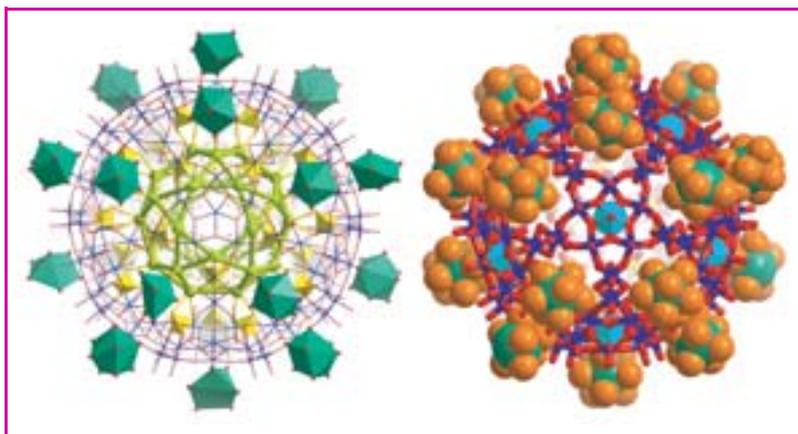


Figure 8 - Structure of the porous anionic capsule of the type $\{(Mo)Mo_5\}_{12}\{Mo_2(SO_4)\}_{30}$ (left) emphasizing the outer hydrated Pr^{3+} ions (dark green polyhedra) as well as the inner Pr^{3+} ions forming an under-occupied icosidodecahedron (light green). The metal oxide skeleton of the capsule (illustrated in wire-frame model with Mo atoms in blue and O in red) and SO_4^{2-} ions (yellow tetrahedra) are shown additionally. Space-filling representation of the outer, hydrated Pr^{3+} ions with the metal oxide capsule skeleton (right) shown as a wire-frame model (same colour code as on the left) with the central pentagonal bipyramids of the pentagonal units shown in polyhedral representation (light blue) [53a].

different coordination shells corresponding to a coordination chemistry under confined conditions. The coordination polyhedra – a distorted cube and a distorted mono-capped octahedron – are formed by sulfate and H_2O ligands which belong to different encapsulated water shells, acting formally as polydentate ligands [52]. Interestingly, the underoccupied Pr^{3+} positions span two polyhedra, a dodecahedron and an icosidodecahedron.

Fascinating water structures

In relation with the 2005 Year of Physics, a special issue of the *Journal of the CNRS* has been devoted to the ten mysteries of physics, listing water as number one. As a matter of fact, its structure and properties are still far from being understood. This statement could well apply to the fields of chemistry and biology as well, so overwhelming is the role of water in chemical and life processes [57].

One aspect of particular relevance refers to the problem of the structure of “water under confined conditions”. Closing the pores leads, in the case of the $\{Mo_{132}\}$ cluster containing hypophosphite and sulfate ligands, to the reorganization of internal H_2O molecules into a giant and structurally well-defined $(H_2O)_{100}$ cluster. The latter can be formally arranged in three concentric shells (two $(H_2O)_{20}$ dodecahedra and one $(H_2O)_{60}$ rhombicosidodecahedron); see [49, 58-59] and figure 9. This process of endohedral hierarchic arrangement of water molecules after pore closing is formally comparable to the response of the cell to a stimulus of its surface.

This is only one example: the water assembly can be modified by changing, e.g. the container size (in smaller $\{Mo_{102}\}$ capsules, a $(H_2O)_{40}$ cluster can be generated (figure 9)), the functionalities of the internal capsule shell and by encapsulating cations [59c].

Nucleation processes

Another fascinating point refers to the possibility of performing different types of reactions inside the cavities at well-defined sites. For instance, the acetate-based $\{Mo_{132}\}$ capsule proves to react with phosphate and molybdate (formed through partial decomposition of the capsule) in aqueous

solution leading to the formation of new P-O-Mo bonds at low pH [50a]. This phenomenon is reminiscent of the process of formation of the $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ Keggin anion (see previously).

Wheel-type clusters: nanostructured landscapes with well-defined reaction sites

Wheel-type clusters possess the following characteristic properties:

- they exhibit a nanosized “torus” cavity,
 - they have an extended hydrophilic inner and outer surface,
 - they show n tetrahedral $\{O_4\}$ and $\{Mo_6O_6\}$ type ring receptors having nucleophilic properties ($n = 14$ or 16),
 - it is possible to generate discrete structural defects at the inner surface of the wheels,
 - H_2O ligands can be replaced by other ligands.
- These structural functionalities allow reactions to take place at a variety of well-defined sites. Furthermore, the chemistry within the wheels depends significantly on their size [39, 60-62].

• $\{Mo_{154}\}$ wheel: unprecedented (surface) reactions

The replacement of water coordinated to the molybdenum centres of the $\{Mo_{154}\}$ wheel by ambivalent and/or multivalent

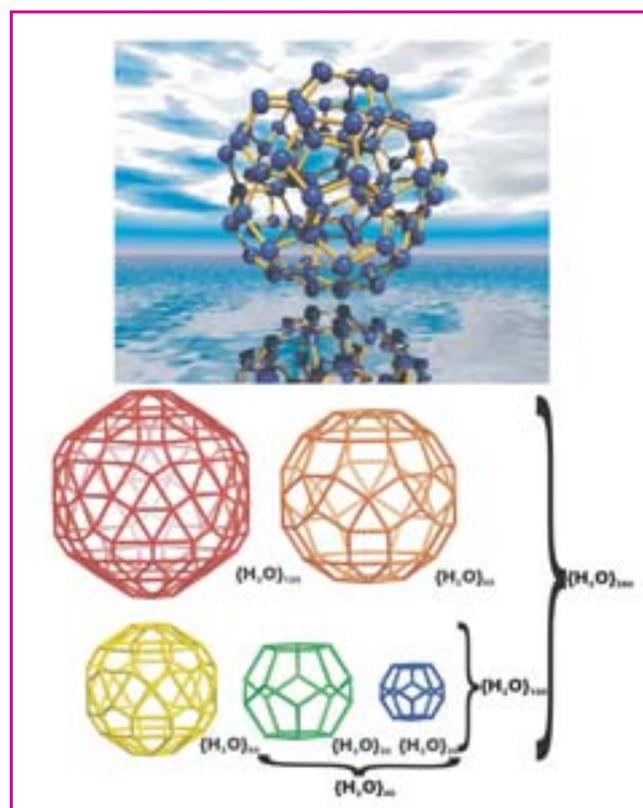


Figure 9 - From confined water to the aesthetics of Platonic and Archimedean solids.

Remarkable hierarchization of $\{H_2O\}_n$ shells: the $\{H_2O\}_{280}$ assembly obtained from molecular dynamics calculations for liquid water by M. Chaplin (containing all five properly connected shells/polytopes shown; for related literature see [59c]), $\{H_2O\}_{100}$ (shown separately at the top) occurring in the capsule of $\{[(NH_2)_3C^+]_{20}\{[(Mo)Mo_5O_2(H_2O)_6]_{12}\{Mo_2O_4(SO_4)\}_{10}\{Mo_2O_4(H_2PO_2)\}_{20}\}^{32-}$ in the form of three shells/polytopes (in red, green and blue) properly connected with hydrogen bonds (shown at the bottom), and $\{H_2O\}_{40}$ found in the $\{(Mo)Mo_5\}_{12}\{Mo_2O_4\}_{30}$ type cluster cavity built up by the two $\{H_2O\}_{20}$ dodecahedra (shown in green and blue). The fascinating aspect is that the $\{H_2O\}_{100}$ assembly represents the center of $\{H_2O\}_{280}$ (for details see [49, 58-59]).

ligands, for example the amino acid cystine, creates hydrophobic and hydrophilic surroundings on the inner wall of the cluster (*figure 10*) [60].

Paramagnetic metal centres like Cu^{2+} ions can be incorporated into tetrahedra defined by four O atoms and having the appropriate size. This may pave the way to the formation of nano-objects with unique magnetic and possibly catalytic properties [62a], because the active sites are embedded in an electron-rich environment.

The molecular wheels offer nucleophilic $\{\text{Mo}_6\text{O}_6\}$ sites which act as (weak) receptors for cations, for example protonated urea guests [62b].

• $\{\text{Mo}_{176}\}$ wheel: unprecedented chemistry inside its cavity

The hexadecameric $\{\text{Mo}_{176}\}$ -type cluster shows a manifold of $(16 + 16)$ non-equivalent weak/silent receptor sites for cations as well as anions and allows, for example, the formation of a novel host-guest system by simultaneous integration of 16K^+ and 16SO_4^{2-} ions and leading to an unusual 64-membered ring [61]. The related paper was entitled: “*Synergetic activation of “silent receptor” sites leading to a new type of inclusion complex: integration of a 64-membered ring comprising K^+ and SO_4^{2-} ions into a molybdenum oxide-based nano-object*”. The cations are connected with the nucleophilic Mo_6O_6 pores and the SO_4^{2-} ion has the same position as the CuO_4 unit mentioned above. The smaller tetradecameric wheels would not be able to stabilize a $\{\text{KSO}_4\}_{14}$ ring because of repulsive forces within the smaller ring.

The remarkable “addition” of two neutral $\{\text{Mo}_{36}\}$ -type “hub-caps” to one $\{\text{Mo}_{176}\}$ wheel leads to the formation of a new $\{\text{Mo}_{248}\}$ cluster defining a hollow sphere (*figure 11*) [39]. The process corresponds to molecular nucleation (term used here not in the sense of crystal growth) under confined conditions.

Assembling spheres and wheels in different phases

In what follows, the assembling of spheres and wheels will be considered, which can lead to nano-objects of various size and dimensionalities.

• Solid phase

The neutral capsules of the type $\{\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\}$ can be crosslinked. It has to be stressed that this solid-state reaction occurs at room temperature. Regarding the mechanisms leading to Fe-O-Fe bonds, there is a similarity to the well known inorganic condensation reactions in aqueous solution leading to polycations like in the case of $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, for which a chaotic reaction occurs leading to amorphous products. This is no longer possible when it occurs with giant spheres. The discrete clusters present in the wet freshly filtered crystals approach one another then finally get linked during drying (*figure 12*) [63]. Each cluster in the final product is covalently linked to four other units through Fe-O-Fe bridges in a two-dimensional layer. The possibility of forming a related one-dimensional chain (paramagnetic Keplerate “necklaces”) from similar spherical nanospheres in a room-temperature reaction also exists [64].

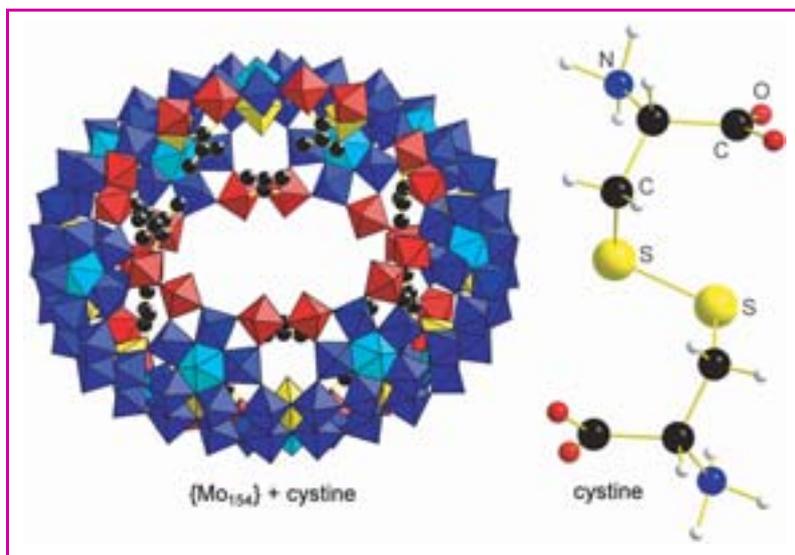


Figure 10 - Endohedral functionalization of the inner surface of a wheel-shaped $\{\text{Mo}_{154}\}$ type nanocluster by cystine ligands (polyhedral representation, carboxylate group in ball-and-stick) [60].

The complete structure of the cystine ligands could not be found in the crystal structure but there is spectroscopic evidence for their integrity.

• Gas phase

As the $\{\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\}$ spheres are neutral, it is possible to “kick them out” into the gas phase. Using matrix-assisted laser desorption and ionization (MALDI) methods, clusters, from dimers to pentamers, can be detected [65].

• Liquid phase

The wheel-shaped $\{\text{Mo}_{154}\}$ anions assemble in aqueous solution, thus generating hollow spherical vesicles [66a], a result which was highlighted as “Rounding up nanoclusters” and “Metal-oxide nanowheels roll up into vesicles” [66b]. Static and dynamic light scattering data, as well as transmission and scanning electron microscopy, revealed hollow spheres with an average hydrodynamic radius of about 45 nm and comprising approximately 1,200 individual clusters (*figure 13*). The clusters appear to lie flat and homogeneously distributed on the vesicle surface, without touching each other. They are supposed to be held together by a balance of long-range electrostatic repulsion, short-range van der Waals attraction, and hydrogen bonding involving water molecules between the clusters. Furthermore the cations (H^+ and Na^+)

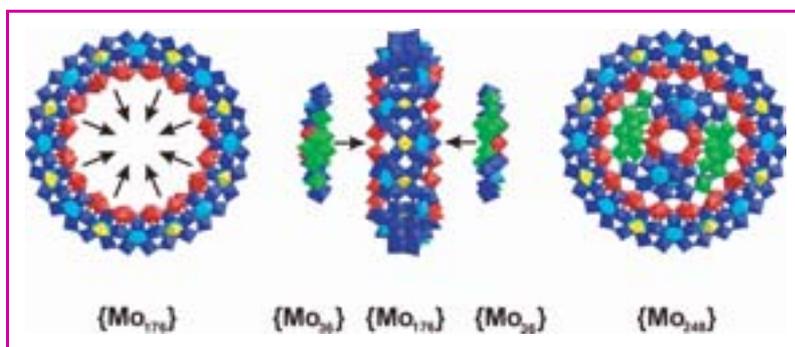


Figure 11 - Nucleation process under confined conditions: addition of two $\{\text{Mo}_{36}\}$ “hub-caps” to the inner surface of the $\{\text{Mo}_{176}\}$ type wheel leads to the formation of the $\{\text{Mo}_{248}\}$ cluster [39].

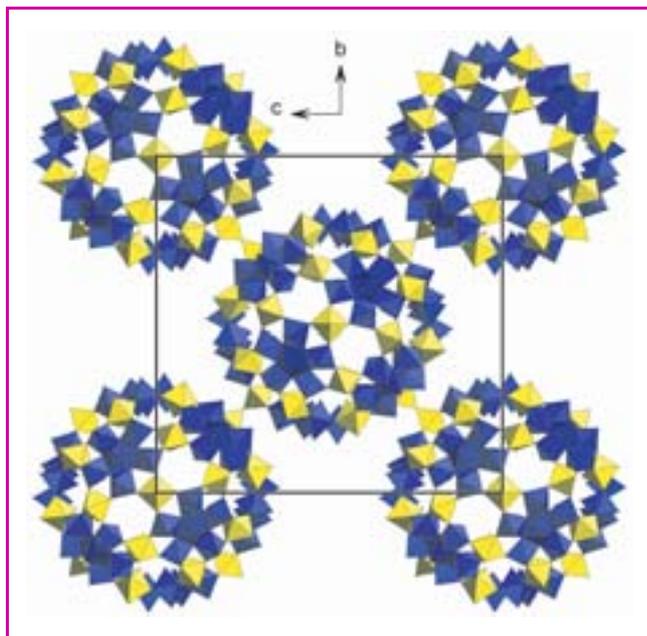


Figure 12 - An unprecedented solid-state reaction at room temperature.

Crosslinking neutral spherical nanoclusters of the type $\{[(\text{Mo})\text{Mo}_5]_{12}(\text{Fe}^{\text{III}})_{30}\}$, indicated by two FeO_6 octahedra sharing corners, leads to the formation of a layered structure based on an unusual solid-state reaction at room temperature [63].

act as “glue” between the negatively charged wheels. Also $\{\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\}$ sphere-type clusters show assembly processes in water [67]. Furthermore, evidence for the construction of oligomers/hybrids of the $\{\text{Mo}_{132}\}$ keplerate in aqueous solution has been obtained by TEM studies of precipitates [68].

Applications in materials science

Due to their multifunctional properties and their easy preparation methods [40], nanostructured ring- or ball-shaped polyoxomolybdates are attractive components for the construction of advanced nanodevices such as nanoreactors and sensors. One challenge in developing POM-based devices (e.g. electrochromic materials) is to integrate POMs into thin films of well-defined compositions and dimensions. One method to obtain thin films incorporating POMs is based on the properties of surfactant-encapsulated clusters. The surfactant shell improves the *stability* of the encapsulated cluster against *fragmentation*, enhances the *solubility* in nonpolar, aprotic organic solvents, neutralizes their *charge*, thus leading to discrete, *electrostatically neutral* assemblies, while altering the *surface chemical properties* (e.g. self-aggregation, surface adhesion, wetting behavior) in a predictable manner. Thus Kurth and co-workers have synthesized and characterized a surfactant-encapsulated $\{\text{Mo}_{132}\}$ Keplerate which is quite attractive from a materials viewpoint [69].

Antonietti and co-workers have incorporated the spherical $\{\text{Mo}_{132}\}$ and the wheel-shaped $\{\text{Mo}_{154}\}$ species into sol-gel-derived silica where they remain accessible for reactions in the gas phase or even in solution [70]. They also have shown that $\{\text{Mo}_{154}\}$ -surfactant complexes self-assemble towards 3-D structures with liquid crystal behaviour [71]. In another field of application, Liu and co-workers have synthesized single-walled carbon nanotubes using the $\{\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\}$ capsules with encapsulated Keggin ions as patterning catalysts [72].

Generally speaking, POMs can be considered as a potential class of (supra)molecular modules (SUMOs) for functional devices and materials. As a matter of fact they represent well-defined, discrete nanoscopic clusters with a large variety of applications in fundamental and applied science including catalysis, electrochemistry, electrooptics, medicine, corrosion protection dyes and pigments, dopants in (non-)conductive polymers and sol-gels, bleaching of paper pulp, as well as analytical chemistry (see [69b, 73] and literature cited therein).

Conclusions and interdisciplinary perspectives

This review provides a survey of polyoxometalate chemistry with special emphasis on its history, with particular attention to Souchay's and Müller's contributions. Souchay paved the way and brought clarity into a field which had largely remained confused before him. Müller then took over and unraveling the mystery of Mo blues elegantly started the rational design of clusters of increasing size ranging from ca. 1 to 6 nm.

In the last 15 years, the field has produced remarkable nano-objects on the route “from simplicity to complexity”. Figure 14 dramatically illustrates this aspect: the latest clusters have now macromolecular dimensions with a size similar to that of the protein Human Carbonic Anhydrase II [73]. It is important to note that only molybdenum oxide-based

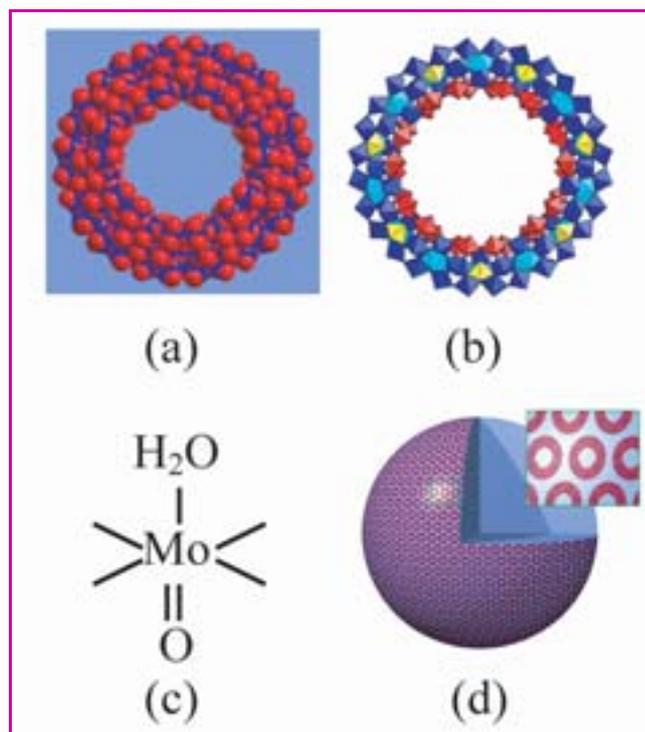


Figure 13 - A new state of ions in solution: structure of the 3.6 nm size $\{\text{Mo}_{154}\}$ type nanowheel with a hydrophilic surface and nanosized central cavity as well as the related vesicle.

(a) Space-filling representation (Mo atoms blue and light blue; O atoms red). (b) Polyhedral representation, demonstrating the abundance of pentagonal $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}$ units (in blue) probably influencing the water structure ($\{\text{Mo}_2\}$ units red; $\{\text{Mo}_4\}$ units yellow). (c) The typical smallest fragment with a metal atom and its coordination sphere, i.e. with one of the 70 H_2O ligands causing the extreme hydrophilic nature that is responsible for the interaction with solvents such as water. (d) Schematic plot of the vesicle structure (≈ 45 nm radius) formed from ca. 12×10^2 nanowheels in aqueous solution; the inset shows enlarged nanowheels [66a].

systems under reducing conditions show the presently described unique variety of structures and molecular assembly processes. The versatile reactivities of these nanosized species depend not only on their specific type of internal and external surface functionality, but also on their size, as well as their form.

With respect to the molecular wheels, the “torus” cavity allows to create novel internal surface functionalities by the incorporation of multiphilic ligands like cystine. Importantly, the internal surface reactivity depends on the cavity size, as shown by the different behaviour of the $\{\text{Mo}_{154}\}$ and $\{\text{Mo}_{176}\}$ wheels. Noncovalent, e.g. the incorporation of zinc porphyrins [74] and the partly covalent integration of a 64-membered ring comprising 16 K^+ and 16 SO_4^{2-} ions [61] into the larger $\{\text{Mo}_{176}\}$ ring, as well as covalent interactions leading to the closing of the cavity of the $\{\text{Mo}_{176}\}$ ring with two $\{\text{Mo}_{36}\}$ type caps [39] can be observed, as discussed in detail above.

The capsules are particularly interesting for chemistry and materials science because they present a large variety of active recognition sites on the outer and innermost surface as well as at the pores and channels. Interactions with their environment have been discussed in paragraphs “Specific interactions” and “Applications”, which may lead to future developments considered below.

Encapsulation and related nano-separation chemistry

This type of biomimetic chemistry concerns studies on nanomaterials encapsulating a range of liquids, including water with or without electrolytes [59c] and may give valuable information, e.g. on highly constrained water in the living cell. The capsules can separate/position uptaken cations like a nano-ion chromatograph. Furthermore, reactions can be performed inside the $\{\text{Mo}_{132}\}$ cluster, e.g. at reactive ligands coordinated to Mo^{V} linkers like anions dicarboxylic acids with one free carboxylic acid function, but also in the smaller $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}_{12}\{\text{Fe}^{\text{III}}\}_{30}$ capsule, by replacing the H_2O ligands coordinated at the Fe-linkers for instance by NO molecules. A variety of spectroscopic and magnetic studies can be performed on protected metal complexes with (encapsulated) water shells acting as polydentate ligands, and more broadly on nanosized materials. This type of approach has been highlighted [75] also with reference to works of Rebek [76] and Fujita [77].

Artificial cell - environment interactions

Nature’s pathways can be modelled using the capsules as artificial cells, such as (i) ion uptake-and-release processes through membranes, and (ii) cell response to stimuli, such that pore closing by molecules acting as corks/“stimuli” significantly influence the structure of encapsulates. For instance, (i) provides the possibility for modelling the opening and blocking of gates/pores and ionic mobility through channels, which play a key role in several biological information transfer processes. It is thus no surprise if Nina Hall entitled her highlight on Müller’s work “Bringing inorganic chemistry to life” [33].

Modelling oxide surfaces

Because capsules possess pores, the comparison with the building units of zeolites (supercages or sodalites) naturally comes to mind. Thus the spherical cluster $\{\text{Mo}_{132}\}$ has pores of ca. 0.5 nm in diameter, comparable to those of fau-

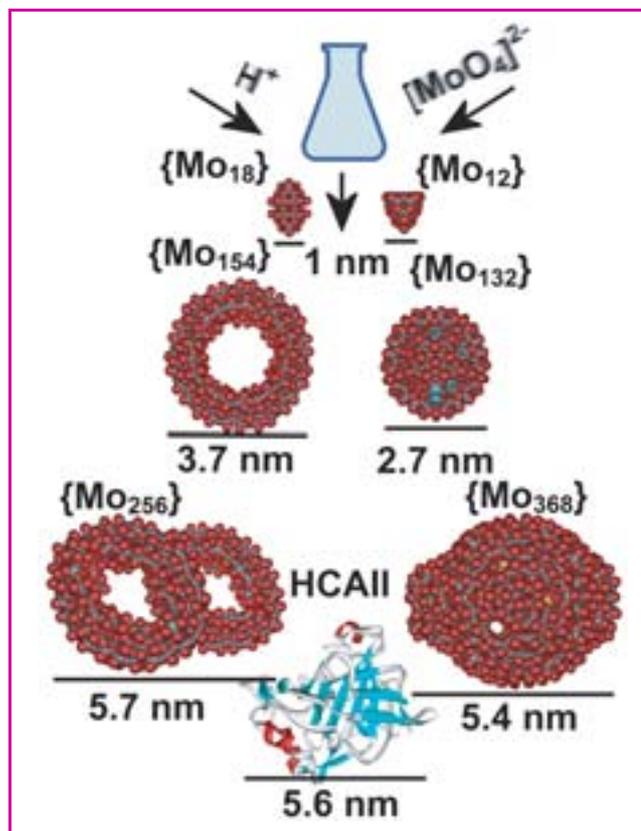


Figure 14 - Representations of the structures of some polyoxomolybdate clusters, all synthesized under “one-pot” acidic reaction conditions, from the Keggin $[\text{XMo}_{12}\text{O}_{40}]^{\text{I-}}$ and Dawson $[\text{X}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}]^{\text{I-}}$ anions to the $\{\text{Mo}_{154}\}/\{\text{Mo}_{132}\}$ and $\{\text{Mo}_{256}\}/\{\text{Mo}_{368}\}$ clusters (space filling models, Mo: green, O: red). These clusters are compared (to scale) with the protein Human Carbonic Anhydrase II. The figure was kindly provided by Dr. L. Gronin [73].

jasite-type zeolites. The $\{\text{Mo}_9\text{O}_9\}$ pores of the $\{\text{Mo}_{132}\}$ capsule have crown-ether function like the $\{\text{T}_6\text{O}_6\}$ pores ($\text{T} = \text{Si}, \text{Al}$) of sodalite cages of faujasite-type zeolites [78]. In contrast to zeolites, molybdenum oxide-based nanoclusters have acid as well as redox centres ($\text{Mo}^{\text{V/VI}}$), but are also electron-rich, which are key characteristics to promote catalytic reactions.

Another interesting comparison can be made, this time with layered solids, for instance when $\{\text{Mo}_{154}\}$ clusters are linked to form layered frameworks with nanosized channels [79]. The problem not been solved yet is the removal of cations inside the channels of the wheels so that the internal surface cannot be increased. In this context, it should be mentioned that it is still a challenge to understand details of the interaction (mechanisms) of substrates with the surfaces of heterogeneous catalysts, as for instance in the case of transition metal oxides which play a key role in industrial processes, e.g. in selective oxidations. MoO_3 is of particular interest because it exhibits very versatile catalytic properties. A tremendous step to this end would be to consider the well defined discrete giant metal-oxide based cluster species, i.e. nanoreactors (which show the same or a similar structure including defects on their large surfaces), as relevant for catalytically active bulk materials, the surface of which is difficult to investigate. Remarkably, not much is known about the influence of such defects present on the surface of an oxide, and their role in determining the catalytic properties. These defects can be generated on the basis of the $\{\text{Mo}_{154}\}$ type cluster ([80] and references therein).

A final remark should be related to magnetism. This concerns the unique $\{(Mo^V)Mo_5\}_{12}(M^m)_{30}$ type antiferromagnets ($M = Fe(III), V(IV)$) and showing a novel type of frustration which can be used to model the celebrated Kagomé lattices [81] (note that they contain linked triangles causing frustration). The latter play a role in materials science [82].

Acknowledgements

We are grateful to Prof. Kamal Boubekeur for his help in the preparation of some figures.

References

- First published in the February 1960 issue of *Caltech's Engineering and Science*; see also: <http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html>.
- Nassau K., *The Physics and Chemistry of Color* (2nd ed), John Wiley & Sons, New York, 2001.
- Che M., Bennett C.O., *Adv. Catal.*, **1989**, 36, p. 55.
- Kresge C.T., Leonowicz M.E., Roth W.J., Vartuli, J.C., Beck J.S., *Nature*, **1992**, 359, p. 710.
- a) Pope M.T., *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer, New York, **1983**; b) Pope M.T., Müller A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1991**, 30, p. 34; c) *Polyoxometalates: From Platonic Solids to Anti-Retroviral Activity*, M.T. Pope, A. Müller (eds), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands, **1994**; d) *Polyoxometalate Chemistry From Topology via Self-Assembly to Applications*, M.T. Pope, A. Müller (eds), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands, **2001**; e) *Polyoxometalate Chemistry for Nano-Composite Design*, T. Yamase, M.T. Pope (eds), Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, **2002**; f) Polyoxometalate molecular science, J.J. Borrás-Almenar, E. Coronado, A. Müller, M.T. Pope (eds), *NATO Science Series II*, Vol. 98, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands, **2003**; g) Prof. Müller is *Doctor Honoris Causa* of the University Pierre et Marie Curie.
- a) Berzelius J.J., *Poggend. Ann. Phys. Chem.*, **1826**, 6, p. 369; b) Berzelius J.J., *Edinburgh New Philosophical Journal*, **1836**, XXI, p. 223.
- Galissard de Marignac J.-C., *Ann. Chim. & Phys.*, **1864**, 4^e série, 3, p. 1.
- Werner A., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1907**, 40, p. 40.
- Miolati A., Pizzighelli R., *J. Prakt. Chem.*, **1908**, 77, p. 417.
- A survey of the early work on molybdates and tungstates can be found in *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, Berlin, **1935**, Vol. 53, p. 113. See also: Baker L.C.W., Glick D.C., Present general status of understanding of heteropoly electrolytes and a tracing of some major highlights in the history of their elucidation, *Chem. Rev.*, **1998**, 98, p. 3.
- Pauling L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1929**, 51, p. 2868.
- a) Keggin J.F., *Nature*, **1933**, 131, p. 908; *Proc. R. Soc. London*, **1934**, Ser. A144, p. 75; b) Brown G.M., Noe-Spirlet M.-R., Busing W.R., Levy H.A., *Acta Crystallogr.*, **1977**, B33, p. 1038.
- a) Souchay P., *Contribution à l'étude des hétéropolyacides tungstiques*, Masson, mai **1945**; b) Souchay P., *Ann. Chim.*, **1943**, 19, p. 102; c) Souchay P., *Talanta*, **1965**, 12, p. 1187; d) Souchay P., Massart R., Hervé G., *Rev. Polarogr.*, **1967**, 14, p. 270.
- a) Souchay P., *Polyanions et Polycations*, Gauthier-Villars, Paris, **1963**; Souchay P., *Ions minéraux condensés*, Masson & Cie, Paris, **1969**; Souchay P., Lefebvre J., *Équilibres et Réactivité des Complexes en Solution*, Masson & Cie, Paris, **1969**; b) For a more recent account on condensation reactions in solution see: Jolivet J.-P., *De la Solution à l'Oxyde. Condensation des Cations en Solution aqueuse. Chimie de Surface des Oxydes*, EDP Sciences/CNRS Éditions, **1994**.
- a) Guibé L., Souchay P., *C.R. Acad. Sci. Paris*, **1957**, 244, p. 780; b) Simon J.P., Souchay P., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1956**, p. 1402; c) Lamache M., Souchay P., *J. Chim. Phys.*, **1973**, 70, p. 384; d) Ostrowsky S., Souchay P., *C.R. Acad. Sci. Paris*, **1960**, 250, p. 4168.
- a) Reduction of molybdsilicic acids and molybdsilicates, see: Massart R., *Ann. Chim.*, **1969**, 4, p. 365; Massart R., *Ann. Chim.*, **1969**, 4, p. 441; b) Reduction of tungstosilicic acid and tungstosilicates, see: Souchay P., Hervé G., *C.R. Acad. Sci. Paris*, **1965**, 261, p. 2486; Hervé G., *C.R. Acad. Sci. Paris*, **1966**, 263, p. 1297; Hervé G., *C.R. Acad. Sci. Paris*, **1967**, 265, p. 805; Hervé G., *Ann. Chim.*, **1971**, 6, p. 219; c) Reduction of metatungstate, see: Launay J.-P., *C.R. Acad. Sci.*, **1969**, 269, p. 971; Launay J.-P., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1976**, 38, p. 807; d) Reduction of tungstoniobates, see: Dabbabi M., Boyer M., Launay J.-P., Jeannin Y., *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **1977**, 76, p. 153.
- a) Fruchart J.-M., Hervé G., Launay J.-P., Massart R., *J. Less Comm. Met.*, **1976**, 38, p. 1627; b) Che M., Fournier M., Launay J.-P., *J. Chem. Phys.*, **1979**, 71, p. 1954; c) Sanchez, C., Livage J., Launay J.-P., Fournier M., Jeannin Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, p. 3194; d) Sanchez C., Livage J., Launay J.-P., Fournier M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, p. 6817.
- a) Contant R., Hervé G., *Rev. Inorg. Chem.*, **2002**, 22, p. 63; b) Hervé G., Tézé A., Contant R., *Polyoxometalate Molecular Science*, J.J. Borrás-Almenar, E. Coronado, A. Müller, M.T. Pope (eds), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **2003**, p. 33.
- Isomerism in Keggin type polyoxanions: Hervé G., Tézé A., *Inorg. Chem.*, **1977**, 16, p. 2115; Tézé A., Hervé G., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1977**, 39, p. 999; Canny J., Tézé A., Thouvenot R., Hervé G., *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, p. 2114. Isomerism in Dawson type heteropolyoxanions: Contant R., Thouvenot R., *Can. J. Chem.*, **1991**, 69, p. 1498; Contant R., Thouvenot R., *Inorg. Chim. Acta*, **1992**, 212, p. 41.
- a) Contant R., Ciabrini J.-P., *J. Chem. Res.*, **1977**, (S) 222, (M) p. 2601; b) Ciabrini J.-P., Contant R., Fruchart J.-M., *Polyhedron*, **1983**, 2, p. 1129; c) Contant R., Tézé A., *Inorg. Chem.*, **1985**, 24, p. 4610; d) Contant R., *Inorg. Synth.*, **1990**, 27, p. 106; e) Hornstein B.J., Finke R.G., *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, p. 2720; f) Mialane P., Dolbecq A., Marrot J., Rivière E., Sécheresse F., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, p. 3523; g) Godin B., Chen Y.-G., Vaissermann J., Ruhlmann L., Verdagner M., Gouzerh P., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, p. 3072.
- a) Jeannin Y., Hervé G., Proust A., *Inorg. Chim. Acta*, **1992**, 198-200, p. 319; b) Jeannin Y., *J. Cluster Sci.*, **1992**, 3, p. 55.
- a) Michelon M., Hervé G., Leyrie M., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1980**, 42, p. 1583; b) Leyrie M., Hervé G., *Nouv. J. Chim.*, **1978**, 2, p. 233; c) Robert F., Leyrie M., Hervé G., Tézé A., Jeannin Y., *Inorg. Chem.*, **1980**, 19, p. 1746; d) Thouvenot R., Michelon M., Tézé A., Hervé G., *Polyoxometalates: From Platonic Solids to Anti-Retroviral Activity*, M.T. Pope, A. Müller (eds), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1994**, p. 177.
- Chauveau F., Souchay P., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1974**, 36, p. 1761.
- a) Bustos C., Hasenkopf B., Thouvenot R., Vaissermann J., Proust A., Gouzerh P., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, p. 2757; Dablemont C., Proust A., Thouvenot R., Afonso C., Fournier F., Tabet J.-C., *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, p. 3514; b) Mazeaud A., Ammari N., Robert F., Thouvenot R., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, 35, p. 1961; Mayer C.R., Herson P., Thouvenot R., *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, p. 6152; Mayer C.R., Fournier I., Thouvenot R., *Chem. Eur. J.*, **2000**, 6, p. 105; c) Proust A., *Polyoxometalate Molecular Science*, J.J. Borrás-Almenar, E. Coronado, A. Müller, M.T. Pope (eds), *NATO Science Series II*, Vol. 98, Kluwer Academic Publishers, **2003**, p. 233; Gouzerh P., Proust A., *Chem. Rev.*, **1998**, 98, p. 77.
- a) Cadot E., Sécheresse F., *Chem. Commun.*, **2002**, p. 2189; b) Dolbecq A., Sécheresse F., *Adv. Inorg. Chem.*, **2002**, 53, p. 1; c) Sécheresse F., Dolbecq A., Mialane P., Cadot E., *C.R. Chimie*, **2005**, 8, p. 1927.
- a) Rocchiccioli-Deltcheff C., Amiroche M., Che M., Tatibouët J.M., Fournier M., *J. Catal.*, **1990**, 125, p. 292; b) Tatibouët J.M., Che M., Amiroche M., Fournier M., Rocchiccioli-Deltcheff C., *Chem. Commun.*, **1988**, p. 1260; c) Marchal-Roch C., Julien C., Moisan J.F., Leclerc-Laronze, Liu F.X., Hervé G., *Appl. Catal. A: General*, **2004**, 278, p. 123.

Historical note

The cover picture shows the first page of the original paper of Scheele about Molybdenum Blue (1778) as well as the cover page of the related issue. Interestingly the paper was translated from the Swedish into the French and included under the title "Sur la Mine de Plomb ou Molybdène" in the series of "Observations sur la Physique, sur l'Histoire Naturelle et sur les Arts" by M. L'Abbé Rozier et M. J.A. Mongez le jeune, which collects important scientific publications of that time. It is striking to see that chemistry had already a European dimension at that time.



- [27] a) Chermann J.C., Reynaud M., Jasmin C., Mathé G., *Nature*, **1970**, *227*, p. 173; Raynaud M., Chermann J.C., Plata F., Jasmin C., Mathé G., *C.R. Acad. Sci. Paris*, **1971**, *272*, p. 347; b) Jasmin C., Chermann J.C., Hervé G., Tézé A., Souchay P., Boy-Lousteau C., Raybaud N., Sinoussi F., Raynaud M., *J. Nat. Cancer Inst.*, **1974**, *53*, p. 469; c) Hasenknopf B., *Frontiers in Bioscience*, **2005**, *10*, p. 275.
- [28] a) Rocchiccioli-Deltcheff C., Thouvenot R., Fouassier M., *Inorg. Chem.*, **1982**, *21*, p. 30; b) Rocchiccioli-Deltcheff C., Fournier M., Franck R., Thouvenot R., *Inorg. Chem.*, **1983**, *22*, p. 207; c) Thouvenot R., Fournier M., Franck R., Rocchiccioli-Deltcheff C., *Inorg. Chem.*, **1984**, *23*, p. 598.
- [29] a) Abbessi M., Contant R., Thouvenot R., Hervé G., *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, p. 1695; b) Mayer C.R., Thouvenot R., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, p. 7; c) Lenoble G., Hasenknopf B., Thouvenot R., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, p. 5735.
- [30] Müller A., Pope M.T., Merca A., Bögge H., Schmidtman M., van Slageren J., Dressel, M., Kurth D.G., *Chem. Eur. J.*, **2005**, *11*, p. 5849.
- [31] Mal S.S., Kortz U., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, p. 3777.
- [32] Müller A., Pope M.T., Todea A.M., Bögge H., Bell A., van Slageren J., Dressel M., Gouzerh P., Thouvenot R., Metal-oxide based nucleation process under boundary/confined conditions: two mixed-valence V_6 type aggregates/hubcaps closing the W_{48} wheel type cluster cavities, *Angew. Chem.*, to be submitted.
- [33] Hall N., *Chem. Commun.*, **2003**, p. 803.
- [34] a) Scheele C.W., in Herbststädt D.S.F., *Sämtliche Physische und Chemische Werke*, ed. Martin Sändig, Niederwalluf/Wiesbaden, **1971**, Vol. 1, p. 185 (reprint: original **1793**); b) *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, Verlag Chemie, Berlin, **1935**, Vol. 53 (Mo), p. 134; *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry*, Springer, Berlin, **1987**, Mo Suppl., Vol. B3a, p. 63, **1989**, Mo Suppl., Vol. B3b, p. 15; c) Mellor J.W., *A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, Longman, London, **1931**, Vol. XI, p. 526; d) Sidgwick N.V., *The Chemical Elements and their Compounds*, Vol. II, Clarendon, Oxford, **1962**, p. 1046.
- [35] Müller A., Diemann E., Kuhlmann C., Eimer W., Serain C., Tak T., Knöchel A., Pranzas P.K., *Chem. Commun.*, **2001**, p. 1928.
- [36] Müller A., Serain C., *Acc. Chem. Res.*, **2000**, *33*, p. 2.
- [37] a) Müller A., Krickemeyer E., Meyer J., Bögge H., Peters F., Plass W., Diemann E., Dillinger S., Nonnenbruch F., Randerath M., Menke C., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, p. 2122; b) Müller A., Meyer J., Krickemeyer E., Diemann E., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, *35*, p. 1206; c) Müller A., Das S.K., Fedin W.P., Krickemeyer E., Beugholt C., Bögge H., Schmidtman M., Hauptfleisch B., *Z. Anorg. All. Chem.*, **1999**, *625*, p. 1187.
- [38] a) Bradley D., *New Scientist*, **2003**, *148*, No 2003, p. 18; b) Stinson S., *Chem. Eng. News*, **1996**, *3*, June issue, p. 9.
- [39] Müller A., Shah S.Q.N., Bögge H., Schmidtman M., *Nature*, **1999**, *397*, p. 48.
- [40] a) Müller A., Das S.K., Krickemeyer E., Kuhlmann C., *Inorg. Synth.*, **2004**, *34*, p. 191; b) Cronin L., Diemann E., Müller A., *Inorganic Experiments*, J.D. Woollins (ed), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, p. 340.
- [41] a) Müller A., Krickemeyer E., Bögge H., Schmidtman M., Peters F., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, *37*, p. 3360; b) Müller A., *Science*, **2003**, *300*, p. 749; c) Kroto H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, *36*, p. 1578; d) Stryer L., *Biochemistry*, Freeman, New York, **1988**; e) Schlegel H.G., *Allgemeine Mikrobiologie*, Thieme, Stuttgart, 7th Ed., **1992**; f) Voet D., Voet J.G., *Biochemistry*, Wiley, New York, 2nd Ed., **1995**.
- [42] Shechtman D., Blech I., Gratias D., Cahn J.W., *Phys. Rev. Lett.*, **1984**, *53*, p. 1951.
- [43] Krebs B., Paulat-Böschel I., *Acta Cryst.*, **B38**, p. 1710.
- [44] Müller A., Kögerler P., Bögge H., *Structure and Bonding*, **2000**, *96*, p. 203.
- [45] a) Müller A., Kögerler P., Kuhlmann C., *Chem. Commun.*, **1999**, p. 1347; b) Müller A., Koop M., Bögge H., Schmidtman M., Peters F., Kögerler P., *Chem. Commun.*, **1999**, p. 1885; c) Müller A., Kögerler P., *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, *182*, p. 3.
- [46] a) Müller A., Beckmann E., Bögge H., Schmidtman M., Dress A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, p. 1162; b) Highlights: Gross M., Molybdates make a nano-hedgehog, *Chemistry in Britain*, **2002**, *38*, p. 18; Ball P., The blue lemon, *Nature*, Materials update, 25.04.2002 (<http://www.nature.com>); Sokolov M., Fedin V., Record in inorganic chemistry, *Nauka v Sibiri (Science in Siberia)*, issue 2358-2359, June **2002**.
- [47] a) Müller A., Das S.K., Bögge H., Schmidtman M., Botar A., Patrut A., *Chem. Commun.*, **2001**, p. 657; b) Müller A., Das S.K., Kögerler P., Bögge H., Schmidtman M., Trautwein A.X., Schünemann V., Krickemeyer E., Preetz W., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *39*, p. 3413; c) McCleverty J.A., Highlights in inorganic chemistry over the last 100 years, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A*, **2004**, *100*, p. 3 (see: <http://www.rsc.org/annrep>).
- [48] Cronin L., *Comprehensive Coordination Chemistry II: From Biology to Nano-technology*, Vol. 7, J.A. McCleverty, T.J. Meyer (eds), Elsevier, Amsterdam, **2004**, p. 1.
- [49] Müller A., Krickemeyer E., Bögge H., Schmidtman M., Roy S., Berkle A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, p. 3604.
- [50] a) Müller A., Das S.K., Talismanov S., Roy S., Beckmann E., Bögge H., Schmidtman M., Merca A., Berkle A., Allouche L., Zhou Y., Zhang L., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, p. 5039; b) Highlight: Klempner W.G., Westwood G., Traps for cations: a single-molecule anion made of 132 molybdenum atoms forms a spherical oxide cage that can bind several cations. Different cations have distinct binding modes and produce a wide range of architectures within the cage, *Nature Materials*, **2003**, *2*, p. 780.
- [51] Müller A., Bögge H., Henry M., *C.R. Chimie*, **2005**, *8*, p. 47.
- [52] Müller A., Zhou Y., Zhang L., Bögge H., Schmidtman M., Dressel M., van Slageren J., *Chem. Commun.*, **2004**, p. 2038.
- [53] a) Müller A., Zhou Y., Bögge H., Schmidtman M., Mitra T., Haupt E.T.K., Berkle A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, p. 460; b) Highlight: Gross M., Molecular guests stay at the gates, *Chemistry World*, **2006**, *3* (Febr. Issue), p. 16.
- [54] a) Müller A., Toma L., Bögge H., Schäffer C., Stammli A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, p. 7757; see also highlight: Artificial cells allow ion entry: porous inorganic capsules serve as models for biological ion-transport processes, M. Freemantle, *Chem. Eng. News (News of the Week)*, 28 Nov. **2005**, p. 10; b) Müller A., Rehder D., Haupt E.T.K., Merca A., Bögge H., Schmidtman M., Heinze-Brückner G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, p. 4466, corrigendum: *43*, p. 5115; see also highlight: Gross M., New synthetic capsules may aid cross-membrane ion transport: a small ion in a small capsule, *Chemistry World*, **2004**, *1*, Nov. Issue, p. 18.
- [55] a) Haupt E.T.K., Wontorra C., Rehder D., Müller A., *Chem. Commun.*, **2005**, p. 3912; b) Li^+ ions play a key role in the treatment of bipolar disorder (manic depression), the mechanism of which is not known; for examples, see: Pilcher H.R., *Nature*, **2003**, *425*, p. 118; Lippard S.J., Berg J.M., *Principles of Bioinorganic Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, USA, **1994**. It has been reported that Li^+ ions block the recycling pathway for inositol-1,4,5-triphosphate (IP3); malfunctions of the inositol system have been linked to a number of illnesses, including manic depression and cancer; see: Thomas G., *Medicinal Chemistry: An Introduction*, Wiley, Chichester, **2000**.
- [56] a) Alberts B., Johnson A., Lewis J., Raff M., Roberts K., Walter P., *Molecular Biology of the Cell*, 4th ed., Garland Science, New York, **2002**; b) Kaim W., Schwederski B., *Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of Life*, Wiley, Chichester, **2004**.
- [57] Bourdet J., Les mystères de l'eau, *Le Journal du CNRS*, février **2005**, *181*, p. 13.
- [58] Henry M., Bögge H., Diemann E., Müller A., *J. Mol. Liq.*, **2005**, *118*, p. 155.
- [59] a) Müller A., Bögge H., Diemann E., *Inorg. Chem. Commun.*, **2003**, *6*, p. 52; b) Highlights: Zosimo-Landolfo G., A la découverte de l'eau, *Biofutur*, **2003**, *230*, p. 12; Kurschat R., Wasser in Gefangenschaft, *Frankfurter Allgemeine Zeitung*, 3 Nov. **2003**; Izarova N., Fedin V., Nanodrop of water in the giant spherical cluster, *Nauka v Sibiri (Science in Siberia)*, issue 2386, Dec. **2002**; c) Müller A., Krickemeyer E., Bögge H., Schmidtman M., Botar B., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, p. 2085.
- [60] Müller A., Das S.K., Kuhlmann C., Bögge H., Schmidtman M., Diemann E., Krickemeyer E., Hormes J., Modrow H., Schindler M., *Chem. Commun.*, **2001**, p. 655.
- [61] Müller A., Toma L., Bögge H., Schmidtman M., Kögerler P., *Chem. Commun.*, **2003**, p. 2000.
- [62] a) Müller A., Krickemeyer E., Bögge H., Schmidtman M., Kögerler P., Rosu M., Beckmann E., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, p. 4034; b) Müller A., Roy S., Schmidtman M., Bögge H., *Chem. Commun.*, **2002**, p. 2000.
- [63] Müller A., Krickemeyer E., Das S.K., Sarkar S., Bögge H., Schmidtman M., Kögerler P., Sarkar S., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *39*, p. 1612.
- [64] Müller A., Das S.K., Talismanova M., Bögge H., Kögerler P., Schmidtman M., Talismanov S., Luban M., Krickemeyer E., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, p. 579.
- [65] Müller A., Diemann E., Shah S.Q.N., Kuhlmann C., Letzel M.C., *Chem. Commun.*, **2002**, p. 440.
- [66] a) Liu T., Diemann E., Li H., Dress A.W.M., Müller A., *Nature*, **2003**, *426*, p. 59; b) Highlights: Rounding up Nnnoclusters: nanotechnology, *Materials today* (Research News), *January Issue*, **2004**, p. 10; Nanowheels: out of the blue, *Nature*, Highlights, 6.11.2003 (<http://www.nature.com>); Kalaugher L., Metal-oxide nanowheels roll up into vesicles (<http://nanotechweb.org>); Hohlkugel aus Riesenrädern, *Spektrum der Wissenschaft*, January Issue, **2004**; Kurschat R., Eine anorganische Haut für Wassertropfchen, *Neue Zürcher Zeitung*, 19 Nov. **2003**.
- [67] Liu T., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, p. 10942; Liu T., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, p. 312; Liu T., *J. Clust. Sci.*, **2003**, *14*, p. 215; Liu G., Liu T., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, p. 6942; Liu G., Liu T., *Langmuir*, **2005**, *21*, p. 2713.
- [68] Zhu Y., Cammers-Goodwin A., Zhao B., Dozier A., Dickey E.C., *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*, p. 2421.
- [69] a) Kurth D.G., Lehmann P., Volkmer D., Cölfen H., Koop M.J., Müller A., Du Chesne A., *Chem. Eur. J.*, **2000**, *6*, p. 385; Kurth D.G., Volkmer D., Rutherford M., Richter B., Müller A., *Chem. Mater.*, **2000**, *12*, p. 2829; Kurth D.G., Lehmann P., Volkmer D., Müller A., Schwahn D., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, p. 3989; Caruso F., Kurth D.G., Volkmer D., Koop M.J., Müller A., *Langmuir*, **1998**, *14*, p. 3462; Volkmer D., Du Chesne A., Kurth D.G., Schnablegger H., Lehmann P., Koop M.J., Müller A., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, p. 1995; b) Kurth D.G., Liu S., Volkmer D., Polyoxometalate Molecular Science, J.J. Borrás-Almenar, E. Coronado, A. Müller, M.T. Pope (eds.), *NATO Science Series II*, Vol. 98, Kluwer Academic Publishers, **2003**, p. 441.
- [70] Polarz S., Smarsly B., Göltner C., Antonietti M., *Adv. Mater.*, **2000**, *12*, p. 1503.
- [71] Polarz S., Smarsly B., Antonietti M., *Chem. Phys. Chem.*, **2001**, *7*, p. 457.
- [72] An L., Owens J.M., McNeil L.E., Liu J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, p. 13688; Huang S., Fu Q., An L., Liu J., *Phys. Chem. Chem. Physics*, **2004**, *6*, p. 1077.

- [73] Long D.-L., Cronin L., *Chem. Eur. J.*, **2006**, *14*, p. 2698.
 [74] Tsuda A., Hirahara E., Kim Y.-S., Tanaka H., Kawai T., Aida T., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, p. 6327.
 [75] Gross M., Encapsulating chemistry, *Chemistry in Britain*, **2003**, August Issue, p. 18 (http://www.chemsoc.org/chembytes/ezine/2003/gross_aug03.htm).
 [76] Hof F., Craig S.L., Nuckolls C., Rebek J. Jr., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, p. 1488; Palmer C.L., Rebek J. Jr., *Org. Biomol. Chem.*, **2004**, *2*, p. 3051.
 [77] Yoshizawa M., Takeyama Y., Okano T., Fujita M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, p. 3243.
 [78] Che M., Bonneviot L., *Pure Appl. Chem.*, **1988**, *60*, p. 1369.
 [79] Müller A., Krickemeyer E., Bögge H., Schmidtman M., Beugholt C., Das S.K., Peters F., *Chem. Eur. J.*, **1999**, *5*, p. 1496; Müller A., Das S.K., Bögge H., Beugholt C., Schmidtman M., *Chem. Commun.*, **1999**, p. 1035.
 [80] Müller A., Rabindranath M., Schmidtman M., Bögge H., Das S.K., Zhang W., *Chem. Commun.*, **2001**, p. 2126.
 [81] Müller A., Todea A.M., van Slageren J., Dressel M., Bögge H., Schmidtman M., Luban M., Engelhardt L., Rusu M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, p. 3857.
 [82] Greedan J., *J. Mater. Chem.*, **2001**, *11*, p. 37.



P. Gouzerh

Pierre Gouzerh

est professeur à l'Université Pierre et Marie Curie*.

Michel Che

est professeur à l'Université Pierre et Marie Curie** et membre senior de l'Institut Universitaire de France.



M. Che

* Laboratoire de chimie inorganique et matériaux moléculaires, UMR 7071-CNRS, Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex (France).

Courriel : pg@ccr.jussieu.fr

** Laboratoire de réactivité de surface, UMR 7609-CNRS, Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex (France).
 Courriel : che@ccr.jussieu.fr



PUBLICATION
RÉGIE PUBLICITAIRE
EDITION
FINANCEMENT

Depuis 1988

Les Editions **D'Île** de France

Expérience, la différence

www.edif.fr

Notre société est spécialisée dans l'édition d'annuaires et de revues professionnelles pour sociétés savantes, associations d'anciens élèves d'écoles d'ingénieurs, fédérations professionnelles,....

Notre présence depuis plus de 17 ans dans un secteur d'activités en mutation permanente, la transparence de nos résultats régulièrement positifs depuis la création de notre société, la fidélité de nos partenaires éditoriaux sont autant de preuves du professionnalisme de notre équipe et constituent de fait notre meilleure « carte de visite ».

Notre atout majeur, et c'est aussi notre spécialité, est de vous garantir la gratuité de vos ouvrages papiers en contrepartie de l'exclusivité de la régie publicitaire entièrement assurée par notre service commercial.

Editions D'Île de France

102, avenue Georges Clémenceau • 94700 Maisons-Alfort
 Tél. : 33 1 43 53 64 00 • Fax : 33 1 43 53 48 00
 e-mail : edition@edif.fr

Régisseur exclusif
de la Revue **l'ACTUALITE CHIMIQUE**

Étude théorique *ab initio* des surfaces d'oxydes

Application aux supports de catalyseurs

Mathieu Digne, Pascal Raybaud, Philippe Sautet et Hervé Toulhoat

Résumé

Les méthodes de chimie quantique sont devenues un outil de choix pour la compréhension des phénomènes de surface : l'utilisation de modèles thermodynamiques couplés aux calculs *ab initio* permet de prédire la structure et la réactivité d'une surface en fonction de la température, de la pression et de la composition de la phase gaz en interaction avec la surface. Cet article présente la méthodologie utilisée pour déterminer la structure des surfaces d'oxydes pour des conditions expérimentales données (température, pression). Cette méthodologie est ensuite appliquée au cas de l'alumine γ , support de catalyseurs très utilisé en raffinage du pétrole. Les premiers modèles réalistes des surfaces d'alumine γ , prenant en compte la variation du taux de couverture en hydroxyle de surface en fonction de la température, ont ainsi été élaborés : ils permettent de proposer une attribution précise des fréquences de vibration des OH de surface et d'étudier les modifications induites par la chloration de la surface. Plus largement, ces travaux ouvrent la voie à la simulation *ab initio* de catalyseurs solides industriels et à la prédiction de leur activité.

Mots-clés

Calcul *ab initio*, surfaces d'oxyde, alumine gamma, support de catalyseur, thermodynamique.

Abstract

***Ab initio* theoretical study of oxide surfaces: application to catalyst supports**

Quantum chemistry methods are a powerful tool for understanding surface phenomena: the combination of *ab initio* calculations with thermodynamic models allows to predict surface structure and reactivity in terms of temperature, pressure and composition of gas-phase in interaction with the surface. This article presents the approach developed to take into account the experimental conditions (temperature, pressure) and apply it to a key industrial material, γ -alumina, widely used as catalyst support in petroleum refining. The first realistic models of γ -alumina, taking into account the temperature-dependent hydroxyl surface coverages, are constructed: they enable to provide an accurate assignment of the OH-stretching frequencies and to study modifications induced by surface chlorination. Moreover, this work opens new ways of *ab initio* simulations of industrial solid catalysts also with the prediction of their activity.

Keywords

***Ab initio* calculations, oxide surfaces, gamma alumina, catalyst support, thermodynamics.**

La physico-chimie des surfaces d'oxydes est une discipline frontière qui trouve de nombreuses applications dans la catalyse, la géologie ou la synthèse de matériaux à haute performance. Décrire les propriétés physico-chimiques de ces surfaces est une tâche complexe qui nécessite de prendre en compte de multiples phénomènes [1-2] : reconstruction de surface, non-stœchiométrie de surface, existence de surfaces polaires, interactions de la surface avec son environnement moléculaire (phase gazeuse ou liquide)... De plus, dans le domaine de la catalyse, les particules d'oxyde mises en œuvre sont de taille nanométrique et présentent des morphologies spécifiques mettant en jeu différentes surfaces non équivalentes du point de vue cristallographique. Chacune de ces surfaces présente des propriétés propres à l'échelle atomique (coordination des sites et des espèces adsorbées, énergie de surface...) qui sont susceptibles d'influencer les propriétés macroscopiques du matériau (propriétés acido-basiques, texturales...).

Au cours des vingt dernières années, les méthodes de simulation à partir des premiers principes (*ab initio*) ont fourni un apport déterminant à la description des surfaces d'oxydes. Plusieurs raisons expliquent ce succès : tout

d'abord, grâce à des approches de plus en plus précises (comme la désormais populaire « théorie de la fonctionnelle de la densité » [3]), il a été possible de prédire des grandeurs aussi fondamentales que l'énergie de surface, pour lesquelles on dispose rarement de mesure expérimentale précise. Ensuite, le calcul *ab initio* fournit, à l'échelle atomique, un modèle de surface qui peut être directement confronté aux méthodes de caractérisation de surface (méthodes spectrales, microscopies électroniques, ou microscopies de champ proche comme la microscopie à effet tunnel...). Différentes études récentes illustrent l'intérêt crucial d'approches multitechniques couplant infrarouge, microscopie électronique, diffraction des rayons X et calcul *ab initio* pour la caractérisation des propriétés de surface d'alumine γ [4-5] et de l'anatase-TiO₂ [6]. Une fois le modèle établi, celui-ci fournit une base solide pour comprendre et prédire les phénomènes physico-chimiques qui se produisent en surface : adsorption-désorption de molécules gazeuses, réactivité de surface, croissance cristalline... La référence [7] propose une introduction générale à la modélisation des propriétés de surface. Dans le domaine de la catalyse hétérogène [8], où la réactivité est gouvernée par les interactions entre la surface d'un solide, le catalyseur,

et un milieu liquide ou gazeux contenant les réactifs et les produits, de nombreux exemples illustrent bien le rôle désormais essentiel des simulations *ab initio*. On peut ainsi citer les études portant sur les propriétés de la surface (100) de MgO [9], des surfaces de bas indices de l'alumine γ [4-5] et de l'anatase TiO₂ en atmosphère réactive [10], la formation d'une couche superficielle d'oxyde d'argent sur l'argent en présence d'oxygène [11], ou la détermination de la morphologie de nanoparticules de boehmite γ -AlOOH dans l'eau [12].

Une tendance actuelle forte est de développer des approches permettant de déterminer des modèles *ab initio* de surface de plus en plus « réalistes », c'est-à-dire qui tiennent compte des conditions expérimentales de température et de pression régnant dans le milieu réactionnel. L'objectif de cet article est, dans un premier temps, de présenter les principaux concepts qui permettent de prédire la structure d'une surface pour des conditions expérimentales données. Ensuite, ces concepts seront appliqués au cas de l'alumine γ -Al₂O₃, un oxyde clef pour la catalyse hétérogène [13].

L'alumine γ est en effet utilisée dans de nombreux procédés de raffinage du pétrole [14], soit en tant que catalyseur même (procédé Claus pour la conversion de H₂S en soufre élémentaire dans les gaz acides), soit plus généralement en tant que support de catalyseur. Les catalyseurs d'hydrodésulfuration permettent l'élimination des composés soufrés dans les pétroles bruts, notamment les molécules de type dibenzothiophène. Ces catalyseurs sont constitués d'une phase active, le sulfure de molybdène MoS₂ promu par du cobalt ou du nickel, supportés sur l'alumine γ . Le reformage catalytique dont le but est d'augmenter la quantité de molécules aromatiques dans l'essence, en réalisant une déshydrogénation cyclisante des hydrocarbures linéaires, utilise un catalyseur bimétallique à base de platine, également supporté sur une alumine γ dont la surface a été chlorée (environ 2 % en masse de chlore). C'est aussi une alumine γ chlorée, mais avec une teneur supérieure à 8 % en masse, qui est utilisée à cause de sa forte acidité pour catalyser l'isomérisation des essences légères. Ces exemples illustrent le caractère ajustable des propriétés de l'alumine γ en catalyse hétérogène (nature de la phase active, traitement de surface...) et justifient le fort intérêt porté depuis longtemps aux surfaces de l'alumine γ [15].

Terminaison de surface et conditions thermodynamiques

Calcul *ab initio* et modélisation de surface

Le calcul *ab initio* permet, pour une structure atomique donnée, de résoudre l'équation de Schrödinger qui décrit le comportement quantique des électrons. Ce calcul permet de déterminer l'énergie totale de la molécule ou du solide considéré. De plus, grâce au calcul des forces exercées sur les atomes, il est possible de déterminer la géométrie de la structure présentant l'énergie la plus basse. Ainsi, le chimiste théoricien est couramment amené à déterminer la géométrie d'équilibre d'une molécule ou d'un solide, et l'énergie qui lui est associée (voir *encadré*). Les géométries obtenues sont souvent en très bon accord avec celles déterminées expérimentalement.

Concernant l'énergie, même pour les méthodes *ab initio* les plus sophistiquées comme la théorie de la fonctionnelle de la densité ou les méthodes post Hartree-Fock, la valeur absolue des énergies totales calculées est d'un intérêt faible et très dépendant de la méthode utilisée. Par contre, dès que l'on considère des différences d'énergie totale, permettant d'accéder à des énergies de formation ou de réaction, l'accord avec les valeurs expérimentales est très satisfaisant et l'enjeu du calcul *ab initio* devient crucial. Par exemple, la différence d'énergie totale entre un produit C et ses deux réactifs A et B peut être reliée aux grandeurs thermodynamiques associées à la réaction $A + B \rightarrow C$.

De manière plus générale, pour tout processus physico-chimique pouvant être mis sous la forme d'un bilan réactionnel, il est possible d'accéder aux grandeurs thermodynamiques associées, en calculant la différence des énergies *ab initio* des structures impliquées dans le bilan. Ce principe est mis en œuvre pour l'étude théorique des surfaces. Par exemple, pour une surface cristallographique d'indice de Miller (*hkl*), l'énergie de surface Γ (en J/m²) correspond à l'énergie nécessaire pour créer 1 m² de cette surface. En première approximation, cette énergie de surface reflète l'énergie requise pour rompre les liaisons chimiques assurant la cohésion du solide le long de la direction (*hkl*). Ainsi, le « bilan réactionnel » associé consiste à calculer la différence d'énergie entre un solide périodique tridimensionnel infini et un solide qui n'est plus que

Calcul *ab initio* : quelques notions

Considérons un ensemble d'atomes ayant chacun une position précise dans l'espace comme une molécule ou un solide cristallin : le calcul *ab initio* permet, sous couvert d'un certain nombre d'approximations, de résoudre numériquement l'équation de Schrödinger polyélectronique associée à cet ensemble. On détermine ainsi la fonction d'onde électronique dans l'état fondamental et l'énergie totale de cette configuration atomique. La fonction d'onde électronique décrit le comportement quantique des électrons. Par énergie totale, nous entendons l'énergie interne résultant des interactions électrons/électrons, électrons/noyaux et noyaux/noyaux.

En fonction des approximations retenues pour le calcul des différents termes de l'énergie, plusieurs classes de méthodes *ab initio* sont distinguées. Par exemple, les méthodes Hartree-Fock calculent de manière exacte le terme dit d'échange (qui résulte du fait que les électrons sont des particules indiscernables). Par contre, elles négligent le terme dit de corrélation (qui résulte du fait que les probabilités de présence spatiale des électrons sont

corrélées). Les méthodes DFT (théorie de la fonctionnelle de la densité), quant à elles, calculent le terme d'échange-corrélation de façon approchée, en utilisant des modèles. De plus, la plupart des méthodes *ab initio* permettent de déterminer la force exercée sur un noyau par l'environnement nucléaire et électronique autour de ce noyau. Il est donc possible, *via* des algorithmes itératifs de minimisation, de déterminer les positions des noyaux pour lesquelles les forces interatomiques sont quasi nulles et qui correspondent à un minimum de l'énergie totale. Ainsi, la première étude couramment menée par le chimiste théoricien est l'« optimisation de structure », c'est-à-dire la détermination de la géométrie d'équilibre de cette structure et l'énergie associée. Plus généralement, le chimiste théoricien cherchera à déterminer la « surface d'énergie potentielle », *i.e.* les valeurs de l'énergie potentielle du système pour l'ensemble des configurations structurales mises en jeu lors d'un processus chimique. De telles approches permettent notamment de décrire les mécanismes réactionnels entre réactifs et produits.

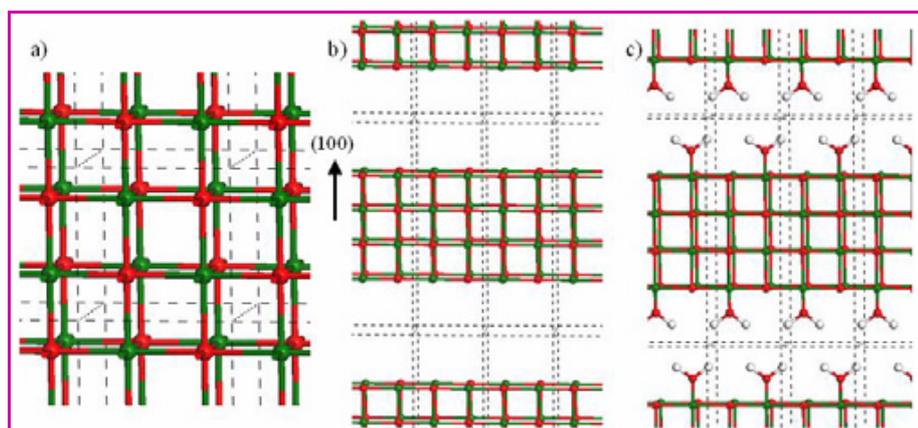


Figure 1 - Illustration des modèles utilisés pour la simulation *ab initio* avec des conditions aux limites périodiques.

a) modèle de structure cristalline d'un oxyde de type MgO ; b) modèle (en « plaquette ») de la surface (100) pour l'oxyde MgO ; c) modèle d'adsorption d'une molécule d'eau sur la surface (100) de MgO.

Modèle thermodynamique

Une surface est en général en contact avec une atmosphère gazeuse, constituée de molécules

périodique bidimensionnel car la périodicité a été rompue dans la direction (hkl) perpendiculaire à la surface. Cette différence d'énergie, normalisée par rapport à l'aire de la surface, correspond à l'énergie de surface.

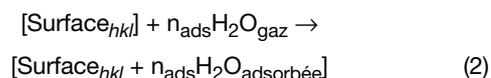
Dans la pratique, comment peut-on simuler des objets infinis ? Une approche efficace consiste à utiliser des conditions aux limites périodiques (figure 1). Pour un solide cristallin (figure 1a), cela revient finalement à considérer que la maille élémentaire se répète de manière identique dans les trois directions de l'espace. A partir de ce solide, il est possible en ajoutant un espace vide dans la direction (hkl) , de générer un modèle de solide contenant la surface (hkl) exposée (figure 1b). Dans la direction (hkl) , le modèle contient en fait une succession infinie de plaquettes, constituées alternativement de solide et de vide. La différence d'énergie des deux structures, ramenée par unité d'aire, donne l'énergie de surface, calculée *ab initio*. Cette approche – souvent qualifiée de modèle en « tranche » ou « slab » en anglais – est très largement utilisée en science des surfaces. Bien entendu, l'optimisation de géométrie permet de prendre en compte de fréquents phénomènes de reconstruction de surface : les atomes proches de la surface occupent des positions qui diffèrent plus ou moins fortement des positions qu'ils occupent au sein du cristal. Enfin, pour les solides complexes comme les oxydes, il est possible, pour une même orientation cristallographique, de générer plusieurs terminaisons de surface se différenciant par la quantité d'atomes d'oxygène ou de métal exposés en surface et par leur coordination locale. En calculant l'énergie de surface associée à chaque terminaison, il est possible de prédire *a priori* la terminaison la plus stable, *i.e.* celle dont l'énergie de surface est minimale. Cette terminaison existera de manière préférentielle aux autres.

D'autres grandeurs macroscopiques peuvent être calculées de manière analogue : par exemple, la chaleur d'adsorption associée à l'adsorption chimique en surface d'une molécule d'eau sur une surface (figure 1c) sera donnée par la différence d'énergie suivante :

$$\Delta_r E = E(\text{surface} + \text{H}_2\text{O}_{\text{adsorbée}}) - E(\text{surface}) - E(\text{H}_2\text{O}_{\text{isolée}}) \quad (1)$$

Néanmoins, il faut garder à l'esprit que les grandeurs énergétiques calculées par approche *ab initio* correspondent

qui vont avoir, en fonction des conditions de température et de pression, plus ou moins tendance à s'adsorber sur la surface. La terminaison de la surface, et ses propriétés physico-chimiques, en seront modifiées par rapport à une atmosphère vide. Comment prédire ce comportement à partir des calculs *ab initio* ? Considérons une surface (hkl) d'un oxyde à la température T en contact avec une atmosphère gazeuse contenant des molécules d'eau à la pression P . L'adsorption de n_{ads} molécules d'eau pour la surface (hkl) peut s'écrire sous la forme suivante :



L'enthalpie libre associée s'écrit :

$$\Delta_r G(T, P, n_{\text{ads}}) = G(\text{surf}_{hkl} + n_{\text{ads}} \text{H}_2\text{O}) - G(\text{surf}_{hkl}) - n_{\text{ads}} \mu_{\text{H}_2\text{O}} \quad (3)$$

où $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ est le potentiel chimique de H_2O en phase gaz qui dépend de T et P . Pour une molécule gazeuse isolée, le potentiel chimique peut être obtenu simplement en utilisant les résultats du calcul *ab initio*, la théorie des gaz parfaits et en calculant les différentes fonctions de partition (translation, rotation, vibration et électronique) qui donnent *in fine* les termes entropiques et la contribution thermique à l'enthalpie. Pour les phases condensées, à savoir la surface nue et la surface avec les molécules d'eau adsorbées, il n'y a pas de moyens simples pour estimer ces termes entropiques et enthalpiques qui dépendent de P , T et n_{ads} . Néanmoins, en valeur absolue, ces contributions des phases solides sont faibles par rapport aux termes analogues des phases inclus dans le potentiel chimique de l'eau en phase gaz. Ainsi, nous allons considérer qu'en première approximation $G(\text{surf} + n_{\text{ads}} \text{H}_2\text{O}) - G(\text{surf})$ est assimilable à $E(\text{surf} + n_{\text{ads}} \text{H}_2\text{O}) - E(\text{surf})$, où E est l'énergie interne obtenue par calcul *ab initio*. Ainsi, pour des valeurs données de P , T et n_{ads} , il est possible de déterminer la valeur numérique de $\Delta_r G(T, P, n_{\text{ads}})$. De plus, une simple reformulation de l'équation (3) permet de montrer que l'énergie de surface Γ_{hkl} peut s'écrire :

$$\Gamma_{hkl}(T, P, \theta) = \Gamma_{hkl}^0 + k \theta \Delta_r G(T, P, \theta) \quad (4)$$

où k est une constante, Γ_{hkl}^0 est l'énergie de surface à pression et température nulles et sans molécule adsorbée, et

θ est le taux de couverture en hydroxyle ($\theta = 2n_{ads}/A_{hkl}$, car chaque molécule d'eau adsorbée donne deux groupes OH en surface). Ce taux est accessible expérimentalement et s'exprime généralement en OH/nm². Il est donc possible de prédire la terminaison de surface pour des conditions expérimentales données : en fixant P et T, la valeur de θ qui donne l'énergie de surface la plus basse correspondra à la terminaison de surface thermodynamiquement stable. Cette terminaison sera donc la plus représentative du système étudié dans les conditions données. Par la suite, nous allons mettre en œuvre cette méthodologie dans le cas de l'alumine γ , matériau très largement utilisé en catalyse hétérogène comme support de catalyseur.

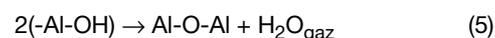
L'alumine γ , support de catalyseur

Effet de la température sur l'hydroxylation de surface

L'alumine γ -Al₂O₃ est une alumine de transition, c'est-à-dire métastable par rapport au polymorphe stable thermodynamiquement, l'alumine α , plus couramment appelée corindon. L'une des voies de synthèse industrielle de l'alumine γ est la co-précipitation dans l'eau de deux sels d'aluminium, l'un acide (sulfate d'aluminium) et l'autre basique (aluminate de sodium). En maintenant une valeur du pH proche de 8, on obtient un oxyhydroxyde d'aluminium, la boehmite ou γ -AlOOH. Après lavage et séchage, la poudre de boehmite subit une calcination autour de 430 °C qui conduit, par déshydratation, à l'alumine γ . Cette transformation est de nature topotactique : la morphologie de nanoparticules de boehmite, dont la taille est comprise de 1 à quelques dizaines de nm et qui sont observables en microscopie électronique (*figure 2a*), n'est pas modifiée au cours de la calcination.

Ces quelques observations expérimentales permettent d'orienter nos choix en terme de simulation *ab initio*. D'abord, la structure de l'alumine γ est issue de celle de la boehmite : une étude théorique de la transition de la boehmite en alumine γ nous a permis de déterminer un modèle fiable de la maille cristalline de l'alumine γ [16]. Ensuite, la morphologie des nanoparticules de l'alumine γ est similaire à celle des nanoparticules de la boehmite parente, c'est-à-dire que les différentes surfaces cristallographiques exposées seront de même nature et dans des proportions voisines (les morphologies types d'une nanoparticule de boehmite et celle correspondante pour l'alumine γ sont données sur la *figure 2b*). En conséquence, les surfaces à étudier en priorité seront la surface (110) qui représente près de 70 % des surfaces exposées, puis la surface (100) (20 %), et enfin la surface (111) (10 %) (cette dernière n'est pas

traitée ici). Enfin, la synthèse de la boehmite se fait en solution aqueuse : ainsi, la surface de l'alumine comprendra des hydroxydes de surface -Al-OH et des molécules d'eau chimisorbées -Al-OH₂. En fonction de la température de calcination, les hydroxydes peuvent se combiner et conduire à une déshydroxylation partielle de la surface :



Pour obtenir une terminaison réaliste de l'alumine γ , il sera donc nécessaire de prendre en compte les phénomènes d'adsorption et de désorption des molécules d'eau, c'est-à-dire de considérer la surface de l'alumine en équilibre thermodynamique avec une phase gazeuse d'eau.

La méthodologie présentée précédemment a donc été appliquée aux surfaces (110) et (100) de l'alumine γ [4-5], en utilisant le logiciel VASP qui est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité [17]. En partant de la surface déshydroxylée, obtenue en coupant la structure cristalline le long du plan cristallographique considéré (voir précédemment), nous procédons à l'adsorption d'une première molécule d'eau. L'ensemble des différents modes d'adsorption a été testé : adsorption non dissociative (-Al-OH₂) ou dissociative (-Al-OH + -O-H). Ainsi, la réactivité des différents sites de Lewis de surface a été évaluée : les atomes d'aluminium sont insaturés par rapport à ceux de la structure cristalline et leur coordination (nombre d'atomes d'oxygène entourant l'atome d'aluminium) peut varier de trois à cinq (dans le volume de l'alumine γ , ce nombre vaut quatre ou six). Nous avons montré que l'énergie d'adsorption est plus forte sur les sites Al_{III}, puis viennent les sites Al_{IV} et les sites Al_V. Finalement, pour l'adsorption de la première molécule d'eau, nous avons retenu le mode d'adsorption qui en terme d'énergie stabilise le plus fortement la surface. A partir de cette terminaison, nous réitérons l'opération pour l'adsorption d'une deuxième molécule d'eau et ainsi de suite. *In fine*, pour chaque taux de recouvrement θ (i.e. le nombre de OH par nm² de surface), la terminaison de surface la plus stable thermodynamiquement a été déterminée.

Le modèle thermodynamique permet ensuite de déterminer la variation de l'énergie de surface en fonction de la température pour les surfaces (110) et (100) ; les diagrammes associés sont représentés sur la *figure 3*. La structure la plus stable correspond sur ces diagrammes à la droite la plus basse. La différence de comportement des surfaces avec la température est mise en évidence : dès que la température est supérieure à 600 K, la surface (100) totalement déshydroxylée ($\theta = 0$ OH/nm²) devient thermodynamiquement stable. Par contre, sur la surface (110), même pour des températures élevées, des hydroxydes restent présents en

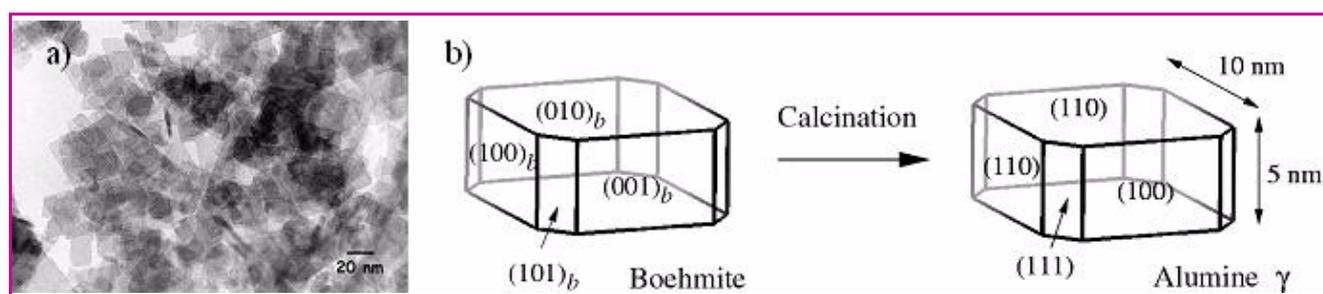


Figure 2 - a) cliché de microscopie électronique à transmission mettant en évidence les nanoparticules de boehmite (d'après [13]) ; b) relation entre une nanoparticule type de boehmite γ -AlOOH et celle de l'alumine γ , obtenue par calcination de la boehmite.

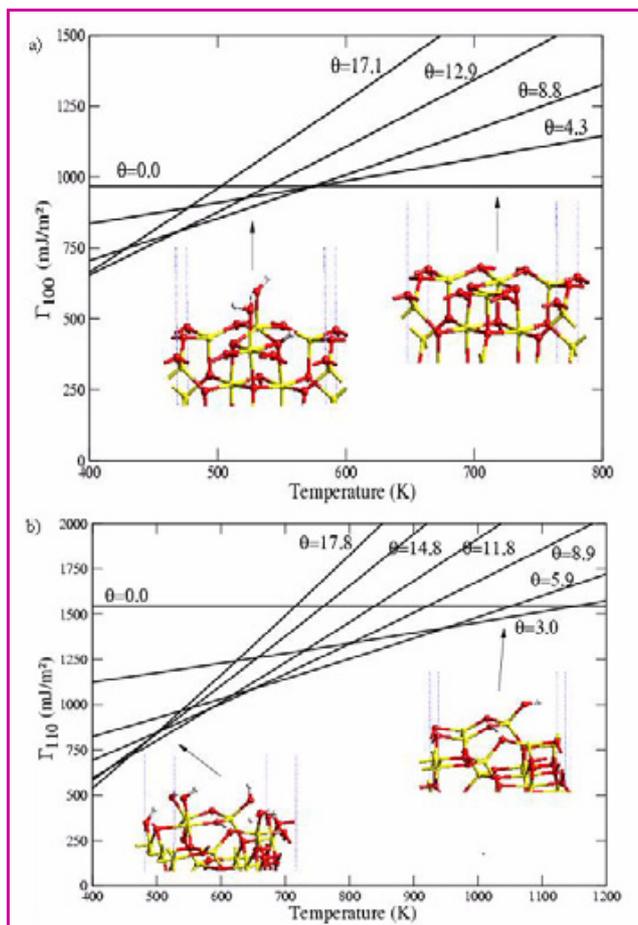


Figure 3 - Énergie de surface des surfaces (100) (a) et (110) (b) de l'alumine γ en fonction de la température pour différents taux de couverture en hydroxyle (θ en OH/nm²).

Les insertions montrent la structure des surfaces pour quelques taux de couverture (balle rouge : atome d'oxygène ; balle jaune : atome d'aluminium ; balle blanche : atome d'hydrogène).

surface. Ce résultat est d'importance pour la catalyse : l'acidité de surface résulte de l'acidité de Brønsted, due aux protons des groupes OH de surface, et de l'acidité de Lewis, liée aux atomes d'aluminium insaturés en surface qui sont déficitaires en électrons. Dans les conditions réactionnelles, la surface (100) présentera majoritairement une acidité de type Lewis, tandis que la surface (110) pourra présenter une acidité de type Brønsted, grâce à la présence de groupes OH en surface. Bien entendu, ce résultat permet d'évaluer la concentration de tels sites en surface, sans considérer la force acide des sites : pour étudier cet aspect de manière théorique ou expérimentale, il est nécessaire de procéder à l'adsorption de molécules sondes basiques. Par exemple, en adsorbant des bases faibles, comme le monoxyde de carbone ou la pyridine, il est possible de classer les différents sites acides de surface en fonction de leur force acide. Nous invitons le lecteur intéressé par ces aspects de caractérisation d'acidité de surface à lire les articles dans [4-5].

Interprétation des spectres infrarouges

Les différents modèles de surface générés en fonction de la température peuvent être confrontés aux caractérisations expérimentales et notamment aux spectres infrarouges des groupes hydroxyles de surface. En effet, les liaisons O-H des

différents hydroxyles de surface présentent des fréquences d'élongation dans la région 3 600-3 850 cm⁻¹, caractéristiques de l'environnement local du groupe OH. On note généralement HO- μ_x -Al $_y$, où x est la coordination du groupe OH, c'est-à-dire le nombre d'atomes d'aluminium entourant le groupe OH, et y la coordination de ces atomes d'aluminium. Ainsi, un groupe HO- μ_2 -(Al $_V$,Al $_VI$) signifie que l'espèce OH est liée à deux atomes d'aluminium dont l'un est dans un environnement tétraédrique et l'autre octaédrique, c'est-à-dire respectivement entouré de quatre et six atomes d'oxygène. Un spectre infrarouge caractéristique de la région des fréquences d'élongation d'une alumine γ est reporté sur la figure 4.

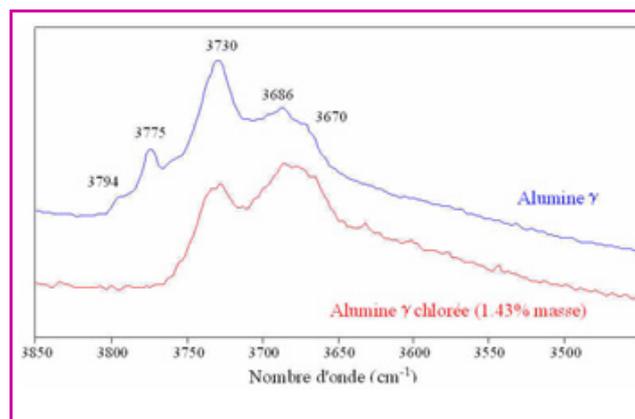


Figure 4 - Spectre infrarouge des hydroxyles de surface d'une alumine γ pure et d'une alumine chlorée (d'après [19]).

Il est possible, à partir de la géométrie d'équilibre de la surface, et en utilisant l'approximation harmonique qui assimile chaque mode de vibration de la structure à un oscillateur harmonique, de calculer *ab initio* les fréquences d'élongation des groupes OH de surface. Expérimentalement, avant analyse par spectroscopie infrarouge, les échantillons d'alumine subissent un prétraitement autour de 573 K, de manière à éliminer la plupart des molécules d'eau physisorbées et à révéler les bandes des hydroxyles de surface. Pour cette raison, nous avons comparé les fréquences mesurées expérimentalement et les fréquences calculées des surfaces thermodynamiquement stables à 573 K. Les résultats sont regroupés dans le tableau I. Les fréquences apparaissent bien comme caractéristiques de la structure locale des groupes OH de surface : les groupes HO- μ_1 -Al $_IV$ (3 842 cm⁻¹) présentent des fréquences plus élevées que les groupes HO- μ_1 -Al $_VI$ (3 777 cm⁻¹) et HO- μ_1 -Al $_V$ (3 736 cm⁻¹). De même, la fréquence décroît lorsque la coordination du groupe OH augmente : les groupes HO- μ_2 (3 707 cm⁻¹) et

Tableau I - Attribution des fréquences de vibration des hydroxyles de surface et énergies de substitution par le chlore (*d'après [15]).

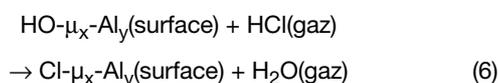
Site	Surface	$\omega_{\text{calc.}}$ (cm ⁻¹)	$\omega_{\text{exp.}}$ (cm ⁻¹)*	$\Delta_r E$ (kJ/mol)
HO- μ_1 -Al $_IV$	(110)	3 842	3 785-3 800	+ 19
HO- μ_1 -Al $_VI$	(100)	3 777	3 760-3 780	+ 2
HO- μ_1 -Al $_V$	(110)	3 736	3 730-3 735	- 4
HO- μ_2 -Al $_V$	(110)	3 707	3 690-3 710	+ 29
HO- μ_3 -Al $_VI$	(100)	3 589	3 590-3 650	+ 95

HO- μ_3 (3 589 cm⁻¹) se caractérisent par des fréquences plus faibles que les groupes HO- μ_1 . Enfin, la surface (100) ne présente pas les mêmes fréquences caractéristiques que la surface (110) : le spectre infrarouge sera donc sensible à la morphologie des nanoparticules de l'alumine.

Finalement, cette comparaison entre les fréquences expérimentales et celles prédites par le calcul *ab initio* répond à un double objectif. D'une part, l'excellent accord entre les résultats expérimentaux et théoriques permet de valider les modèles de surface générés *ab initio*. D'autre part, l'attribution des bandes des groupes OH de surface reposait jusqu'ici sur des modèles empiriques peu fiables [18] : la simulation *ab initio* permet de proposer une attribution beaucoup plus robuste et précise en prenant en compte toute la complexité de la structure locale de la surface. Enfin, lorsque l'on modifie chimiquement l'état de surface de l'alumine, en y déposant par exemple une molécule ou un précurseur de phase active de catalyseur, les interactions surface/adsorbat conduisent souvent à une modification du spectre de vibration des hydroxyles de surface ; l'attribution proposée permet d'expliquer et de rationaliser ces phénomènes subtils de surface. La partie suivante en donne l'illustration dans le cas de la chloration des surfaces de l'alumine γ .

Interactions de surface

L'adsorption de chlore en surface de l'alumine permet d'augmenter l'acidité de surface et ainsi de mieux catalyser les réactions d'isomérisation. Il existe plusieurs façons de chlorer une surface d'alumine. En laboratoire, en soumettant l'alumine à un balayage de gaz HCl, il est possible de substituer une certaine partie des OH de surface par du chlore. Le bilan associé s'écrit formellement :



Par simulation, il est possible de déterminer les groupes hydroxyles remplacés par un atome de chlore, soit en d'autres termes de fournir la localisation précise du chlore en surface. L'énergie de substitution $\Delta_r E$ par le chlore pour les différents hydroxyles de surface, correspondant au bilan énergétique de la réaction (6), est reportée dans le *tableau I*. Lorsque la valeur $\Delta_r E$ est positive (réaction endothermique), la substitution est thermodynamiquement défavorisée : c'est le cas des groupes HO- μ_2 et HO- μ_3 . Dans le cas des groupes HO- μ_1 , l'énergie de substitution est proche de zéro ; en augmentant le rapport des pressions partielles en P(HCl)/P(H₂O), l'enthalpie libre de substitution devient négative et le groupe de surface HO- μ_1 est remplacé par un groupe Cl- μ_1 . Ce résultat explique pourquoi le catalyseur de reformage (platine supporté sur une alumine γ chlorée) est très sensible à la présence de traces d'eau dans la charge pétrolière à traiter : l'eau résiduelle réduit la teneur en chlore de la surface et de cette manière désactive le catalyseur.

Nous avons donc montré que lorsque la pression partielle en HCl est suffisante, le chlore substitue préférentiellement les groupes HO- μ_1 de surface, les plus basiques au sens de Brønsted. En s'appuyant sur l'attribution précédente des fréquences des hydroxyles de surface, la chloration doit donc se traduire par la disparition des bandes de vibration correspondant à ces groupes. Cette prédiction est parfaitement vérifiée expérimentalement (*figure 4*) : l'ajout de 1,4 % en masse de chlore entraîne la

disparition des bandes haute fréquence du spectre d'adsorption infrarouge. Cet exemple illustre bien comment le calcul *ab initio* peut être un outil puissant d'interprétation et de rationalisation de données expérimentales souvent difficiles à expliquer de manière univoque.

Conclusion

Les méthodes de calcul *ab initio* ont fortement progressé au cours des vingt dernières années. La mise en œuvre d'approches toujours plus précises (théorie de la fonctionnelle de la densité, méthodes post Hartree-Fock), couplée à la croissance permanente de la puissance de calcul des ordinateurs, permet de traiter des systèmes chimiques de plus en plus complexes ; les énergies et les structures obtenues peuvent désormais se comparer de manière quantitative avec les résultats expérimentaux de caractérisation. Ces progrès sont particulièrement marqués pour la physico-chimie des surfaces, pour lesquelles les données expérimentales sont difficiles à interpréter. De plus, les calculs *ab initio* couplés à des modèles thermodynamiques permettent de déterminer les propriétés structurales et thermodynamiques de surface dans les conditions réactionnelles, à savoir en fonction de la température, de la composition et de la pression de la phase gazeuse en contact avec celle-ci. Nous avons obtenu une représentation réaliste des différentes surfaces de l'alumine γ , permettant de proposer à l'échelle atomique des interprétations nouvelles et fiables des caractérisations expérimentales.

Pour aboutir à une description complète du catalyseur, l'étape suivante déjà engagée de nos recherches consiste à étudier l'interaction de la phase active (métal, sulfure de métal de transition...) ou de ses précurseurs avec les modèles de surface d'alumine γ décrits dans le présent article. La description au niveau atomique de la nature des interactions support/phase active représente un enjeu fondamental pour la compréhension de la réactivité des catalyseurs supportés. Un exemple récent dans ce domaine est l'étude de l'interaction de la phase active sulfure de molybdène MoS₂ avec deux types de supports, l'alumine γ et l'anatase TiO₂ [20]. Il est donc maintenant possible de modéliser des systèmes hétérogènes complexes comme les catalyseurs utilisés dans le raffinage et la pétrochimie. Le but ultime pour les années à venir sera de pouvoir prédire l'activité catalytique en fonction de la nature du support et de la phase active, en présence ou non d'additif : la simulation *ab initio* sera alors devenue un outil de « design » des catalyseurs industriels de demain.

Références

- [1] Jolivet J.-P., *De la solution à l'oxyde*, EDP Science, Paris, **1998**.
- [2] Noguera C., *Physique et chimie des surfaces d'oxydes*, Eyrolles, **1995**.
- [3] Koch W., Holthausen M.C., *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [4] Digne M., Sautet P., Raybaud P., Euzen P., Toulhoat H., Hydroxyl groups on γ -alumina surfaces: a DFT study, *J. Catal.*, **2002**, *201*, p. 1.
- [5] Digne M., Sautet P., Raybaud P., Euzen P., Toulhoat H., Use of DFT to achieve a rational understanding of acid-basic properties of γ -alumina surfaces, *J. Catal.*, **2004**, *226*, p. 54.
- [6] Dzwigaj S., Arrouvel C., Breyse M., Geantet C., Inoue S., Toulhoat H., Raybaud P., DFT makes the morphologies of anatase-TiO₂ nanoparticles visible to IR spectroscopy, *J. Catal.*, **2005**, *236*, p. 245.
- [7] Reuter K., Stampfl C., Scheffler M., *Ab initio atomistic thermodynamics and statistical mechanics of surface properties and functions*, *Handbook of Materials Modelling*, S. Yip (ed), Springer, **2005**, vol. 1.
- [8] Sautet P., La modélisation théorique : un nouvel outil pour la catalyse hétérogène, *L'Act. Chim.*, mai-juin **2002**, p. 73.

- [9] Ealet B., Goniakowski J., Finocchi F., Water dissociation on a defective MgO(100) surface: role of divancies, *Phys. Rev. B*, **2004**, *69*, p. 195413.
- [10] Arrouvel C., Toulhoat H., Breyse M., Raybaud P., Effects of P(H₂O), P(H₂S), P(H₂) on the surface properties of anatase-TiO₂ and gamma-Al₂O₃: a DFT study, *J. Catal.*, **2004**, *226*, p. 260.
- [11] Michaelides A., Bocquet M.-L., Sautet P., Alavi A., King D.A., Structures and thermodynamic phase transitions for oxygen and silver oxide phases on Ag(111), *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, *367*, p. 344.
- [12] Raybaud P., Digne M., Iftimie R., Wellens W., Euzen P., Toulhoat H., Morphology and surface properties of boehmite (γ-AlOOH): a density functional theory study, *J. Catal.*, **2001**, *201*, p. 236.
- [13] Euzen P., Raybaud P., Krokidis X., Toulhoat H., Le Loarer J.-L., Jolivet J.-P., Froidefond C., Alumina, *Handbook of Porous Solids*, F. Schüth, K.S.W. Sing, J. Weitkamp (eds), **2002**, *3*, p. 1593.
- [14] Baudouin C., Raffinage et pétrochimie. Bilans et perspectives, *L'Act. Chim.*, février **2002**, p. 33.
- [15] Morterra C., Magnacca G., A case study: surface chemistry and surface structure of catalytic aluminas, as studied by vibrational spectroscopy of adsorbed species, *Catal. Today*, **1996**, *27*, p. 497.
- [16] Krokidis X., Raybaud P., Gobichon A.-E., Rebours B., Euzen P., Toulhoat H., Theoretical study of the dehydration process of boehmite to γ-alumina, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, *105*, p. 5121.
- [17] Kresse G., Furthmüller J., Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set, *Phys. Rev. B*, **1996**, *54*, p. 11169.
- [18] Knözinger H., Ratnasamy P., Catalytic aluminas: surface models and characterization of surface sites, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **1977**, *17*, p. 31.
- [19] Guillaume D., Modification et caractérisation des sites responsables du craquage acide sur des supports à base d'alumine, thèse de doctorat, UPMC/ENSPM, **1997**.
- [20] Arrouvel C., Breyse M., Toulhoat H., Raybaud P., A density functional theory comparison of anatase (TiO₂) and γ-Al₂O₃ supported MoS₂ catalysts, *J. Catal.*, **2005**, *232*, p. 161.



M. Digne



P. Sautet

Mathieu Digne est ingénieur de recherche à l'Institut Français du Pétrole de Vernaison¹.

Pascal Raybaud est ingénieur de recherche à l'Institut Français du Pétrole de Rueil-Malmaison².

Philippe Sautet est directeur de recherches à l'École Normale Supérieure de Lyon³.

Hervé Toulhoat est adjoint au directeur scientifique à l'Institut Français du Pétrole de Rueil-Malmaison⁴.



P. Raybaud



H. Toulhoat

¹ IFP, Direction Physique et analyse, BP3, 69369 Vernaison. Tél. : 04 72 74 26 22. Fax : 04 78 02 27 45. Courriel : mathieu.digne@ifp.fr

² IFP, Direction Chimie et physico-chimie appliquées, 1-4 avenue de Bois-Préau, 92852 Rueil-Malmaison Cedex. Tél. : 01 47 52 71 84. Fax : 01 47 52 70 58.

Courriel : pascal.raybaud@ifp.fr

³ ENS, Laboratoire de Chimie, UMR CNRS 5182, 46 allée d'Italie, 69364 Lyon Cedex 07.

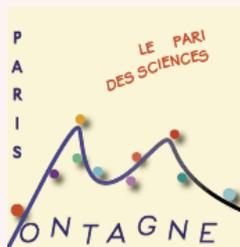
Tél. : 04 72 72 83 93. Fax : 04 72 72 88 60.

Courriel : Philippe.Sautet@ens-lyon.fr

⁴ IFP, Direction scientifique, 1-4 avenue de Bois-Préau, 92852 Rueil-Malmaison Cedex.

Tél. : 01 47 52 73 50. Fax : 01 47 52 70 36.

Courriel : herve.toulhoat@ifp.fr



PARIS-MONTAGNE – Le Pari des Sciences

**Festival de sciences du 17 au 25 juillet 2006
Sur la montagne Sainte-Geneviève, Paris 5^e**

L'École normale supérieure ouvre ses portes et ses laboratoires cet été pour faire découvrir la science et la recherche à travers des animations et des rencontres. Le festival est organisé par l'association Paris-Montagne, qui regroupe des élèves de l'ENS, des chercheurs et des bénévoles, en partenariat avec de grandes institutions scientifiques. Ces festivités s'inscrivent dans un programme plus long de diffusion des savoirs et d'accompagnement de jeunes issus de milieux défavorisés vers les études supérieures.

A quelques pas de Paris-Plage, Paris-Montagne se déroulera du 17 au 25 juillet dans les locaux de l'École normale supérieure de la rue d'Ulm (Paris 5^e). Plus de 5000 visiteurs sont attendus sur la Montagne Sainte-Geneviève, qui sera mise en scène par des décorateurs, designers, comédiens, photographes et musiciens pour souligner la dynamique du festival.

Le festival est notamment soutenu par le CNRS, l'Inserm, le Ministère de la Cohésion Sociale et de la Parité et la ville de Paris. Il est organisé en partenariat avec l'association Les Atomes Crochus, spécialisée dans l'animation et la médiation scientifiques.

L'objectif est de donner le goût des sciences, de construire des passerelles vers le monde de la science pour réduire la fracture scolaire et d'offrir au plus grand nombre un accès aux savoirs et aux outils nécessaires à leur utilisation critique. Au-delà du festival, un programme d'action est en cours d'élaboration, pour assurer le suivi personnalisé des jeunes participants de la « Science Académie » – vingt lycéens boursiers ou issus de ZEP –, et favoriser la diffusion des connaissances par le soutien de projets comme la création de clubs de sciences dans les lycées et la mise en place de plateformes interactives pour faciliter les contacts entre jeunes et chercheurs.

- Informations sur le déroulement du festival, dossier d'inscription pour la Science Académie... sur le site <http://www.paris-montagne.org>
Paris Montagne, ENS, 45 rue d'Ulm, 75230 Paris Cedex 05.

Les 11^e MIEC-21^e JIREC au service de la mesure en chimie

Jérôme Randon

Depuis 2001, l'association du groupe Multimédia et informatique dans l'enseignement de la chimie et la division Enseignement et formation de la Société Française de Chimie a permis le développement d'une manifestation commune MIEC-JIREC les années impaires. Ainsi, les journées MIEC-JIREC 2005 d'Autrans⁽¹⁾ ont rassemblé 150 enseignants afin de partager leurs expériences pédagogiques et professionnelles pour plus de réussite et d'innovation dans l'enseignement de la chimie. Avec « la mesure en chimie » pour fil conducteur, deux grands axes ont pu être abordés : la restructuration des formations dans le système LMD et l'évolution des usages des technologies d'information et de communication dans l'enseignement.

Structure des formations

Aujourd'hui, toutes les universités sont fortement impliquées dans une refonte des formations à travers la mise en place du système licence-master-doctorat (LMD). Plusieurs formations centrées sur les sciences analytiques et le contrôle analytique qui avaient vu le jour au cours de ces dernières années se sont réorganisées au sein de la nouvelle maquette européenne. L'analyse physico-chimique a été clairement identifiée comme l'un des secteurs porteurs et une source importante d'innovations pour le futur. Une telle déclaration, partagée par les acteurs industriels de la chimie, ne pouvait être choisie sans une réflexion profonde sur l'enseignement de cette discipline dans les universités. Cependant, le secteur de l'analyse ne fait pas actuellement partie des grands domaines de formation, étant par nature transdisciplinaire et orienté vers de nombreux domaines d'application, bien qu'il présente une approche et une méthodologie qui lui sont propres.

En effet, pour mettre en œuvre et appliquer des normes analytiques en constante évolution, ou pour développer de nouvelles techniques d'analyse et de nouveaux protocoles analytiques plus performants, de nombreuses contraintes doivent être maîtrisées. Tout au long de la chaîne analytique, depuis le choix de la méthode d'analyse jusqu'à la production d'un résultat fiable en passant par la réalisation expérimentale, les compétences exigées sont très variées et correspondent à différents métiers, de niveau bac à bac + 5.

Il est donc apparu nécessaire de clarifier, de façon coordonnée à l'échelle nationale, l'ensemble des compétences attendues aux différents niveaux de responsabilité pour offrir aux étudiants une meilleure lisibilité et un ensemble cohérent de formations incluant des parcours professionnalisants à tous les niveaux, en adéquation avec les réalités et les besoins des industriels du secteur. Une telle initiative permettra d'ancrer ces formations dans la durée, en favorisant leur reconnaissance et en permettant à chaque étudiant d'une part de se positionner dans les différents métiers, et d'autre part de pouvoir évoluer au sein de ceux-ci.

Dans le secteur de la chimie, on constate également une forte croissance de l'apprentissage dans l'enseignement supérieur. Ainsi, une pédagogie basée sur l'alternance apparaît comme un moyen pour une professionnalisation accrue des étudiants. Une illustration de ce développement est décrite dans l'article de Régis Baccarrère qui soulignait l'implication, dans plusieurs régions, de Centres de formation d'apprentis (CFA), non plus seulement au niveau des DUT et des licences professionnelles, mais aussi au niveau master.

Développement des TICE

De nombreuses ressources pédagogiques sont actuellement disponibles sur le serveur de l'Université en ligne⁽²⁾ dans les domaines de la thermodynamique chimique, cinétique chimique, structure microscopique de la matière, introduction à la nomenclature en chimie organique, stéréoisométrie, chimie en solution aqueuse, effets électroniques, spectroscopies, chimie des éléments d et p. Ces ressources sont utilisables par tous directement sur le site et une installation sur le site de chaque université ou lycée public est réalisable.

Il s'avère qu'aujourd'hui le développement des technologies d'information et de communication dans l'enseignement est orienté vers l'utilisation de plates-formes pédagogiques (sites web pour des formations) ayant pour vocation de diffuser des ressources pédagogiques en fonction du profil de l'utilisateur. Ainsi la gestion, la diffusion et l'utilisation des ressources pédagogiques sont grandement facilitées, à la fois pour l'enseignant et l'étudiant.

Parallèlement, les universités mettent à disposition des étudiants et des enseignants ce qu'il est convenu d'appeler des « espaces numériques de travail » (ENT). L'objectif d'un ENT est de rendre visible l'ensemble des informations que les membres de la communauté souhaitent partager et de permettre à chacun d'eux d'accéder aux données qui le concernent personnellement.

Tout ceci conduit à l'élaboration, l'utilisation et l'évaluation de nouveaux outils s'inscrivant dans des démarches pédagogiques originales. Les journées MIEC-JIREC sont l'occasion de partager et débattre autour de ces actions. Ce dossier rassemble quelques-unes des interventions des journées d'Autrans. Les **prochaines journées**, programmées **du 23 au 25 mai 2007 à la Rochelle**, auront comme fil conducteur « la chimie et le développement durable », après les JIREC qui se sont tenues à Strasbourg en mai dernier sur le thème des polymères organiques.

Ces journées ont été organisées par le groupe Multimédia et informatique dans l'enseignement de la chimie (MIEC) et la division Enseignement et formation de la SFC, avec le soutien de la Région Rhône-Alpes, de l'Université Claude Bernard Lyon 1 (UCBL), de l'Association francophone des

sciences séparatives (AfSep), du Centre de développement informatique enseignement de la chimie (CDIEC) et avec la participation des sociétés d'édition et des sociétés d'instrumentation scientifique.

- (1) <http://miec-jirec-2005.univ-lyon1.fr/>
 (2) <http://www.uel-pcsm.education.fr>

Jérôme Randon*

a présidé le comité d'organisation des MIEC-JIREC 2005.

* Courriel : Jerome.Randon@univ-lyon1.fr

L'AFI 24 : un exemple de formation par apprentissage dans la chimie et la biologie

Régis Baccarrère et Jean-Pierre Douillet

Jusque dans les années 90, l'apprentissage était resté quasi inexistant en chimie et en biologie, à l'exception de quelques formations d'opérateurs. En 1995, sous l'impulsion de l'Union des Industries Chimiques (UIC) d'Ile-de-France, en partenariat avec les branches professionnelles de l'industrie parachimique et pharmaceutique, est créé le Centre de formation d'apprentis (CFA) AFI 24⁽¹⁾ dédié à l'apprentissage dans la chimie et la biologie. Le chiffre 24 correspond au code d'activité (code NAF) des industries chimiques, parachimiques et pharmaceutiques. L'AFI 24 débutait alors son existence en ouvrant deux formations et en accueillant dix-huit apprentis.

Dix ans plus tard, les chiffres sont éloquentes lorsqu'on évoque son développement : plus de 400 apprentis, plus de 20 formations par apprentissage à tous les niveaux, et 200 entreprises accueillant un ou plusieurs apprentis chaque année (au total, plus de 500 entreprises ont accueilli un apprenti du CFA depuis ses débuts). Ce partenariat avec les entreprises s'est d'ailleurs étendu au-delà des industries chimiques, parachimiques et pharmaceutiques puisque des entreprises des secteurs de l'agroalimentaire, de l'automobile ou bien encore de l'environnement accueillent aujourd'hui des apprentis du CFA, sachant que tous ces secteurs industriels emploient des chimistes et des biologistes.

L'objectif des fédérations professionnelles lors de la création du CFA était clair : répondre aux besoins en compétences des entreprises dans les métiers spécifiques liés à la chimie et la biologie, quel que soit le niveau des métiers préparés, opérateurs, techniciens ou ingénieurs. L'intérêt pédagogique de ces formations par apprentissage, alternant période en entreprise et période à l'école, était évident pour ces sciences expérimentales que sont la chimie et la biologie.

Les résultats des différentes enquêtes d'insertion professionnelle des anciens apprentis du CFA démontrent que la formation par apprentissage est une voie efficace d'acquisition des compétences en terme de savoir, savoir-faire et savoir-être, et s'avère un véritable tremplin pour l'emploi⁽²⁾. En effet, en moyenne 87 % des jeunes ont trouvé un emploi douze mois après l'obtention de leur diplôme, et ce chiffre monte à 95 % deux ans après leur sortie.



Le concept original de CFA « hors murs »

« L'AFI 24 est un CFA « hors murs », c'est-à-dire qu'il n'accueille pas les apprentis dans ses locaux. Nous avons en effet préféré faire appel aux capacités et aux compétences pédagogiques de l'Éducation nationale et partager les responsabilités de la

formation » confie Jean-Pierre Douillet, président du CFA AFI 24 depuis sa création.

Le CFA travaille actuellement en partenariat avec quinze établissements d'enseignement lycées, IUT, écoles et universités et leur laisse le soin d'assurer la partie pédagogique dans leurs locaux. Le CFA est un support auprès des écoles, des entreprises et des apprentis pour, entre autres, financer les formations ou bien encore participer au recrutement des apprentis, à leur placement en entreprise et au suivi du bon déroulement des contrats d'apprentissage. Il joue donc un rôle d'interface entre les apprentis, les entreprises et les écoles.

« Par l'intermédiaire de l'AFI 24, l'apprentissage se révèle être également un moyen privilégié de développer les relations école/entreprise » souligne J.-P. Douillet.

Ce mode de fonctionnement en CFA « hors murs », établissant des conventions de partenariat avec différents établissements d'enseignement, permet aujourd'hui à l'AFI 24 de proposer une palette très large de formations en apprentissage dans la chimie et la biologie : un baccalauréat professionnel, des BTS et DUT, des licences professionnelles, des masters professionnels, sans oublier un diplôme d'ingénieur chimiste.

AFI 24 et universités : un partenariat autour du développement de l'apprentissage

Environ 75 % des apprentis du CFA préparent un diplôme de niveau bac + 3 ou bac + 5. Cette statistique démontre, s'il en était encore besoin, que l'apprentissage n'est plus une voie uniquement réservée aux formations de niveau V (BEP) et IV (baccalauréat professionnel).

Avec cet objectif de développer l'apprentissage dans la chimie et la biologie dans l'enseignement supérieur, le CFA a donc, entre autres, établi des partenariats avec plusieurs universités franciliennes. De ces partenariats sont nées plusieurs formations en apprentissage aux niveaux licence professionnelle et master professionnel dans des spécialités diversifiées : chimie analytique, formulation, synthèse organique, chimie des matériaux, ou bien encore dans les biotechnologies.

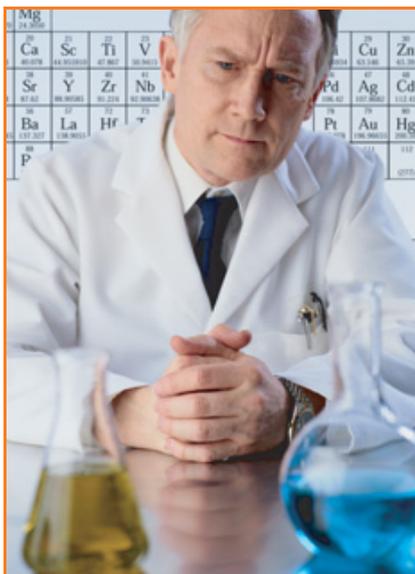
Le souhait de l'AFI 24 est de faire participer conjointement l'université et l'entreprise à la formation de « l'étudiant-apprenti », avec en vue plusieurs objectifs :

- le jeune utilise les apports de l'université et de l'entreprise en interaction pour construire son projet professionnel,
- l'université construit sa formation en apprentissage à partir des besoins en compétences professionnelles exprimés par les entreprises,
- l'entreprise s'implique totalement dans la formation de ses apprentis.

La formation en apprentissage a ainsi pour finalité l'acquisition des compétences professionnelles sanctionnée par un diplôme. Pour cela, l'apprenti peut également s'appuyer sur deux interlocuteurs tout au long de son contrat d'apprentissage : le tuteur pédagogique à l'université et le maître d'apprentissage en entreprise. « Une vraie pédagogie de l'alternance implique un dialogue permanent entre les deux principaux acteurs de la formation, le tuteur pédagogique et le maître d'apprentissage » insiste J.-P. Douillet.

Ces relations université/entreprise, établies par l'intermédiaire de l'apprentissage et du CFA, se révèlent être un partage d'expérience bénéfique pour les deux parties. D'un côté, l'université apprend à connaître les besoins en compétences des entreprises, les évolutions des métiers, les évolutions techniques dans le milieu industriel. Les étudiants apprentis sont totalement impliqués dans leur formation car ils voient concrètement en entreprise l'application de ce qui leur est enseigné. De l'autre, les entreprises ont une relation directe avec les universités qui jouent un véritable rôle ressource (compétences des enseignants-chercheurs, information documentaire, rencontre avec le réseau d'entreprises mis en place grâce à l'apprentissage...). Enfin, les collaborateurs de l'entreprise, qui tiennent la fonction de maître d'apprentissage, voient leurs compétences managériales se développer grâce à cette mission d'encadrement.

L'AFI 24 met en place ces partenariats avec le milieu universitaire depuis 1999. Les résultats obtenus depuis sont encourageants, et démontrent bien que l'apprentissage favorise l'insertion professionnelle de ces étudiants apprentis à l'université. En effet, les enquêtes réalisées par le CFA auprès de ses anciens apprentis à l'université mettent en valeur des taux d'insertion moyens depuis 2000 pour les masters professionnels (ex DESS) de près de 80 % un an après leur sortie, et de près de 90 % deux ans après leur sortie. Les résultats sont encore meilleurs pour les licences professionnelles puisque, en moyenne depuis cinq ans, 90 % des apprentis à ce niveau là ont un emploi un an après l'obtention de leur diplôme, pour atteindre pratiquement les 100% deux ans après leur sortie.



Perspectives d'avenir

En France, on compte actuellement 365 000 apprentis. L'objectif ambitieux annoncé par le gouvernement est d'atteindre le chiffre de 500 000 apprentis en 2009. Des mesures doivent donc être progressivement prises afin de développer l'apprentissage, en particulier dans l'enseignement supérieur.

En 1995, 6 % des apprentis préparaient un diplôme de l'enseignement supérieur. Dix ans plus tard, ce pourcentage atteint 17 %. Cette évolution se vérifie particulièrement dans le domaine de la chimie, puisque dans ce secteur, le nombre d'apprentis préparant un diplôme de niveau bac + 3 ou plus a augmenté de 303 % sur la période 1995-2003. Le développement

du CFA AFI 24 n'y est évidemment pas étranger.

L'objectif du CFA est de poursuivre son essor en proposant dans le futur de nouvelles formations en apprentissage dans la chimie et la biologie, en particulier dans l'enseignement supérieur, avec l'envie toujours affirmée d'être en adéquation avec les besoins exprimés par les entreprises. Pour cela, il souhaite, entre autres, prolonger ses partenariats avec le milieu universitaire et en établir de nouveaux.

De plus, le CFA AFI 24 a la volonté d'élargir son développement sur le territoire national, et donc de conclure des partenariats avec des établissements d'enseignement hors de l'Île-de-France, en mettant en avant l'importance de l'expérience acquise depuis 1995.

« L'apprentissage a de belles perspectives dans la chimie et la biologie en permettant une réelle professionnalisation des étudiants apprentis en fin de cursus. Il constitue une des voies privilégiées du partenariat « entreprise/enseignement » qui fait partie des thèmes chers à notre profession » conclut Jean-Pierre Douillet qui, après 10 ans d'existence du CFA, regarde l'avenir avec confiance.

- (1) Pour prendre contact et en savoir plus sur le CFA AFI 24, s'adresser à Régis Baccarrère, ou consulter le site <http://www.afi24.org>
- (2) Voir l'interview de Sandrine Roudier, qui a suivi une telle formation : La formulation, un déclic, par E. Marcoux, en page 41 de ce numéro.
- (3) Le Village de la Chimie est un salon destiné, grâce à la participation des entreprises et des établissements d'enseignement, à promouvoir la chimie, ses applications, ses métiers et ses formations (www.villagedelachimie.org) ; voir Joumel L., Schorsch G., De la Maison de la Chimie au Village de la Chimie. Recherche d'emploi et distribution des Prix, *L'Act. Chim.*, 2005, 287, p. 3.



R. Baccarrère

Régis Baccarrère¹

est chargé de mission du Centre de formation d'apprentis AFI 24* et chef de projet du Village de la Chimie⁽³⁾.

Jean-Pierre Douillet²

est président du CFA AFI 24*.



J.-P. Douillet

* AFI 24, KUPKA A, 18 rue Hoche, 92800 Puteaux.

¹ Tél. : 01 49 67 03 04. Courriel : r.baccarrere@afi24.org

² Tél. : 01 49 67 04 00. Courriel : jp.douillet@afi24.org

L'évolution des systèmes analytiques

Impact sur la formation

Marie-Claire Hennion

Le thème de ces journées, « la mesure en chimie », rejoint en grande partie la chimie analytique officiellement définie comme la « *branche de la chimie qui a pour but l'identification, la caractérisation et la quantification des substances chimiques ainsi que le développement des méthodes nécessaires à cette analyse et qui s'intéresse également à la compréhension des phénomènes mis en jeu dans les processus et les techniques d'analyse afin de pouvoir sans cesse les améliorer* » (*Encyclopédia Universalis*).

La chimie analytique est une science qui participe à la compréhension des phénomènes naturels, et en ce sens, elle est une discipline cognitive majeure. En outre, chaque jour davantage, elle est sommée de garantir l'innocuité de nouveaux produits agricoles, industriels ou pharmaceutiques... et de certifier du maintien de la qualité de l'environnement. Les exigences sociétales deviennent de plus en plus fortes. Il n'existe pratiquement aucun domaine socioéconomique qui ne puisse s'affranchir de mesures chimiques, et on considère que dans les pays développés, mesures et essais comptent pour 6 % du PIB. Les dépenses ont augmenté de façon vertigineuse dans les secteurs économiques qui marient les sciences fondamentales et analytiques pour résoudre les problèmes qui leur sont posés tels la santé (analyses biomédicales, analyses de santé publique), la police scientifique ou la répression des fraudes. Cet accroissement touche aujourd'hui des domaines initialement peu concernés comme la justice, l'archéologie ou les loisirs (exemple du dopage dans le sport).

Une analyse chimique ne se traduit pas par la simple utilisation d'un instrument, comme cela est trop souvent rapporté. Vérifier par exemple que les moules d'un secteur marin ne sont pas contaminées par les hydrocarbures polycycliques aromatiques (la demande analytique) nécessite tout un système analytique qui comprend plusieurs étapes : obtenir un échantillon représentatif du milieu (étape d'échantillonnage), extraire et concentrer les produits (traitement de l'échantillon), séparer les divers produits extraits (séparation chromatographique), puis détecter et quantifier. Toutes ces étapes doivent être menées rigoureusement selon un protocole validé afin d'obtenir un résultat fiable. Ce protocole analytique varie grandement d'une analyse à l'autre selon les propriétés des composés recherchés et la matrice des échantillons.

Les caractéristiques des demandes ont fortement évolué ces dernières années, et les analyses sont de plus en plus complexes. Dans le secteur de la santé, de la recherche de nouveaux médicaments, de la sécurité alimentaire, de l'environnement, les besoins ont de nombreux points communs



comme par exemple :

- rapidité, faible coût, haut débit, fiabilité ;
- analyse à partir de micro-échantillons (une goutte de sang, voire moins pour certains liquides biologiques) ;
- méthodes faciles à utiliser sur le terrain (milieu hospitalier, cabinet médical, usine pour l'industrie alimentaire, etc.) ou *in vivo* ;
- résolution de l'analyse de mélanges de plus en plus complexes ;
- détermination de concentrations de plus en plus faibles dans des échantillons de plus en plus complexes ;
- intégration du traitement des échantillons dans la chaîne de mesure ;
- forte augmentation de la demande d'analyses d'éléments biologiques ;
- stratégies génériques performantes pour analyser une pollution ou une contamination accidentelle « inconnue » ;
- méthodologies nouvelles pour des contaminants de type nouveau en environnement et sécurité alimentaire (allergènes, prions, produits de transformation des pesticides, hormones, etc.).

Les systèmes analytiques ont bien sûr évolué dans le temps pour répondre aux caractéristiques des demandes. Les appareillages proprement dits permettant la séparation (chromatographes en phase gazeuse ou liquide par exemple) n'ont été que très peu améliorés par rapport aux évolutions observées dans les caractéristiques des outils dont nous disposons aujourd'hui pour construire nos systèmes analytiques. Par contre, l'étape de détection avec la spectrométrie de masse et l'utilisation des lasers a beaucoup évolué. Si les avantages de la miniaturisation ont été décrits depuis longtemps, la technologie n'est arrivée que très récemment.

Voici quelques exemples clés de l'évolution des systèmes analytiques :

- Les microsystèmes analytiques intégrés ont un potentiel énorme car ils permettent des analyses extrêmement rapides à partir de quelques nanolitres ou microlitres d'échantillons tout en consommant peu de réactifs ou solvants organiques, ce qui autorise l'emploi de phases stationnaires, mobiles ou autres d'éléments très spécifiques souvent très chers, sans augmenter le coût des analyses.
- L'utilisation des outils bioanalytiques dans la mesure chimique permet de résoudre l'analyse de traces dans des matrices très complexes et est une réponse très performante aux besoins d'analyses rapides, peu coûteuses et réalisables sur le terrain ou *in vivo*. Les éléments biologiques tels des anticorps, des récepteurs, des fragments d'ADN, des enzymes ou des mimes synthétiques de ces éléments

(polymères à empreinte moléculaire) permettent des interactions très sélectives. La biologie moléculaire permet d'obtenir des éléments biologiques beaucoup plus robustes et modifiables à façon pour les systèmes analytiques. Ils peuvent être intégrés à divers degrés dans les systèmes : extraction et préconcentration de composés traces, bioessais divers (tests immunoenzymatiques, d'inhibition, etc.) sous forme de microplaques ou de lab-on-chips, ou dans les biocapteurs. Le besoin est réel dans certains domaines, comme celui du contrôle des toxines marines dans les fruits de mer : les méthodes séparatives classiques sont trop compliquées ou trop chères pour être utilisées en routine et l'on tue à l'heure actuelle des milliers de souris – le test souris étant le seul reconnu à ce jour.

- Le couplage de méthodes ou de systèmes pour l'analyse de mélanges complexes. Un premier exemple est la chromatographie en phase gazeuse bidimensionnelle avec des applications dans le domaine des produits pétroliers, de l'agroalimentaire et de l'environnement. Un second exemple est dans l'analyse protéomique, avec le couplage des méthodes électrophorétiques, de la microchromatographie et de la spectrométrie de masse.

Quel en est l'impact sur les formations ? Il est énorme au niveau des masters recherche et professionnels. Nos étudiants vont aller soit dans la recherche, soit dans l'industrie, et souvent ils seront amenés à développer des nouvelles technologies ou à utiliser les plus récentes. Il est pour moi essentiel que l'étudiant qui suit nos formations de master en chimie analytique ne soit pas perdu quand il lit la revue *Analytical Chemistry*. Or un simple coup d'œil nous montre la part importante des sciences bioanalytiques au sens large

(bioessais divers, biocapteurs et analyse de protéines et peptides), de la miniaturisation des techniques séparatives et biopuces, des lab-on-chips, des couplages de méthodes pour obtenir une meilleure sélectivité, etc.

La France ne brille pas par son innovation technologique. Nous formons les futurs acteurs de l'innovation et la moindre des choses, c'est au moins d'introduire les innovations récentes dans notre enseignement. Certains diront qu'on ne peut pas faire un enseignement sur les techniques modernes et qu'il faut d'abord enseigner les bases fondamentales de la chimie analytique. Il nous revient de faire l'effort d'intégrer l'enseignement de ces fondements en les illustrant par les systèmes d'aujourd'hui et de mieux développer le concept de « sciences analytiques et bioanalytiques pour la mesure ». La chimie analytique du futur doit non seulement savoir utiliser les outils biologiques pour innover dans les systèmes analytiques, mais elle doit aussi se pencher sur la mise en œuvre de méthodes performantes dans l'analyse des éléments biologiques, domaine qu'elle a un peu délaissé jusque là dans notre pays.



Marie-Claire Hennion

est professeur et dirige le Laboratoire Environnement et chimie analytique de l'ESPCI*.

* ESPCI, Laboratoire Environnement et chimie analytique, UMR CNRS 7121, 10 rue Vauquelin, 75005 Paris.

Évolution des outils numériques pour l'enseignement

Gérard Vidal

L'organisation des technologies d'information et de communication dans l'éducation (TICE) que nous connaissons aujourd'hui et les questionnements qui agitent la communauté s'enracinent directement dans les contraintes techniques initiales du web. Ce sont aussi les options prises par rapport aux théories de l'apprentissage nées dans les années 50 qui conditionnent les changements actuels. Pour comprendre l'évolution des outils numériques et leur implication dans l'éducation, il est donc nécessaire de remonter aux origines de ce phénomène.

Historique

Avec l'écriture, est apparue en Mésopotamie et en Égypte l'utilisation d'une trace pour transmettre une connaissance ou une expérience. Avec l'imprimerie est apparue en Europe la possibilité de répandre efficacement cette connaissance ou cette expérience.

C'est Isaac Pitman (1813-1897) qui invente l'enseignement par correspondance et exploite les concepts qui

régissent encore la « formation ouverte et à distance » (FOAD). L'ordinateur s'imisce dans l'éducation en 1960 à l'Université de l'Illinois (système PLATO : « programmed logic automated teaching operations »). Les premiers outils collaboratifs numériques apparaissent en 1970 et en 1980, Control Data commercialise un produit de formation installé dans une centaine de sites : le premier système numérique de FOAD.

Les changements de paradigmes

Le développement et les changements des outils numériques pour l'enseignement ont souvent été contrôlés par les changements de paradigmes en sciences de l'éducation. En caricaturant à outrance, on retrouve les trois principales théories sur l'apprentissage associées à trois familles d'outils :

- le courant *cognitivist* s'exprime sous la forme d'outils privilégiant l'accumulation de ressources pour orienter et soutenir l'apprentissage ;

- le courant *behavioriste* donne lieu à des outils numériques reproduisant des situations et des séquences ou des simulations qui permettent l'apprentissage en imposant des cheminements optimaux ;

- le courant *constructiviste* aboutit à la notion d'environnement numérique dans lequel l'apprentissage se fait par une attitude active de l'utilisateur.

Aujourd'hui encore, on trouve les trois types d'outils et leur prépondérance ou leur désuétude dépend soit de facteurs de mode, soit de facteurs sociologiques.

Les changements architecturaux

Dès sa création, le web a figé les protocoles d'échange et le langage de communication sur le réseau. Il a été inventé pour des besoins de communication entre laboratoires et non pour des fonctions pédagogiques. Il a fallu attendre près de 20 ans pour voir émerger des langages dédiés à la description de structures pédagogiques (les « learning design languages », LDL). La notion de page web reste encore en 2005 au cœur de l'échange pédagogique ; les standards mis en place pour échanger des contenus pédagogiques (« shareable content object reference model ») ne sont que des « paquets » de pages ou d'éléments agencés entre eux.

La partie pédagogique ayant été en retrait, ce sont les éléments techniques qui ont le plus évolué. Des changements d'une portée énorme sont apparus dans les interfaces homme/machine. On est passé d'une page web généraliste affichant un cours à un outil dédié à l'enseignement, capable de classer, de répertorier et de gérer les objets de formation : la plate-forme pédagogique. En parallèle est apparue la métaphore du bureau virtuel qui désigne l'ensemble des ressources utiles pour se former et travailler. Enfin, le besoin de cohérence a fait apparaître la nécessité de système d'information et celle de fédérer tous les outils et ressources numériques dans un environnement homogène : l'environnement numérique de travail (ENT).

Aujourd'hui, l'ENT est vu comme un socle qui porte des applications partageant les ressources et capables de dialoguer entre elles : plate-forme pédagogique, scolarité, gestion des personnels, gestion des locaux...

Les changements institutionnels

Les changements techniques se sont aussi accompagnés de changements politiques de la part de la tutelle. Les années 90 ont essentiellement mis l'accent sur l'équipement individuel ou collectif : politique des centres de ressources, augmentation du parc et des salles informatiques.

C'est en 2000 qu'est apparu le premier appel d'offres national autour de la notion de campus numérique. Les campus numériques favorisaient la fédération d'entités pour mettre en place des infrastructures et des contenus. Les environnements numériques de travail (ENT) sont venus compléter les campus numériques en 2002 en introduisant une réflexion sur les socles technologiques pour les TICE, un schéma directeur a été produit (SDET). Les contraintes fortes de territorialité ont alors donné naissance à la structuration en universités numériques en région (UNR). La concurrence internationale a imposé la mise en place d'entités thématiques virtuelles de formation : les universités numériques thématiques (UNT), en cours de déploiement.

Aujourd'hui, un enseignant publie son travail dans son établissement qui le mutualise dans l'UNR, l'exporte dans un campus ou un UNT ; il est disponible en ligne avec ses moni-



teurs pour assurer le tutorat, quel que soit le public cible. Cette situation est bien loin de la diffusion d'imprimés par courrier accompagnée de rendez-vous téléphoniques.

A quoi ont servi, à quoi servent et à quoi serviront les outils numériques ?

Les outils numériques se subdivisent en deux familles principales : les outils hors ligne et les outils en ligne. Le développement exponentiel de ces derniers est concomitant de l'amélioration des réseaux. On observe une montée en puissance des services sur le réseau (« WebServices ») qui offrent des ressources plus larges, plus à jour, et plus interactives que ce que proposaient les CD-Rom des années précédentes.

Les outils hors ligne ont rendu d'énormes services en simulation, autoformation ou autoévaluation ; ils reprennent du service après une cure de jouvence et une intégration dans des menus ou des ressources à la carte. Ils restent les seuls à permettre d'exploiter la puissance locale des machines. Les outils en ligne intégrés dans des serveurs d'application web (WAS) font des progrès constants et présentent des performances étonnantes dans le domaine multimédia : intégration texte-image-son-vidéo-simulation par exemple.

L'exploitation des outils collaboratifs synchrones ou asynchrones est encore balbutiante pour l'éducation, alors que les jeunes se sont déjà appropriés les univers des « chats » ou des « blogs ».

e-learning : la fin justifie les moyens ou les moyens justifient la fin ?

Les TICE occupent une grande palette de situations, allant de systèmes dans lesquels se fait sentir un important besoin d'outils numériques pour l'enseignement à des systèmes dans lesquels ce sont les incitations publiques qui entraînent le déploiement de ressources numériques.

Il n'y a pas de bonne ou de mauvaise approche, tout est possible à condition de ne pas perdre de vue que dans tous les cas, c'est l'amélioration de la transmission des connaissances et des compétences qui est en jeu.

Les nouveaux enjeux de la formation

Aujourd'hui, l'acronyme NTE (nouvelles technologies éducatives) est totalement obsolète et on parle de TICE. Ce changement de vocabulaire traduit en fait le degré de

maturité atteint par les changements de pédagogie qui intègrent des outils numériques.

Les enjeux sont maintenant passés sur les enseignants et leur pratique professionnelle plutôt que sur les machines et la technique ou la technologie.

Outre l'utilisation des LDL qui va probablement être le prochain saut dans les pratiques pédagogiques, la généralisation des outils numériques pose de façon cruciale les problèmes d'indexation, de structuration et de syndication des ressources. Le succès de ces démarches passe

certainement par la mise en œuvre de procédures de normalisation.

Gérard Vidal*

est directeur du service Pr@tic de l'ENS-Lyon. Ce service regroupe les ressources et procure les outils technologiques pour la réalisation des documents multimédia*.

* Courriel : gerard.vidal@ens-lyon.fr

Exemple d'usage des outils informatiques dans le master Analyse et Contrôle

Jérôme Randon et Christophe Batier

Résumé

L'objectif de cet article est de montrer l'apport des outils informatiques à vocation pédagogique dans le cadre de la formation en sciences analytiques créée en 2004 à l'Université Claude Bernard Lyon 1. Les outils informatiques, et plus spécifiquement la plate-forme SPIRAL, ont permis plusieurs activités pour les étudiants : consulter des informations générales (organisation, contenus...), déposer et suivre leur candidature d'inscription dans la formation, consulter leur emploi du temps, consulter des ressources pédagogiques, télécharger/déposer/échanger des documents, communiquer, tester leurs connaissances, évaluer la formation... L'utilisation des outils exploitant les ressources du web est décrite en suivant la mise en place de la formation.

Courant 2003, l'Université Claude Bernard Lyon 1 (UCBL) a proposé au Ministère l'ouverture d'une formation de type master dans le domaine de l'analyse physicochimique. Après confirmation de cette création, la première rentrée devait avoir lieu en septembre 2004. Alors que l'information des étudiants vis-à-vis de l'ouverture de cette nouvelle formation avait pu être facilement réalisée au sein de l'UCBL, lorsque cette information devait être véhiculée vers des cibles externes, il devenait très difficile de trouver les interlocuteurs et de leur transmettre le message de façon synthétique : l'utilisation du web s'est avérée indispensable pour communiquer rapidement et efficacement.

Site web, forum et courriel

La réalisation d'un site web spécifique pour le master⁽¹⁾ (figure 1) s'est donc révélée être un outil très performant en raison des nouvelles procédures de recherche d'informations développées par les étudiants. Comme ils utilisent très fréquemment les moteurs de recherche, un contenu détaillé et indexé par les moteurs a permis de donner une visibilité importante à la formation. D'autre part, le forum inséré dans le site a rendu possible une réponse très rapide et visible par tous, pour tout ce qui concernait les imprécisions liées au programme, au stage, à la procédure d'inscription...

Dans le nouveau contexte du LMD, le contenu de la formation Master Analyse et Contrôle, comme pour les autres diplômes, a été découpé en unités d'enseignement. Toute l'offre de formation de l'UCBL a été décrite dans la plate-forme pédagogique SPIRAL (serveur pédagogique interactif de ressources d'apprentissage de Lyon 1). Cette offre peut être consultée sur le site institutionnel de l'université⁽²⁾, sur le site SPIRAL⁽³⁾, ou sur le site du master pour ce qui relève de ses enseignements. L'information est saisie dans SPIRAL, elle sert de référence unique, et ainsi toute mise à jour sur ce



Figure 1 - Page d'accueil du site dédié au master Analyse et Contrôle. <http://master-analyse-contrôle.univ-lyon1.fr/>

site est répercutée sur les sites dynamiques qui exploitent cette information.

Ainsi, grâce d'une part au caractère interactif du site, et d'autre part à son caractère dynamique, nous avons inscrit en ligne plus de 100 étudiants dès la première année. En utilisant une telle procédure, nous avons pu communiquer directement par courriel avec les futurs étudiants, tout au long de la procédure d'inscription, pour les tenir informés de l'avancement de leur candidature.

Forts de cette expérience, dès leur arrivée sur l'université, les étudiants ont été conduits à utiliser la plate-forme SPIRAL, cette fois-ci avec une finalité plus pédagogique. Pour chacun des modules de la formation, les étudiants peuvent accéder à plusieurs types de ressources : des documents de type textes, animations, diaporamas, images, des listes de liens web, des questionnaires d'autoévaluation et d'autoformation. L'accès à ces ressources est contrôlé par

une identification préalable de l'étudiant qui se voit délivrer des droits d'accès aux différents modules d'enseignement auxquels il est administrativement inscrit.

Questionnement et sondage

Le questionnement et ses outils associés constituent la première brique fonctionnelle qui a été rendue opérationnelle et exploitée dans la formation. SPIRAL permet en effet de créer plusieurs types de questions et d'exploiter celles-ci dans des contextes très divers pour faire par exemple des sondages en amont d'un cours, des questionnaires d'autoformation ou d'évaluation, des exercices...

Deux exemples en accès libre peuvent être consultés sur le site web du master⁽¹⁾ :

- le questionnaire « Concentration et quantité de matière », organisé dans une démarche d'autoévaluation,
- le questionnaire « Grandeurs fondamentales en chromatographie », basé sur une démarche d'autoformation où l'étudiant, chaque fois qu'il choisit une proposition parmi les réponses présentées, se voit proposer une réponse personnalisée, adaptée au type d'erreur qu'il a pu commettre.

La copie d'écran présentée sur la figure 2 montre d'autre part l'analyse automatique des résultats (la bonne réponse est la réponse 1) qui peut être faite instantanément par l'enseignant et ainsi permettre une interpellation des étudiants vis-à-vis de notions qui, semble-t-il, ne sont pas forcément acquises.

Les questionnaires peuvent aussi être utilisés comme outil de sondage. Chaque étudiant donne son avis sur les items qui lui sont proposés et l'enseignant peut récupérer l'ensemble des réponses automatiquement dépouillées, organisées et présentées par SPIRAL. Ainsi, nous avons exploité cette fonctionnalité pour connaître les vœux des étudiants quant aux modules optionnels qu'ils allaient suivre, pour connaître l'état d'avancement de leur recherche de stage, mais aussi pour collecter leurs avis dans le cadre de l'évaluation de la formation.

Base de données multimédia

Dans chaque module de SPIRAL, l'enseignant a la possibilité de déposer un ensemble de documents qu'il met à disposition des étudiants. Très rapidement, les étudiants ont ainsi pu télécharger les fichiers correspondant aux transparents présentés par les enseignants durant les cours magistraux, aux différents fascicules, aux annales d'exams... Cette mise à disposition des supports de formation permet à chacun de retrouver, à n'importe quel moment et depuis n'importe quel lieu, un document de références correspondant aux attendus de l'enseignement.

Dans cette base de données multimédia, l'étudiant pourra aussi retrouver d'autres fichiers tels des programmes ou des applications spécifiques, des feuilles de calcul dédiées qu'il pourra télécharger. En accès libre via le site du master, il est par exemple possible de télécharger une feuille Excel permettant de faire une analyse par régression linéaire et d'obtenir l'incertitude sur le résultat associée à cette régression.

Dans le même esprit de base de données, tout un ensemble de liens web a été compilé autour de chaque thématique et rassemblé dans les modules correspondants.

4) Dilution d'un acide concentré

HCl
M = 36,46 g/mol

Spécifications :

HCl	37,0 à 38,0 %
Coloration	10 ALPHA max.
Densité (20/4)	1,184 à 1,193

Impuretés % maximales :

Br + I conforme

Impuretés mg/kg (ppm) maximales :

Résidu de calcination	80
Métaux lourds (en Pb)	1
Matières non volatiles	50
SO ₂	10
SO ₃	5
Cl libre	1
As	1
Cd	10
Fe	2
Hg	0,04

On relève sur le catalogue d'un fournisseur de produit chimique les informations ci-contre :

On a besoin pour acidifier des solution d'ions calcium d'un litre d'une solution d'acide chlorhydrique 1 mol.L⁻¹.

De quelle façon doit-on procéder ?

on prélève un volume d'acide concentré à l'éprouvette, on rajoute un volume d'eau déminéralisée prélevé à l'éprouvette	2	<(12,5%)
on prélève un volume d'acide concentré à l'éprouvette, on rajoute de l'eau déminéralisée dans une fiole de 1L	0	<(0%)
on prélève un volume d'acide concentré à la pipette jaugée, on rajoute un volume d'eau déminéralisée prélevé à l'éprouvette	2	<(12,5%)
on prélève un volume d'acide concentré à la pipette jaugée, on rajoute de l'eau déminéralisée dans une fiole de 1L	12	<(75%)

Figure 2 - Un exemple de questionnement.

L'ensemble des ressources disponibles sur le site web de l'Université en ligne⁽⁴⁾ a fait l'objet d'une attention particulière.

Cette base de données multimédia permet aussi aux étudiants de déposer des documents dans une zone d'échange, visible soit seulement de l'enseignant, soit par tous les étudiants inscrits au module. Ainsi, lors de certains travaux demandés par les enseignants, les productions des étudiants ont pu être compilées et rendues automatiquement accessibles à l'ensemble du groupe via la plate-forme pédagogique SPIRAL.

Conclusion

L'utilisation des technologies d'information et de communication dans le cadre de l'enseignement permet un nouveau type d'interaction entre les enseignants et les étudiants. L'enseignant universitaire n'est plus le seul détenteur du savoir qu'il va transmettre aux étudiants, mais c'est grâce à l'ensemble des informations accessibles à l'étudiant qu'il va aider celui-ci à s'approprier les connaissances au cours des différentes activités pédagogiques. Cet article ne présente que certains des outils utilisés dans la formation et ne fait que très peu état de leurs modalités d'usage. Il est bien évident que l'outil seul ne permet pas d'atteindre les objectifs de la formation, mais il s'avère fort utile lorsqu'il est inscrit dans certains types de scénarios pédagogiques s'appuyant en parallèle sur des activités expérimentales.

(1) <http://master-analyse-contrôle.univ-lyon1.fr/>

(2) <http://www.univ-lyon1.fr/>

(3) <http://spiral.univ-lyon1.fr/00-perso/index.asp>

(4) <http://www.uel-pcsm.education.fr/>

Jérôme Randon

est maître de conférences à l'Université Claude Bernard Lyon 1*.

Christophe Batier

est informaticien à l'Université Claude Bernard**.

* Laboratoire des sciences analytiques, Bât 308-CPE, 43 bd du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex.
Courriel : Jerome.Randon@univ-lyon1.fr

** Service PRACTICE, Université Claude Bernard, 43 bd du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex.

EChemTest : la plate-forme européenne de tests de certification des connaissances en chimie

Pascal Mimero, Anthony Smith *et coll.*⁽¹⁾

Abstract

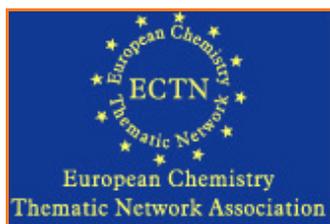
EChemTest: a European platform for chemistry certification tests

The European Chemistry Thematic Network (ECTN), and its Association, represents over 130 major university chemistry departments from thirty countries. Each ECTN member is involved in various fields of investigation dealing with the European chemistry education in the European higher education area. We will enlighten two of the projects carried out by the Association: the Eurobachelor®, the visible product of the project "Tuning educational structures in Europe" approved in 2003 by the EuCheMS – the diploma will ensure reciprocal recognition to students all over Europe between accredited institutions –, and EChemTest, an evaluation platform in chemistry based on a common core chemistry curricula which enables universities and candidates to have a clear evaluation of the student's knowledge level and a clear understanding of the university's pre-requisite level. The potential value of the common core approach is to give a ruling on the equivalency of levels between both the host and guest. One of the issues of EChemTest is the use and the dissemination of the Chemistry Eurobachelor according to the recommendation of the Bologna declaration.

Keywords Mots-clés

**Education, chemistry, test, knowledge, certification.
Éducation, chimie, test, connaissance, certification.**

Le réseau thématique européen de chimie ECTN



Le réseau ECTN⁽²⁾, créé en 1996 dans le cadre des réseaux thématiques européens du programme « Socrates », financé par la Commission européenne, réunit aujourd'hui plus de 130 universités européennes de 30 pays avec des partenariats hors Europe.

L'Association ECTN (ECTNA), autofinancée, de type loi 1901 mais sous loi belge (agrément royal de 2001), compte aujourd'hui plus de 100 membres enregistrés de 30 pays différents (universités, sociétés de chimie⁽³⁾ et industriel avec GlaxoSmithKline).

Le label européen « Eurobachelor® » : ... de Cork à Vladisvostok

Le processus de Bologne requiert des universités européennes la mise en place de diplômes compatibles permettant d'établir facilement une équivalence. Les travaux conduits dans le cadre du projet européen « Tuning educational structures in Europe », ont amené le réseau ECTN à développer une démarche de qualification du premier cycle en chimie appelé « Eurobachelor® »⁽⁴⁾. Cette structure a été approuvée en octobre 2003 lors de l'Assemblée générale de l'Association européenne pour la chimie et les sciences moléculaires (EuCheMS), et en juin 2004 lors du séminaire du processus de Bologne « Études en chimie dans la zone européenne de l'enseignement supérieur EHEA ».

En octobre 2004, la Commission européenne soutient financièrement l'Association ECTN pour le déploiement de la

démarche Eurobachelor® en chimie et la délivrance d'un label aux universités des pays signataires de la convention de Bologne. Les universités postulant au label déposeront un dossier de candidature auprès du comité d'accréditation du label Eurobachelor® ; après étude, le comité missionnera une délégation internationale constituée de trois membres dont un représentant national officiellement désigné par la société de chimie nationale du pays. Le conseil d'administration d'ECTNA statuera sur proposition du comité. Depuis avril 2005, onze labels ont été décernés, correspondant à onze diplômes de huit universités différentes. Les informations relatives à la démarche sont accessibles sur le site officiel de Eurobachelor®⁽²⁾.

Comme la phase pilote d'Eurobachelor® a permis d'amorcer un processus de développement et de déploiement rapide, elle a été reconduite jusqu'en juin 2006 par la Commission européenne. Récemment approuvé et financé, un nouveau projet se met en place, afin d'établir les bases et la structure du futur label Euromaster en chimie.

EChemTest : « the European chemistry test »

EChemTest⁽²⁾ est une plate-forme de test de chimie initialement développée et financée dans le cadre des projets « Objective 1 » de la Commission européenne, puis soutenue par l'Association ECTN. Ces tests sont délivrés électroniquement *via* Internet et permettent d'évaluer les connaissances en chimie à plusieurs niveaux d'études de référence :

- Niveau 1, correspondant à la fin des études obligatoires,
- Niveau 2, correspondant à la fin des études secondaires,
- Niveau 3, correspondant à la fin du programme officiel de chimie, actuelle licence ou bachelor du système LMD,
- Niveau 4, correspondant au master de la réforme LMD, actuellement à l'étude.

Le contenu de connaissances de ces tests, appelé « Chemistry core curriculum », a été établi sur la base d'un consensus coopté par nos experts représentants tous les pays européens, dans les domaines suivants de la chimie :

générale, analytique, inorganique, organique et physique. La chimie biologique au niveau 3 est actuellement en cours de développement (projet de partenariat avec le réseau de biologie-biotechnologie) ; de même pour la chimie de synthèse au niveau 4, en développement au sein d'ECTN, intégrant des connaissances transversales par le biais de problèmes complexes.

Ces tests ont pour cibles trois publics très différents par leurs natures et leurs objectifs :

- les étudiants dans le cadre de la mobilité et des échanges universitaires, en testant les connaissances en chimie dans la langue maternelle ainsi que la compréhension de la chimie dans une langue étrangère ;
- la progression de carrière professionnelle, en permettant aux salariés d'entreprise de s'évaluer pour les aider à se former lors de mutation ou de changement d'activité ;
- et la formation tout au long de la vie, ouverte à tous les citoyens.

Sans avoir choisi d'approche taxonomique spécifique, chaque test de trente questions suit néanmoins une progression du niveau de difficulté :

- « Introductif », basé sur la connaissance acquise et mémorisée, et les concepts de base ;
- « Intermédiaire », basé sur l'application logique des connaissances et concepts de bases ;
- « Avancé », basé sur la résolution de problèmes complexes et les interactions de concepts.

Deux catégories de tests existent : les versions de certification, et les versions de démonstration ou d'entraînement.

Les tests dits « de certification » sont des tests créés dynamiquement par prélèvement au hasard des questions dans l'ensemble de la base de données, structurée en bibliothèques de questions par domaines, thématiques et niveaux de difficulté. Dans un premier temps, seule la version anglaise sera disponible dans les centres de tests agréés et auprès de candidats déclarés et enregistrés par les centres. Afin de garantir le bon déroulement de la session d'examen, les tests seront surveillés et conduiront à l'obtention d'un certificat de chimie européen délivré par l'Association ECTN.

Les tests de démonstration sont des tests statiques, conseillés avant de passer une certification si l'on n'est pas familier avec les tests automatisés. Traduits dans toutes les langues européennes, ils sont progressivement en cours de transfert sur la plate-forme Internet et sont accessibles gratuitement sur simple demande.

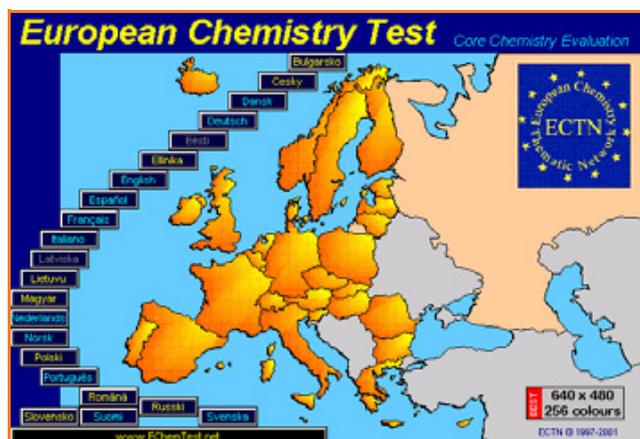


Figure 1 - EChemTest, une approche et un consensus européen sur l'évaluation des connaissances en chimie (www.echemtest.net).

Les centres de tests

Les sessions de certification EChemTest se dérouleront dans les centres de tests officiels EChemTest agréés par l'ECTNA. Pour obtenir l'agrément, le centre de test (aujourd'hui réservé aux seuls membres de l'Association de plein droit, pendant la première phase de développement) doit répondre aux pré-requis suivants :

- Contexte et logistique : une salle informatique maintenue, préparée pour l'occasion, avec une permanence technique pendant les sessions de tests officiels ;
- Conditions d'examen : un réseau sécurisé avec une bande passante suffisante, l'environnement informatique permettant d'assurer une compatibilité maximale ;
- Procédure d'examen : surveillance des sessions et contrôle des candidats enregistrés.

Les neuf premiers centres de tests européens, en cours de préparation, devraient être agréés au cours du premier semestre 2006. Ils seront localisés dans les universités d'Athènes (Grèce), de Cologne (Allemagne), Complutense de Madrid (Espagne), d'Helsinki (Finlande), Jagellone de Cracovie (Pologne), de Pérouse (Italie), de Reading (Royaume-Uni), Technique de Vienne (Autriche), ainsi qu'à l'École Supérieure de Chimie Physique Électronique de Lyon (France).

Assurance qualité

Afin d'assurer un niveau de qualité des tests et une évaluation homogène, toutes les questions d'une même librairie ciblent un même thème en accord avec le curriculum sur un domaine donné, avec un score et un niveau de difficulté équivalents. L'ensemble des données, ainsi que le compte personnalisé de chaque candidat, est crypté et protégé.

Les conditions de délivrance des sessions de certification sont contrôlées, programmées et limitées dans le temps, et les candidats sont surveillés par un moniteur dans les centres de tests, un technicien assurant le bon fonctionnement technique du réseau. L'intégralité des données de tests, réponses, temps, scores, est enregistrée dynamiquement pendant les sessions ; nous utilisons les dernières technologies disponibles pour garantir l'intégrité et la sauvegarde de ces données.

La plate-forme logicielle commerciale QuestionMark Perception⁽⁵⁾, dont les développeurs suivent les préconisations du CAA (« Computer-Assisted Assessment »), est utilisée pour le développement et le déploiement Internet d'EChemTest.

La Newsletter de l'ECTNA

C'est une publication électronique bimestrielle, distribuée dans plus de 53 pays dans le monde, auprès de 450 institutions, et communiquant sur les différents projets conduits par le réseau et l'Association ECTN, tels le label Eurobachelor® et ses développements, EChemTest... ainsi que des informations de nos partenaires, et plus généralement de l'éducation en chimie dans le futur espace européen de l'enseignement supérieur « EHEA ».

Conclusions

EChemTest versus Eurobachelor® ? Les deux projets coordonnés par ECTN sont liés, mais restent distincts dans leurs champs d'application. En conclusion, il faut retenir ce qui suit :

- EChemTest, la plate-forme de tests de chimie informatisés pour l'évaluation des connaissances en chimie et de la

compréhension de la chimie en langues étrangères, au niveau pré-universitaire et universitaire, n'a pas pour vocation de remplacer les diplômes et examens nationaux, mais aidera les étudiants et professeurs dans l'évaluation et le suivi de la progression académique individuelle.

• *Chemistry Eurobachelor*[®] est le label délivré aux universités accréditées dans le cadre du processus de Bologne, pour une reconnaissance automatique des diplômes labellisés accompagnés du supplément au diplôme, mentionnant le suivi individualisé de l'étudiant.

Notes

(1) Les responsables des groupes de travail et développement thématiques d'EChemTest sont les professeurs : Milt Karayannis (Université d'Ioannina, Grèce) pour la *chimie analytique* ; Arne van der Gen (Université de Leiden, Pays-Bas) pour la *chimie biologique* ; Kristiina Wähälä (Université d'Helsinki, Finlande) pour la *chimie générale* ; David Cardin (Université de Reading, Royaume-Uni) pour la *chimie*

inorganique ; Tapio Hase (Université d'Helsinki, Finlande) pour la *chimie organique* ; Juan-Antonio Rodriguez-Renuncio (Complutense de Madrid, Espagne) pour la *chimie physique* ; Hans-Günther Schmalz (Université de Cologne, Allemagne) pour la *chimie synthétique*.

(2) Les sites de l'ECTN :

- *Association ECTN* : www.ectn-assoc.org

Président : Pr. Hans-Günther Schmalz (Université de Cologne, All.).

- *Réseau ECTN* : www.ectn.net

Coordinateur : Pr. Anthony Smith (CPE Lyon, France).

- *Eurobachelor Label Committee* : www.eurobachelor.net

Chairman : Pr. Terence Mitchell (Université de Dortmund, Allemagne).

- *EChemTest Committee* : www.echemtest.net

Coordinateur : Dr. Pascal Mimero (CPE Lyon, France).

(3) Sociétés de chimie membres de l'Association ECTN : CSCH (Ceská Společnost Chemická), GDCh (Gesellschaft Deutscher Chemiker), RSC (Royal Society of Chemistry), SCHS (Slovenská Chemická Spoločnosť), SCI (Società Chimica Italiana), SFC (Société Française de Chimie), GOECh (Gesellschaft Österreichischer Chemiker), KNCV (Koninklijke Nederlandse Chemische Vereniging).

(4) Chambaud G., Harmonisation européenne des études supérieures en chimie : la réforme LMD, *L'Act. Chim.*, **2005**, 284, p. 35.

(5) La société QuestionMark[™] est le fournisseur de solutions industrielles et académiques pour l'évaluation, la certification et l'entraînement, dans le monde entier (www.questionmark.com).



P. Mimero

Pascal Mimero

est ingénieur consultant à CPE Lyon*, membre du comité d'accréditation du label Eurobachelor[®] et coordinateur d'EChemTest.

Anthony Smith

est directeur des relations internationales de CPE Lyon*, coordinateur du réseau ECTN⁽²⁾ et ancien président de l'Association ECTN⁽²⁾.

Les **collaborateurs**⁽¹⁾ associés à cet article, professeurs ou docteurs, assument des postes de responsabilité et des fonctions académiques et représentent de nombreuses universités européennes, membres du réseau ou de l'association.



A. Smith

* CPE Lyon, Relations internationales, 43 bd du 11 Novembre 1918, 69616 Villeurbanne Cedex.
Tél. : 04 72 43 17 30. Fax : 04 78 32 00 36. Courriel : mimero@echemtest.net

L'Actualité Chimique vous invite à visiter son 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.

La formulation, un déclic

Émérence Marcoux

Elle sait où elle va et ce qu'elle veut. Sandrine Roudier a réellement découvert la chimie en Terminale, grâce aux Olympiades régionales de la chimie de 2001. Rencontre avec une pimpante et jeune chimiste.

Quel est votre métier ?

Je suis technicienne chimiste spécialisée en formulation.

En quoi cela consiste-il ?

Je travaille sur le développement d'une gamme de cosmétiques, des émulsions. Je dois associer des matières – le principe de la formulation – théoriquement incompatibles. Comme lorsque l'on mélange l'huile et le vinaigre pour la vinaigrette ! L'eau et l'huile sont associées, et on stabilise cette émulsion avec des tensioactifs. Le tout doit être adapté au procédé Emulsar.

Qu'est-ce que ce procédé ?

Il s'agit du procédé sur lequel est basée la société éponyme où je travaille. Emulsar est une start-up développée dans l'incubateur Agoranov et située dans l'École Centrale Paris, à Châtenay-Malabry. Elle a été fondée en septembre 2004 par un ancien centralien. La particularité de l'appareil Emulsar, c'est la production mécanique d'émulsions très fines. En ce moment, je collabore à une étude demandée par un groupe de cosmétiques. Leur intérêt est évident : plus les gouttelettes du produit actif sont petites, meilleure est sa stabilité. On peut donc diminuer la dose de produits stabilisants tout en offrant une baisse du coût et une plus grande innocuité de la formulation.

Depuis combien de temps travaillez-vous dans cette société ?

On m'a embauché en CDI le 1^{er} octobre 2005, mais j'y avais déjà effectué mon apprentissage l'année précédente, lors de ma licence professionnelle spécialisée en formulation.

Qu'y faisiez-vous ?

Je travaillais déjà sur plusieurs projets, dont celui-ci. J'ai notamment appris à faire marcher Emulsar afin de mettre au point des procédés reproductibles.

Une réflexion sur les interactions moléculaires et les problèmes de stabilité

Quelles études avez-vous suivies ?

J'ai passé mon baccalauréat en 2001 à Angers, puis j'ai obtenu un DUT de chimie au Mans. Avec la réforme du LMD, je n'ai pas souhaité arrêter mes études à bac + 2. De toute façon, je voulais compléter ma formation théorique. J'ai donc



« En formulation, je dois associer des matières théoriquement incompatibles. Comme l'huile et le vinaigre pour une vinaigrette ! » ©Photo : S. Roudier.

passé et obtenu une licence de chimie générale au Mans. Et là, problème : c'était justement trop abstrait ! Ce que j'aime, c'est avant tout la paillasse. Cette année m'a offert un temps de réflexion et je me suis orientée vers la licence professionnelle spécialisée en formulation de Cergy-Pontoise avec l'AFI 24⁽¹⁾.

Pourquoi avoir fait le choix de la formulation ?

J'ai fait sa découverte lors de mon stage de DUT. J'y travaillais sur les vernis pour les peintures. Avant cette première expérience, la formulation, ça ne me parlait pas du tout. Encore aujourd'hui, quand j'explique ce que je fais, les gens me regardent avec des yeux ronds ! Il s'agit de recherche, pas d'application toute bête. J'aime

ce réel travail de réflexion sur les interactions entre les molécules ou les problèmes de stabilité. Quand on veut rester dans la R & D, c'est vraiment l'idéal.

Comment s'est organisée cette licence professionnelle ?

Nous étions neuf en formation, avec en alternance trois semaines de cours et six en entreprise. Ce système est le meilleur selon moi, car il permet aux étudiants de disposer à la fois de suffisamment de temps pour travailler la théorie et l'appliquer lors du stage, et de passer assez de temps en entreprise pour pouvoir travailler à fond sur un sujet.

« Je me suis toujours vue travailler dans un laboratoire avec une blouse blanche et des tubes à essais ! »

Pourquoi ne pas avoir continué après votre licence professionnelle sur un master pro ?

Je ne souhaitais pas faire de longues études. De plus, qui dit diplôme plus avancé, dit groupe à diriger. Cela laisse moins de place à la manipulation, on passe davantage de temps à donner des indications et en administratif. Dans ces cas là, c'est dur d'être à la paillasse pour formuler.

Quand s'est révélé votre goût pour la chimie ?

Lors de Olympiades de chimie 2001, consacrées aux insecticides. A cette occasion, nous avons pu visiter des

entreprises. Jusque là, j'étais davantage versée dans la biologie : je me suis toujours vue travailler dans un laboratoire avec une blouse blanche et des tubes à essais ! Ces visites m'ont fait comprendre ce que je désirais faire : la compréhension des mécanismes, les différentes interactions entre les molécules sont plus proches de la chimie. Ça a été le déclic !

Parlons embauche. Pensez-vous qu'une licence professionnelle offre davantage de débouchés qu'une licence générale ?

Sur les neuf personnes ayant suivi la formation l'année dernière, deux ont continué leurs études, deux (dont moi) ont été embauchées en CDI, et une en CDD. Dans l'ensemble, je trouve qu'une licence pro, surtout en apprentissage, donne plus de chance au démarrage, notamment grâce à l'expérience professionnelle. Bien sûr, certains groupes emploient des apprentis pour leurs faibles coûts, mais d'autres comme Emulsar partent du principe d'une pré-embauche et d'une formation solide d'un an qui ne sera pas à refaire lors de l'embauche définitive⁽²⁾.

Rigueur, organisation, autonomie et curiosité

Avez-vous bénéficié d'une aide pour trouver votre employeur ?

Oui, l'aide de l'AFI 24 a été décisive. J'étais déjà acceptée dans l'école, mais l'employeur était indispensable pour l'intégrer définitivement.

Selon vous, quelles qualités sont indispensables dans votre métier ?

On doit se montrer rigoureux et organisé. Quand on modifie une formule, on doit le faire au fur et à mesure, suivre une méthodologie pas à pas, pour ne pas se perdre. La curiosité est aussi un atout. Par exemple, j'ai un tic : quand j'ai un shampooing ou un cosmétique dans les mains, je retourne immédiatement le pot pour lire la composition. Pour ce métier, on doit avoir envie de savoir ce qu'il y a dans le flacon. Enfin, l'autonomie, tout simplement parce qu'un supérieur n'est pas toujours là pour nous expliquer quoi faire !

Quel déroulement de carrière souhaitez-vous pour l'avenir ?

Je ne me projette pas à trop long terme. Pour l'instant, j'aimerais faire un bout de chemin avec mon entreprise et grandir avec elle. En formulation, on ne s'ennuie jamais. Les émulsions sont très variables et on a la possibilité de voir les caractéristiques de différents produits dans de nombreux domaines.

Quels conseils donneriez-vous aux jeunes qui désireraient suivre votre exemple ?

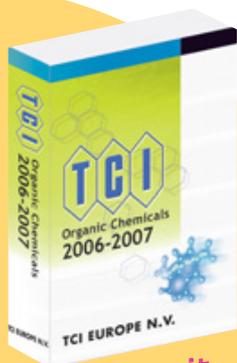
Déjà, faire une licence professionnelle en apprentissage. Et puis être persévérant dans leurs recherches d'entreprise. Après deux mois de candidature spontanée, c'est l'appui de l'école et une annonce nous y étant destinée qui m'a permis de trouver cette place. Le CFA (Centre de formation d'apprentis) joue un très grand rôle de médiateur entre les entreprises et les étudiants⁽¹⁾.

(1) Pour en savoir plus sur le CFA AFI 24, voir aussi l'article de R. Baccarrère et J.-P. Douillet, p. 31.

(2) L'implication d'Emulsar dans la formation de ses apprentis a d'ailleurs été mise en avant en mars dernier au Village de la Chimie, manifestation qui a pour vocation de faire découvrir aux jeunes les métiers de la chimie et les formations pour y accéder. En effet, Christophe Arnaud de la société Emulsar et Frédéric Vidal de l'Université de Cergy-Pontoise ont reçu le « IX^e Lavoisier de l'apprentissage » qui récompense la meilleure équipe « maître d'apprentissage/enseignant » de la profession. Ce sont eux qui ont encadré Sandrine Roudier lors de sa formation.

Pour tous nos clients en Europe!

Nous livrons tous nos produits directement de LA BELGIQUE.



gratuit

TCI Catalogue 2006 - 2007 en Euros

- ✓ 18 000 produits chimiques organiques
- ✓ 1 000 nouveaux produits
- ✓ encore plus de propriétés physiques
- ✓ encore plus de structures chimiques

... et **DES PRIX PLUS BAS** pour beaucoup d'articles!

Demandez aujourd'hui votre exemplaire!

Visitez-nous!

ChemSpec 2006 : D22
14 - 15 juin 2006, Genève



TCI EUROPE N.V.
00 800 46 73 86 67 • +32 (0)3 735 07 00
Fax +32 (0)3 735 07 01
sales@tcieurope.be • www.tcieurope.be
<Head Office>
TOKYO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.
www.tokyochem.co.jp



Émérance Marcoux
est journaliste scientifique à *L'Actualité Chimique**.

* 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris.
Tél. : 01 40 46 71 64. Fax : 01 40 46 71 61.
Courriel : marcoux@sfc.fr

Naissances de la protection chimique des cultures

Josette Fournier

Résumé	La crise prolongée que subit la protection chimique des cultures en Europe invite à faire le point sur ses évolutions historiques pour repérer les problèmes successivement rencontrés et les solutions proposées par nos prédécesseurs.
Mots-clés	Produits phytosanitaires, protection des cultures.
Abstract	Births of chemical crop protection Crop chemical protection is submitted to an extended crisis, it is the reason why this historical itinerary is attempted. Succeeding one another problems and scientific answers are investigated to inform the present state.
Keywords	Agrochemicals, crop protection.

La protection chimique des cultures est en crise

On appelle couramment pesticides des substances utilisées contre les végétaux indésirables (herbicides), les insectes (insecticides), les acariens (acaricides), et contre les maladies des plantes (fongicides). Le nom exact est actuellement « produits phytopharmaceutiques ». Les produits utilisés à des fins d'hygiène domestique, vétérinaire ou en santé publique sont appelés biocides.

En 1991, la Communauté européenne décidait de réviser les dossiers de toutes les substances vendues comme pesticides, en deux vagues. Les États ne pourraient ensuite autoriser à la vente sur leur territoire, ou ne pas autoriser, que ces substances retenues sur la liste européenne. L'examen, par les autorités européennes, des dossiers de deux premières séries de substances actives, en vue de leur inscription sur l'Annexe I de la directive 91/414/CEE, devait s'achever avec l'année 2005. Deux autres listes devaient être examinées d'ici le 31 décembre 2008. De fait, en mai 2005, sur les 144 substances des deux premières séries, 69 restaient à l'étude. Le Comité permanent de la chaîne alimentaire et de la santé animale (CPCASA), qui inclut les activités de l'ancien Comité phytosanitaire permanent (CPP), s'est donc donné de nouveaux délais : au 31 décembre 2006 pour la première série, et au 30 septembre 2007 pour la seconde. Au bilan, en 1993, 909 molécules étaient autorisées en Europe ; aujourd'hui, 122 substances sont inscrites à l'annexe I, 66 sont nouvelles et 56 anciennes [1]. Beaucoup de substances sont abandonnées, non pas parce qu'elles ont été refusées, mais parce qu'elles ne sont pas soutenues par les fabricants. Ainsi, la quatrième série, initialement prévue de 267 substances, se trouve déjà réduite à 91.

En 2003, le marché phytosanitaire français a chuté de 12 %. Et il ne se passe pas une semaine sans que quelque journal ne vienne vilipender les pesticides. Ainsi, la journaliste Julia Lemarchand écrivait, à l'occasion de l'ouverture du salon de l'agriculture, dans un article intitulé

« Une agriculture si peu raisonnable » [2] : « *Un petit rappel s'impose : avec près de 100 000 tonnes de pesticides consommées en moyenne chaque année, la France se situe au deuxième rang mondial après les États-Unis. Loin devant l'Allemagne, l'Italie ou l'Espagne. Résultat : une contamination généralisée des eaux de surface et littorales, notamment en Bretagne, des résidus de pesticides dans les aliments, sans compter les effets sur la santé d'un million d'agriculteurs.* » On peut se demander si la protection chimique des cultures n'a pas eu d'autre objectif ni d'autre résultat.

La crise prolongée que subit la protection chimique des cultures en Europe est une raison très sérieuse pour faire le point sur ses évolutions historiques. On peut envisager les naissances de la protection chimique de plusieurs points de vue. En 1999, nous nous sommes intéressés dans ce journal essentiellement à l'histoire des industries phytosanitaires et des institutions [3]. On peut aussi repérer l'arrivée de grands produits, grands par leurs usages, leurs longévités ou leurs succès, grands par la nouveauté des concepts qu'ils ont véhiculés ou les prises de conscience qu'ils ont suscitées. C'est le choix que nous faisons dans ce nouvel article.

Nous appelons protection chimique l'usage de tout produit chimique, y compris ceux qu'utilise l'agriculture biologique.

Moyens de protection avant le milieu du XIX^e siècle

Les dommages subis par les êtres vivants, les cultures et les récoltes, du fait des vers, insectes et rongeurs, des « mauvaises herbes » et des champignons, sont connus depuis des temps immémoriaux. Ainsi, on trouve dans la Bible le rappel des maux récurrents de l'ancienne Égypte. Théophraste, philosophe et naturaliste grec (374-287 av. J.-C.), disciple d'Aristote, décrit plusieurs maladies dans son *Histoire des plantes* et ses *Causes des plantes*, qui ont pu être identifiées à des rouilles [4].

Cependant, rares sont les indications de traitements chimiques susceptibles de prévenir ou d'éliminer ces malheurs. Homère (1 000 ans av. J.-C.) mentionne le soufre utilisé en fumigations contre la gale. Au premier siècle, Plinius l'ancien (23-79) indique l'usage de l'arsenic contre les insectes dans son *Histoire naturelle*. Des voyageurs ont signalé l'emploi de petites doses de sels arsenicaux en Chine au même usage au XVI^e siècle. Guillaume Homberg (1652-1715), chimiste hollandais auquel on doit d'avoir fait connaître le procédé de préparation du phosphore de Kunkel à partir de l'urine, en charge du laboratoire de l'Académie des sciences à compter de 1691, a proposé en 1705 le chlorure mercurique ou sublimé pour protéger les bois contre les champignons.

Isaac-Benedict Prévost (1755-1819), naturaliste suisse fixé à Montauban, publiait en 1807 un mémoire intitulé *Sur la cause immédiate de la carie ou du charbon des blés* ; il y préconisait le sulfate de cuivre pour réduire le développement des spores.

En 1827, Oscar Leclerc-Thouin, professeur au CNAM et secrétaire perpétuel de la Société centrale d'agriculture, a publié le cours que son oncle, André Thouin (1747-1824), lui-même académicien, jardinier et professeur, donnait à partir de 1800 au Jardin du Roi, devenu Muséum d'Histoire naturelle en 1793. Ce cours, intitulé *Cours de culture et de naturalisation des végétaux*, remplit trois volumes avec un atlas de 65 planches [5]. André Thouin était devenu le centre d'une correspondance qui s'étendait à toutes les parties du monde, il recevait et diffusait des productions végétales entre ses correspondants.

Contre les adventices, il n'a d'autre solution à proposer que le sarclage et le binage. « *Biner, écrit-il, c'est diviser, émietter ou ameublir la surface de la terre pour détruire les mauvaises herbes qui croissent à sa superficie [...].* » Le binage de la vigne s'impose car, non seulement les mauvaises herbes « *s'emparent de l'humus de la terre, mais encore [elles] absorbent une grande quantité de fluides aériens (air et lumière), qui ne sont pas moins utiles à la végétation de la vigne. [...]* Le sarclage a pour but d'empêcher les mauvaises herbes ou les plantes adventices de nuire aux cultures, en les arrachant. [...] On effectue les sarclages à la main, avec l'échardonnoir, et avec la pince à chardons ». Il précise : « *Le sarclage à la main se fait le plus ordinairement par des vieillards, des femmes et des enfants, parce qu'il n'est pas pénible, qu'il n'exige que des yeux qui sachent distinguer les mauvaises herbes des bonnes, et qu'il est ainsi moins dispendieux. Les personnes qui l'exécutent, afin de travailler plus commodément, se traînent à genoux sur les planches ou carrés à sarcler, avec un panier propre à recevoir les sarclures. [...] Il est essentiel, surtout, que les sarclages précèdent la maturité des semences des végétaux qu'on veut détruire, parce que, si on les laisse grener, on multiplie presque sans fin sur le sol des végétations spontanées, dont on ne peut se délivrer plus tard que par un travail assidu pendant un grand nombre d'années. Les sarclures des champs et des jardins se ramassent pour servir de nourriture aux bestiaux qu'on entretient dans les étables : il arrive assez souvent qu'elles servent de salaire aux sarcleurs.* »

Contre la cloque du pêcher « *et qui est le résultat fâcheux des pluies froides qui surviennent parfois inattenduement au printemps* », Thouin propose l'effeuillage. « *Une telle opération, nous dit-il, a plutôt pour but l'agrément que l'utilité ; les feuilles cloquées tomberaient d'elles-mêmes, mais elles fatigueraient longtemps la vue*



Traitement insecticide des rives d'un étang. ©INRA/WEBER Jean.

d'un cultivateur soigneux. » La cloque est due à un champignon (*Taphrina deformans*).

On dispose quand même de quelques médicaments et poisons. Pour les grandes plaies des arbres, on les couvre d'un emplâtre composé comme suit : « *1°. Glaise forte et jaune. 2°. Fumier de vache, ou crottin de cheval et foin haché menu. 3°. Un peu de sel marin, pour maintenir l'humidité du mélange.* »

Pour servir « *au rétablissement d'arbres malades de la jaunisse* », on emploie des bouillons de fumier de mouton. Comme poisons, il y a les huiles et le jus de tabac ou de noyer. « *Les huiles les plus communes sont employées, en jardinage, pour faire périr les taupes-grillons ou courtilières, qui sont le fléau des couches, et qui nuisent beaucoup, en général, aux cultures des terres légères. Ces animaux, en creusant à un ou deux pouces sous terre de longues galeries horizontales, qui communiquent avec le trou vertical et profond qui leur sert de gîte, coupent ou déplacent les racines et font périr les plantes délicates.* » Il faut repérer ce trou vertical en introduisant le doigt dans l'une des galeries, puis le remplir d'eau recouverte de quelques gouttes d'huile. « *La courtilière, forcée de fuir, traverse nécessairement cette eau et l'huile qui la recouvre ; ses trachées sont obstruées, rarement elle fait plus de quelques pas sans mourir.* »

Le tabac fut introduit en Europe par Jean Nicot, vers 1560 [6]. Originaire de Nîmes, ambassadeur à Lisbonne de 1559 à 1561, il apporta à la Cour de France sous la régence de Catherine de Médicis l'usage de plants de tabac cultivés par ses soins au Portugal. Jean Nicot († 1600) était poète, ami de Ronsard et du Bellay ; il édita le premier dictionnaire de la langue française paru en 1606. Un siècle plus tard, vers 1690, Jean de La Quintinie (1626-1688), arrosait de jus de tabac des poiriers attaqués par le « tigre » (*Tyngis piri*). Avocat et précepteur de métier, agronome de cœur, il devint en 1673 l'intendant des jardins fruitiers du Roi Soleil. Après lui, l'usage du jus de tabac ne s'est pas perdu : en 1800, Thouin le préconise « *soit en décoction, soit en fumigation, pour faire périr les insectes qui s'attachent aux végétaux cultivés en espalier, dans les serres et sous des châssis. On lave les rameaux couverts de pucerons avec de l'eau dans laquelle on a fait bouillir, en grande quantité, des feuilles de tabac, ou bien on dirige vers ces rameaux la fumée provenant de la combustion lente de feuilles de la même plante. On emploie à cet usage une espèce de soufflet fort simple et très commode [...].* » Lorsque le tabac fait défaut, il recommande les décoctions de feuilles de noyer (*Juglans regia*) « *pour détruire les pucerons verts, qui font souvent*

mourir les feuilles des arbres fruitiers soumis à la taille, dans les jardins et les vergers ; pour cela on se sert de la seringue à écumoire [...]. » « *On peut encore, dit-il, remplacer les feuilles de tabac par les feuilles d'aristoloche, dont l'extrême amertume est un poison pour les insectes, et notamment pour ceux qui salissent les pêchers en espaliers* », ou « *par des feuilles de chanvre, dont l'odeur forte a encore, dit-on, l'avantage de préserver les tas de blé des charançons.* » La nicotine a été isolée en 1828 (Posselt et Reimann), sa structure élucidée en 1893 par Pinner, et sa synthèse réalisée par Pictet et Rotschy en 1904.

Le 26 Ventôse An IV (16 mars 1796), la lutte contre les insectes ravageurs fait l'objet d'une première loi qui préconise l'échenillage obligatoire des vergers, mais elle ne fut pas bien respectée semble-t-il. En 1813, les criquets envahissent le Midi et leur collecte est aussi rendue obligatoire. Sous la Monarchie de Juillet, un préfet de la Sarthe, Romeur, impose le ramassage des hannetons : 150 kg d'insectes sont détruits. En 1889, le syndicat agricole de Meaux enregistre 143 156 kg d'adultes. La méthode subsiste encore après la Seconde Guerre mondiale : dans leur *Manuel de phytopharmacie* de 1949, Émile Perrot et ses co-auteurs écrivent : « *On lutte contre les hannetons par la pratique du hannetonnage qui consiste à secouer, le soir ou le matin, au lever du jour, les arbres envahis et recueillir les insectes qui se laissent tomber sur des toiles placées au pied, ou les ramasser à la main en employant des enfants. [...] De même, on opère le ramassage des « vers blancs » aux labours d'automne derrière la charrue* ».

Au début du XIX^e siècle, Christophe Mathieu de Dombasles (1777-1843) [7], précurseur de l'enseignement supérieur agricole français et fondateur de l'École et des Annales de Roville, manifeste un grand scepticisme envers les moyens phytosanitaires en usage à son époque : « *La puce de terre (altise) est un ennemi redoutable pour le colza au moment où il lève, ainsi que pour les navets, rutabagas, choux, etc. : de tous les moyens qui ont été indiqués jusqu'ici pour arrêter les ravages de cet insecte, et que j'ai expérimentés presque tous, je n'en connais aucun auquel on puisse avoir confiance.* »

Des expériences de 1820, rapportées par le chimiste d'Arcet à la Société royale et centrale d'agriculture en 1841 [8], montrent que les charançons résistent « *à l'action desséchante du chlorure de calcium* », au gaz carbonique et aux vapeurs de mercure, mais qu'ils sont tués par l'acide sulfureux. Le 14 décembre 1842, Tamburin confirme l'efficacité de l'hydrogène arsénié, de l'hydrogène sulfuré et du gaz sulfureux sur le thrips de l'olivier, « *mais dont l'emploi est trop dangereux pour pouvoir être confié à des mains inhabiles ou peu sûres.* »

Le 5 juillet 1837, la Société cherche « *une plante qui, étant semée entre les ceps de vigne, aurait, par son odeur persistante, la propriété de faire périr les pyrales ou de les éloigner.* » Mais le 8 novembre, un propriétaire breton écrit que « *la préparation du blé par le sulfate de soude a préservé de la carie les récoltes du plus grand nombre de cultivateurs qui ont employé ce procédé.* »

Recours à la chimie au XIX^e siècle

Le recours systématique à la chimie vers le milieu du XIX^e siècle est dû à son développement comme science avec des lois, des méthodes, un langage, et aux nombreux chimistes engagés dans la vie publique. Tous ne sont pas

des partisans inconditionnels des solutions chimiques. En 1848, le chimiste Chevreul (1786-1889), membre durant 57 ans de la Société centrale d'agriculture qu'il a présidée à partir de 1849 pendant 40 ans, entretenait la Société industrielle d'Angers « *Des rapports de quelques sciences avec l'agriculture* » [9] : « *[...] la marche à suivre, dit-il, pour s'affranchir de ces fléaux est de définir les espèces nuisibles, d'en étudier les mœurs et principalement les époques de l'accouplement, de la ponte et de l'éclosion des œufs ; car cette étude, convenablement approfondie, conduira presque toujours à la découverte d'un moyen, non de détruire l'insecte développé, mais d'en arrêter la propagation, ou plutôt de la diminuer beaucoup.* » Néanmoins, le recours à la chimie s'impose en France lorsque des fléaux d'une étendue et d'une rapidité jusque là inconnues frappent de grandes cultures : l'impuissance à arrêter la propagation du mildiou de la pomme de terre, comme la rapide victoire du soufre contre l'oïdium de la vigne, le phylloxéra, le mildiou de la vigne, etc. Ces fléaux suivent le développement des transports et des échanges ; on transporte et on importe ainsi des ravageurs sans le cortège des espèces limitantes qui en contrôlaient la multiplication dans leur espace d'origine.

Depuis 1828, l'alucite des grains sévit dans le centre de la France ; en 1838, la Société royale et centrale d'agriculture propose des prix « *Pour la découverte d'un moyen simple, peu dispendieux et à la portée des petits cultivateurs, de préserver le froment, soit en gerbes, soit en grains, de la teigne ou alucite des blés* » et « *Pour la découverte d'un moyen réunissant les mêmes conditions, à l'effet d'arrêter les ravages de l'insecte dans le grain déjà attaqué.* »

La maladie de la pomme de terre est apparue en France en 1847 ; elle coïncidait avec une mauvaise récolte de céréales. La crise d'approvisionnement qui en résulta n'aurait pas été sans effet sur l'avènement de la révolution de 1848. On connaît surtout ses conséquences en Irlande : 12 % de la population est victime de la famine et il faut ajouter l'émigration d'un million et demi d'Irlandais, principalement aux États-Unis. L'agent responsable de la maladie, le mildiou (*Phytophthora infestans*), ne fut identifié que dix ans plus tard par M. J. Berkeley en Angleterre et Anton de Bary en Allemagne. Les chimistes sont impuissants. Liebig, chimiste allemand soucieux de se faire une réputation en matière agricole [10], croit devoir donner cette explication : il « *attribue la source de la maladie des pommes de terre à ce que l'albumine qui s'y trouve dans l'état sain se changerait, dans l'état malade, en caséine, principe qui, par la mobilité de ses éléments, est éminemment fermentescible.* » Ce jargon n'a, évidemment, rien changé au cours de la maladie.

Vers 1850, se développent les usages insecticides de la roténone et du pyrèthre. Les lianes légumineuses dans lesquelles on trouve la roténone, fournissent des poisons pour la pêche dans leurs pays d'origine. Les racines et une partie des tiges sont utilisées sous forme de poudre. Le pyrèthre est constitué par les capitules desséchés d'une composée : *Chrysanthemum cinerariaefolium*. Au XIX^e siècle, le pyrèthre provenait des Balkans et au début du XX^e, le Japon avait supplanté l'Europe pour cette production ; aujourd'hui, il vient du Kenya et de la Tanzanie. Sous le nom de « *poudre à punaises* », ce produit était déjà utilisé depuis plusieurs siècles.

Le savon se montrait parfois efficace contre les pucerons. Le soufre mélangé à la chaux, éventuellement

additionné de tabac, était employé contre les insectes et les champignons.

Le soufre

Les succès du soufre [11] dans la lutte contre l'oïdium vont marquer véritablement la naissance d'un grand produit de la lutte chimique. Observé par le jardinier Tucker dans une serre anglaise en 1845, l'oïdium, appelé « maladie de la cendrée, ou de la crasse » gagnait la région parisienne vers 1850, et en 1854, il touchait l'ensemble de la France. En 1846, un jardinier de Leyton eut l'idée d'appliquer de la fleur de soufre sur les treilles mouillées. L'année suivante, le Révérend Docteur Berkeley, savant botaniste, annonçait avoir identifié l'agent de la maladie : un cryptogame qu'il appelait *Oïdium Tuckeri*.

En juin 1850, le chimiste Jean-Baptiste Dumas, ministre de l'agriculture, chargeait Duchartre, professeur à l'Institut agronomique de Versailles (qui a fonctionné du 3 octobre 1848 au 14 septembre 1852), d'une étude sur les vignes du Palais de Versailles. Son rapport est connu dans le *Moniteur Universel* du 9 septembre 1850 : il préconise de projeter de la fleur de soufre en suspension aqueuse sur les vignes malades à l'aide d'une seringue de jardinier, ou de laver les grappes à la main et de les saupoudrer de fleur de soufre avec un soufflet. C'est Henri Marès (1820-1901), ingénieur civil, vigneron au domaine de Launac à Fabrègues (Hérault), qui met au point la méthode de soufrage à sec et qui la vulgarise.

L'arsenic

L'arsenic fit aussi une longue carrière. On utilisait « l'arsenic blanc » (« anhydride arsénieux » ou oxyde d'arsenic III, As_2O_3) pour préparer des pâtes de mort-aux-rats avec le phosphore, le phosphore de zinc et la noix vomique qui contient de la strychnine.

En 1840, devant la Cour d'assises de Tulle, eut lieu un procès retentissant : celui de Marie Capelle, épouse Lafarge, accusée d'avoir empoisonné son mari à l'arsenic [12]. Ce procès a mobilisé l'opinion ; il avait été précédé de celui des époux Mercier pour un empoisonnement de même nature devant la Cour d'assises de Dijon. La justice de Tulle fit appel à l'expertise analytique des « chimistes de Paris » autour de Mathieu Orfila, le doyen considérable de la Faculté de médecine ; la contestation de Raspail, relativement à la précision, à la reproductibilité et à la sensibilité de la méthode de dosage utilisée par Orfila, vint alimenter le débat public.

En 1843, la Belgique connut à son tour une affaire d'empoisonnement [13] : Alfred Visart, comte de Bocarmé, fortement endetté, fut accusé d'avoir empoisonné son beau-frère, lourdement handicapé mais qui tardait à mourir, en lui faisant ingurgiter de force une grande quantité d'extrait alcoolique de feuilles de tabac. C'est Jean-Servais Stas (1813-1891), professeur de chimie à l'École royale militaire de Bruxelles, formé en partie à Paris à l'École de Dumas, qui fut commis expert par le juge d'instruction. Sa démonstration fut si parfaite qu'il fut à peine question de contre-expertise, et que Stas fut sollicité dans son pays pour éclairer d'autres affaires.

En France, l'affaire Lafarge avait sensibilisé les pouvoirs publics aux dangers de laisser circuler des substances toxiques. La loi du 19 juillet 1845 sur la vente des substances vénéneuses, suivie des ordonnances royales

des 29 octobre et 6 novembre 1846, vint réglementer, entre autres, la vente de l'arsenic et de la nicotine.

En 1867, le vert de Paris était utilisé avec succès contre la mouche du Colorado dans l'État du Mississipi. Auparavant, l'acéto-arsénite de cuivre ($(CH_3COO)_2Cu$, $3(AsO_2)_2Cu$, vert de Paris ou vert de Schweinfürth, appartenait à la palette du peintre.

Pour des raisons sécuritaires, la loi du 12 juillet 1916 et le décret du 14 septembre instituèrent un classement des substances vénéneuses en trois tableaux : les composés de l'arsenic et la nicotine furent portés au tableau A. L'anhydride arsénieux, soluble dans l'eau, était interdit en agriculture et tous les composés arsenicaux étaient interdits sur les cultures maraîchères et potagères. Seul était autorisé en France l'emploi en pulvérisations et badigeons sur vignes, arbres fruitiers, betteraves... des arséniates de plomb, alumine, fer, cuivre, calcium, magnésium, barium, insolubles dans l'eau. Sur les arbres fruitiers, l'usage était borné à cinq semaines au plus avant la floraison et 45 jours au moins avant la récolte, le dépôt d'arsenic sur les fruits ne devant pas dépasser 1 mg/kg. Ce sont les premiers délais avant récolte (DAR) et les premières limites de résidus (LMR).

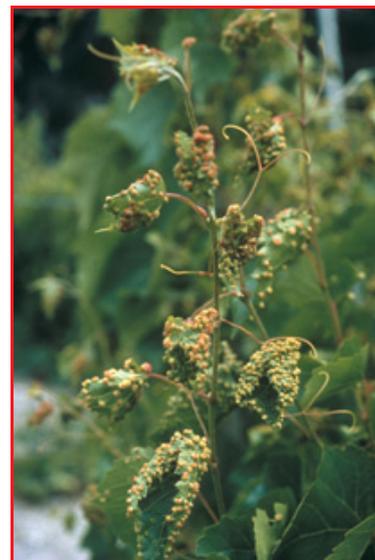
Le plus employé des composés de l'arsenic fut l'hydrogéoarséniate de plomb, ou « arséniate diplombique », contre le carpocapse. Un arrêté préfectoral du 24 décembre 1888 dans le département d'Alger l'imposait contre l'Eudémis de la vigne. Il y avait donc des produits officiels. En 1949, on lui préférait l'arséniate tricalcique, $(AsO_4)_2Ca_3$, utilisé surtout en pulvérisation et en poudrage contre le doryphore [14].

L'arsénite de sodium, soluble dans l'eau, utilisé en traitement d'hiver de la vigne comme fongicide et contre la pyrale et la cochenille, n'a disparu de l'Index phytosanitaire qu'en 2003.

La lutte contre le phylloxéra

Le phylloxéra fut la grande affaire de la seconde moitié du XIX^e siècle [15].

En 1845, le comte Odart, polytechnicien, grand propriétaire terrien tourangeau, publiait un ouvrage intitulé *Ampélographie ou Traité des cépages les plus estimés de tous les vignobles de quelque renom*. Il avait collectionné des plants de toute la France, mais aussi de Hongrie, d'Espagne, du Portugal et d'Italie. Son entreprise fut vantée à la Société royale et centrale d'agriculture et dans les congrès de vignerons. Il fit des émules et un viticulteur du Gard fit venir des plants américains. Ces vignes américaines étaient accou-



Galles phylloxériques sur feuille de vigne. ©INRA/HEVIN Marc.

tumées à la présence sur leurs racines d'un insecte : le phylloxéra. Elles l'introduisirent en France où il se propagea aux vignes françaises. Dès 1863, on vit à Pujault dans le Gard les feuilles jaunir et les raisins avorter, puis les ceps mourir.

En 1868, Jules-Émile Planchon (1823-1888), professeur de botanique à la Faculté des sciences et directeur de l'École supérieure de pharmacie de Montpellier, en déterminait l'agent [16]. La propagation ne fut pas rapide, mais toute l'Europe fut inexorablement atteinte. Les régions languedocienne et provençale furent les plus éprouvées, d'autant que le fléau succédait à la maladie des vers à soie et à la faillite de la culture de la garance concurrencée par la synthèse chimique de l'alizarine.

D'autres régions changèrent d'activité : quand on eut arraché les vignes en Charente qui produisaient le cognac, on ne put reconstituer que les meilleures ; les autres furent remplacées par des prairies artificielles. De la production de vin, la Charente passait à celle du beurre.

Dès 1871, le Ministère de l'Agriculture et du Commerce mit en place une Commission du phylloxéra, présidée par Jean-Baptiste Dumas (1800-1884), chimiste, ancien ministre, secrétaire perpétuel de l'Académie des sciences. Elle ouvrit un concours sur les moyens de combattre le phylloxéra, avec une prime de 20 000 francs-or, demeurée sans effet et portée en 1874 à 300 000 francs. La Commission reçut des milliers de propositions, souvent saugrenues, et la prime ne fut jamais attribuée.

Dès 1868, le docteur Seigle, au Thor (Vaucluse), réussit à sauvegarder ses vignes en les inondant à plusieurs reprises avec l'eau dérivée de la Durance [8] : l'insecte était asphyxié. Il fut imité par Louis Faucon (de Graveson) qui se fit l'ardent propagateur du procédé. Entre 1870 et 1900, 40 000 hectares de vignes furent submergés. Pour diverses raisons, dont l'indisponibilité de l'eau, la submersion ne put se généraliser. La chaux, l'eau bouillante, le pétrole, le goudron de houille, le sulfure de calcium furent successivement porteurs d'espoir.

Dès 1869, le baron Paul Thenard avait expérimenté le sulfure de carbone à Floirac. La mise au point de l'application est laborieuse et ce n'est qu'en 1873 qu'elle est opérationnelle : le liquide, huileux, incolore et dense, est diffusé dans le sol au moyen de pals jaugeurs, puis est distribué après 1880 par des charrues sulfureuses. En 1874, Dumas observe que le sulfocarbonate de potassium, sous l'effet de l'air et de l'eau, se transforme en carbonate de potassium fertilisant et sulfure de carbone insecticide. Des expériences sont engagées dans les vignes de la station viticole de Cognac et dans le domaine de Ludon du comte de la Vergne. Le procédé est alors rendu officiel.

En 1877, Rohart, ancien diplomate en Suède et fabricant d'engrais, fait approuver par la Société centrale d'agriculture des cubes de gélatine spécialement préparés. Enterrés autour des ceps, ils diffusent le sulfure de carbone. Le traitement qui est cher, délicat d'emploi et d'efficacité capricieuse, sera progressivement abandonné.

L'arrêté du 11 décembre 1878 qui autorise la circulation des plants américains est considéré comme le point de départ de la reconstitution du vignoble méridional : on remplace les cépages français par des vignes américaines, soit directement, soit comme « porte-greffes » ou par des hybrides. En 1888, la Commission supérieure du phylloxéra adopte officiellement cette solution.

La généralisation de l'invasion de phylloxéra donna l'idée de rechercher s'il était possible d'opposer une défense concertée à sa propagation. Un congrès phylloxérique international eut lieu à Lausanne en août 1877, puis une convention internationale regroupant la France, l'Allemagne, l'Autriche-Hongrie, le Portugal et la Suisse fut conclue à Berne le 17 septembre 1878 – l'Italie,

l'Espagne et la Roumanie ont adhéré ultérieurement. On adopta dans ces pays la législation française interdisant le transport des plants, sarments, échelas et terreaux hors des régions atteintes. Cette entente avait fait comprendre aux agricultures nationales qu'elles avaient intérêt à s'unir devant certains périls.

La bouillie bordelaise

Depuis 1878, une nouvelle calamité, le mildiou (*Peronospora viticola*), se développe [17] et en 1880, l'oïdium redevient menaçant. Victor Pulliat, à Chiroubles, constate que le sulfate de cuivre protège les ceps du mildiou en 1883.

C'est un vieux produit polyvalent : le 2 août 1837, la Société royale et centrale d'agriculture prenait connaissance d'une note du baron d'Hombres-Firmas qui, dans son domaine d'Alais, sulfatait avec succès ses grains avec 1 kg de vitriol bleu dissous dans un litre et demi d'eau pour 4 hl de grains, en traitement de semences, afin de les protéger des insectes. « *Le blé, dit-il, préparé la veille, est bon à semer le lendemain.* » Mais c'est une « substance vénéneuse », ce fait « *a réveillé dans l'assemblée des craintes* » qui déterminent « *sa préférence pour d'autres moyens de chaulage exempts de tout danger.* »

En 1884, le botaniste Alexis Millardet observe qu'en bordure de route, dans le Bordelais, les ceps arrosés de sulfate de cuivre pour dissuader les voleurs de raisins résistent au mildiou. Il multiplie les expériences en laboratoire et les essais de terrain avec son collègue chimiste Ulysse Gayon. En 1886, la « bouillie bordelaise » est prête : 8 kg de sulfate de cuivre, dissous dans 100 L d'eau et additionnés de 30 L de lait de chaux. En 1887, le ministre de l'Agriculture, Jules Deville, lui donne le statut de remède national officiel. La première bouillie bordelaise prête à l'emploi ne date, elle, que de 1962. Pour contrôler les apparitions de mildiou, on avait créé en 1898 la première Station d'avertissements agricoles à Cadillac-en-Gironde.

Le doryphore (*Chrysomela decemlineata*) ayant été signalé dès 1877 à Mulheim sur le Rhin, le gouvernement allemand fait brûler le sol avec 5 L/m² de benzène. Le 8 août 1877, M. Heuzé annonce à la Société centrale d'agriculture qu'il a fait des expériences sur des doryphores rapportés d'Allemagne. Loin de l'en féliciter, la plupart des membres de la Société insistent « *sur le danger que présentent des expériences de cette nature et sur la nécessité de détruire tous ces insectes dans le plus bref délai et avec les précautions nécessaires.* » En 1922, le doryphore réapparaissant dans le Bordelais, on traite en pulvérisations avec des bouillies arsenicales additionnées d'huiles et d'oléate d'ammonium, associées parfois à la bouillie bordelaise, et par poudrage avec la roténone.

La naissance des herbicides

La seconde moitié du XIX^e siècle connaît aussi des difficultés dues à la raréfaction de la main d'œuvre bon marché dans le désherbage.

En 1896, Louis Bonnet est régisseur d'un vignoble de Murigny dans la Marne qui appartient à Firmin Charbonneaux, maître de verrerie à Chanzy [18]. Bonnet est ancien élève de l'École nationale d'horticulture de Versailles et membre du Comice agricole de Reims. Le 12 décembre 1896, le président du Comice, Lhotelain, fait part d'une communication de Bonnet : « *Depuis quelques années,*

écrit-il, *j'avais remarqué l'effet des sels de cuivre sur ces plantes (ravenelles et moutardes). [...] j'avais remarqué aussi que des grains d'avoine développés ça et là n'étaient pas atteints par cette même solution [...]. Cette année, ayant un champ d'avoine complètement envahi par ces plantes, je désespérais d'en tirer un parti quelconque lorsqu'un matin, je me suis résolu à tenter de les détruire à l'aide de solutions cupriques.* » Comprenant l'intérêt de cette expérience, Lhotelain décide de publier le texte de Bonnet, et Arthur Brandin le fait connaître à la Société nationale d'agriculture. De nombreux agronomes répètent l'expérience, et les risques de phytotoxicité et les effets secondaires sur les « *infiniment petits de la terre arable* » sont évalués : le désherbage sélectif est né. Rabaté préférera l'acide sulfurique au sulfate de cuivre et le fera adopter sur les céréales après la Première Guerre mondiale. De 1840 à 1913, le rendement moyen de la production de froment pour la France n'a progressé que de 9,5 à 13,3 quintaux/ha (40 %).

Les produits organiques de synthèse

Au début des années 1920, les méthodes d'analyse ont progressé : plus sensibles, elles détectent souvent l'arsenic dans les fruits et légumes traités. On s'en émeut et on cherche activement des produits de substitution. 1930 marque les débuts des pesticides organiques de synthèse [19]. On allait disposer bientôt d'une multitude de produits efficaces contre des ravageurs qu'on ne faisait jusque-là que subir.

L'activité fongicide des diméthylthiocarbamates, utilisés déjà comme vulcaniseurs du caoutchouc, fut découverte en 1934, simultanément aux États-Unis par Tisdale et Williams, et en Grande-Bretagne par Martin. Le zirame et le ferbame furent les premiers fongicides foliaires fabriqués à l'échelle industrielle. La première mention des éthylène-bisdithiocarbamates est faite par Hester en 1943, année où paraît le zinébe ; le mancozèbe, le plus stable, est homologué en France en 1962.

Le DDT, l'HCH, le 2,4-D, le malathion, le paraquat et les triazines, le carbaryl, les benzimidazoles (systémiques, préventifs et curatifs), la deltaméthrine, les phéromones, les benzoylphénylurées, le foséthyl-aluminium, les IBS, les sulfonylurées et les strobilurines vont successivement enrichir la panoplie des molécules phytosanitaires, avec leurs lots d'espoirs et de désillusions.

Les insecticides organochlorés et organophosphorés

A l'automne 1939, Paul Muller découvre chez Geigy à Bâle les propriétés insecticides du DDT (dichlorodiphényltrichloroéthane). En 1948, il reçoit pour cette application le prix Nobel de médecine. La synthèse avait été réalisée par Zeidler à Strasbourg en 1874, 65 ans auparavant. Sous le nom de marque Néocide, en poudre dosée à 5 % de substance active, le produit est utilisé en Suisse dès 1942 dans les écoles et les camps de réfugiés contre les poux et les puces. Des essais en plein champ sont conduits par la Croix-Rouge dans les Balkans. Cette année-là, la Suisse a utilisé 150 t de DDT [20]. L'armée américaine en fait la synthèse aux États-Unis la même année.

L'entrée en guerre du Japon limite les importations de pyrèthre et de roténone, utilisés contre la malaria, ce qui crée le besoin urgent d'un produit de remplacement. C'est

la raison pour laquelle le gouvernement britannique s'intéresse à son tour au nouvel insecticide. Il est mis en fabrication à une échelle industrielle à Manchester (Geigy) en novembre 1943. Une production à grande échelle démarre aux États-Unis l'été 1944.

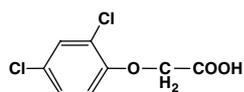
La persistance, le manque de sélectivité du produit et quelques cas de phytotoxicité, son absorption par voie dermique et son accumulation dans les graisses animales sont signalés dès 1944. Des formulations et des dosages différents sont recommandés en fonction des usages, hygiéniques ou agricoles. Le DDT est considéré comme une découverte majeure à l'instar du radar et de la pénicilline. On estime lui devoir le contrôle de la malaria (au moins temporaire) dans de nombreux pays, et celui de la peste transmise par la puce du rat en Inde. On lui doit d'avoir enrayer l'épidémie de typhus de Naples, en janvier 1944, qui immobilisait dans la botte italienne les troupes alliées débarquées en Sicile. Les chemises des soldats britanniques sont imprégnées de DDT et l'effet résiste au lavage. On a donc déjà inventé les textiles intelligents d'aujourd'hui. On dit que les opérations militaires décisives menées depuis les territoires africains pendant la Seconde Guerre mondiale n'auraient pas été tentées si l'on avait dû redouter les dangers d'épidémies. La production est maximale en 1964 avec 400 000 t.

Le DDT est polyvalent, efficace, persistant, très peu toxique pour l'Homme et les animaux à sang chaud ; il apportait une amélioration formidable relativement aux insecticides d'avant-guerre, à savoir la nicotine très toxique et limitée aux pucerons, la roténone et le pyrèthre d'une durée d'action limitée, et les arsenicaux n'agissant que par ingestion et redoutés pour leur forte toxicité envers l'Homme, le bétail et le gibier.

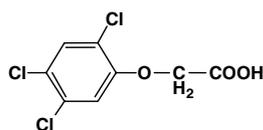
On a appliqué des quantités massives d'organochlorés : il s'agissait de produits organiques, donc en principe facilement et rapidement dégradés dans les sols en matières minérales, chlorures, carbonates, nitrates, phosphates. Avec le développement de l'instrumentation analytique dans les années 50, des techniques physico-chimiques de mesure de résidus dans les aliments et l'environnement sont devenues disponibles, plus rapides, plus sensibles et plus économiques que les anciennes méthodes chimiques. On a obtenu des informations sur la fréquence et la distribution géographique des résidus. Alors qu'on avait cru que le sol possédait une capacité presque infinie de minéralisation, les teneurs d'organochlorés montraient que le processus pouvait être très lent, et que les produits étaient transportés loin de leur site d'application et diffusaient largement dans l'environnement. On retrouvait des résidus dans la faune sauvage et dans la graisse des phoques de l'Arctique.

En 1962, la journaliste Rachel Carson publiait aux États-Unis un petit livre explosif, *Silent Spring* [21], « le printemps silencieux », dans lequel elle révélait la présence de DDT dans le lait maternel de New York. C'est un produit très liposoluble qui s'accumule dans les organes adipeux, rein, tissu nerveux, foie ; c'est aussi un produit stable et rémanent, qui se concentre au long des chaînes alimentaires. Le DDT est interdit depuis 1972 dans de nombreux pays bien que l'OMS ait continué de le recommander dans la lutte contre l'anophèle. De fait, en 1972, il avait cessé d'être protégé par un brevet d'invention. Facile à synthétiser en une seule étape par condensation du chlorobenzène sur le trichloroéthane, peu lucratif, il n'a mobilisé personne pour sa défense ; les firmes ayant intérêt

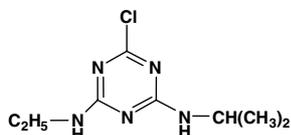
Formules de différents pesticides



2,4-D



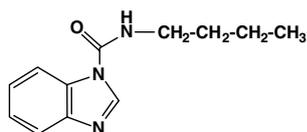
2,4,5-T



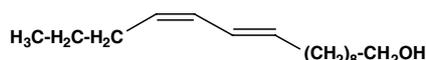
atrazine



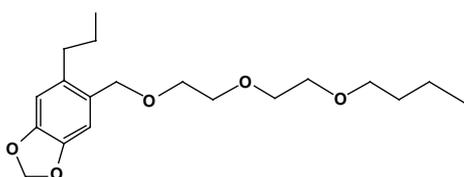
azoxystrobine



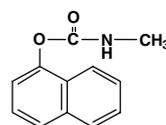
benomyl



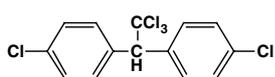
bombykol



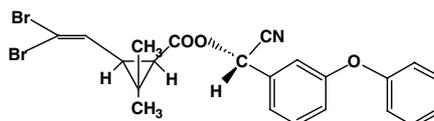
butoxyde de pipéronyle



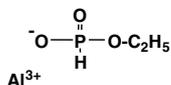
carbaryl



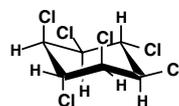
DDT



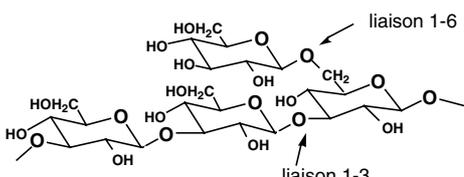
deltaméthrine



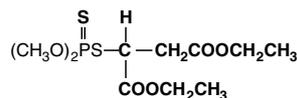
foséthyl-Al



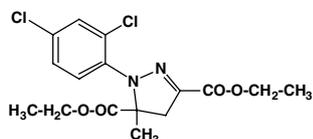
HCH gamma (lindane)



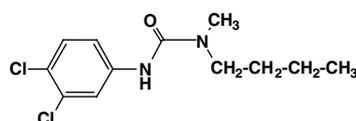
laminarine



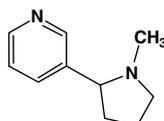
malathion



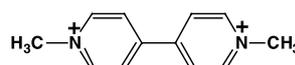
méfenpyr-diéthyl



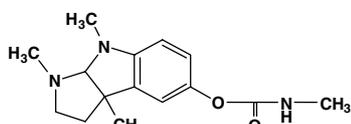
néburon



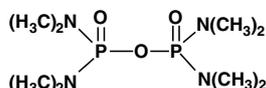
nicotine



paraquat



physostigmine



schradan

au contraire à sa suppression qui libérait le marché pour des produits de meilleur rapport et plus performants.

L'hexachlorocyclohexane (HCH) est aussi un vieux produit qui figure dans tous les manuels de chimie, après sa synthèse par Michaël Faraday, en 1825, par addition photochimique du dichlore sur le benzène. Il possède neuf stéréoisomères dont quatre sont isolés en 1912 par Van der Linden. Dupire et Raucourt publient une étude sur ses propriétés insecticides en 1943 [22]. L'isomère gamma est le plus actif, mais il n'y en a que 15 % environ dans le produit technique. On s'est efforcé de l'extraire du mélange à l'aide de solvants ; c'est cher, et c'est la raison qui a favorisé le développement préférentiel du DDT. L'isomère bêta, de 5 à 14 %, a une toxicité chronique élevée et cumulative qui justifiera l'interdiction d'emploi du produit technique. L'isomère gamma, baptisé lindane en hommage à Linden, a eu une longue carrière en France.

Après la Seconde Guerre mondiale, l'industrie chimique a progressé très rapidement. On a soumis systématiquement de nombreux produits existants à des essais d'activité, et on a découvert un grand nombre de produits actifs qui pouvaient être développés sans que le marché soit saturé.

On croyait que les progrès technologiques pouvaient remédier à la rémanence excessive du DDT : il suffirait de construire des molécules moins persistantes, détruites par l'eau ou tout au moins plus solubles dans l'eau, et pouvant être éliminées par les animaux dans l'urine. On crut tenir la solution avec les organophosphorés : ces produits, avec une structure analogue à celle des esters, sont hydrolysables. Bien que leur toxicité aiguë pour l'Homme soit le plus souvent supérieure à celle des organochlorés, ils ne s'accumulent ni dans les chaînes alimentaires, ni dans l'environnement. Les premiers organophosphorés apparus sur le marché sont directement issus des recherches de Schrader en Allemagne pendant la Seconde Guerre mondiale sur les gaz de combat neurotoxiques. Le parathion, considéré comme prise de guerre en 1946, a été retiré du marché le 30 avril 2003. Les propriétés insecticides du malathion sont reconnues en 1950 et l'OMS le recommande contre les poux. Schrader a préparé le schradan en 1941, reconnu pour le premier insecticide systémique (1949). En 1953, le diazinon apparaît chez Geigy comme une riposte à la découverte des premières résistances de mouches au DDT.

Les désherbants

Après la guerre, le désherbage sélectif est une autre avancée majeure, rendue nécessaire par le développement du machinisme.

En 1943, Templeman et Sexton, pour le groupe ICI en Grande-Bretagne, découvrent l'activité herbicide anticytobédones des dérivés du 2,4-D [23]. On tenait enfin des herbicides utilisables pour désherber les céréales, qui sont systémiques, avec une action auxinique. Deux ans plus tard, Templeman et Sexton découvrent aussi les propriétés antimonocytobédones des N-phénylcarbamates dont le prophame, interdit à la vente depuis 1996, a été le premier représentant commercialisé [24].

Les auxines de désherbage sont homologuées en France en 1949. Elles viennent seconder les colorants nitrés pour le désherbage en post-levée. Ce nouvel usage des nitrophénols avait été introduit par Truffaut et Pastac en 1935. On peut considérer que ce sont les dérivés du 2,4-D

qui font pénétrer la protection chimique dans les grandes cultures. Dès lors que les appareils de pulvérisation sont disponibles pour ce type de traitement dans les exploitations, rien n'empêche de les utiliser pour d'autres épandages. En 1948, le rendement moyen du blé qui plafonnait à 15 quintaux/ha, va être multiplié par quatre entre 1960 et 1975.

Le 2,4-D et le 2,4,5-T ont été utilisés intensivement comme défoliants par les Américains pendant la Guerre du Vietnam. A cause de son mode de préparation d'alors, le 2,4,5-T, sous le nom d'agent orange, contenait 25 à 30 ppm d'une dioxine tératogène.

Les études sur la relation structure/activité des nombreux représentants de cette famille vont conduire Hansch, en 1964-1966, à l'énoncé de ses célèbres corrélations, qui seront appliquées avec d'incontestables succès dans la recherche pharmaceutique et agropharmaceutique [25].

A partir de 1946, les apiculteurs vont se plaindre des traitements insecticides dont les effets deviennent perceptibles à cause de l'extension des surfaces du colza : il sera interdit de traiter en période de floraison, et en 1956, le problème semble résolu avec l'arrivée du toxaphène et des polychlorocamphanes, réputés inoffensifs.

Après une publication de Thomson *et al.* en 1946, qui appelait à comparer les propriétés biologiques de 82 urées substituées à celles du 2,4-D, Bucha et Todd, pour Dupont de Nemours en 1951, décrivent les propriétés herbicides du monuron. Prévus d'abord comme désherbants industriels, le fénuuron, le monuron, le diuron et le nébuuron trouvèrent rapidement des usages agricoles. Le brevet sur l'aminotriazole date lui de 1954.

En 1952, la recherche de Geigy découvre les propriétés herbicides des s-triazines. Leurs sélectivités sont rapportées en 1955. Les urées et les triazines sont de puissants inhibiteurs de la photosynthèse. La disponibilité de l'atrazine, désherbant sélectif du maïs, a provoqué la recherche de variétés résistantes au froid et l'extension jusqu'au nord de la Loire des cultures de maïs jusque-là limitées au midi. A cause de leurs faibles solubilités dans l'eau (33 et 5 mg/L, à 20 °C, respectivement pour l'atrazine et la simazine), on était convaincu qu'elles ne pénétraient pas dans les sols au-delà de 5 cm ; on en avait confirmation, semblait-il, par leur peu d'effet sur les espèces végétales profondément enracinées. On ne pouvait prévoir qu'après une utilisation trentenaire, elles envahiraient les eaux souterraines. L'atrazine est interdite à la vente depuis l'automne 2002.

En 1958, ICI introduit le diquat et le paraquat [24]. On cherchait plutôt des substances sélectives par voie foliaire ou persistantes par voie racinaire. Les dipyridyliums ne sont ni l'un ni l'autre. Les spécialités à base de paraquat sont extrêmement toxiques par ingestion, l'absorption étant presque toujours mortelle. Ce produit provoque à chaque inspiration la formation de peroxyde d'hydrogène au niveau du tissu pulmonaire et la mort survient souvent après plusieurs semaines de souffrances. Les fabricants ont apporté de grandes améliorations à sa présentation pour prévenir les accidents : couleur vert foncé, odeur désagréable, viscosité limitant les éclaboussures et les transvasements, bidon ergonomique. En 2001, le paraquat était homologué dans plus de 120 pays pour plus d'une centaine de cultures. Bien que très soluble dans l'eau, sa constitution cationique entraîne une mobilité quasi nulle dans le sol, donc un risque improbable de pollution des eaux.

Les carbamates insecticides

Une troisième grande famille d'insecticides et némato-cides va prendre position [19, 26]. En 1957, l'Union Carbide commercialisait le premier N-méthylcarbamate d'aryle avec le carbaryl. Au XVII^e siècle, des commerçants européens d'esclaves avaient observé une curieuse coutume au Nigeria : lorsqu'un accusé était jugé coupable, on lui faisait absorber une macération de fèves de Calabar ; ou bien il avait la chance de régurgiter le breuvage et il était déclaré innocent, ou bien il mourrait dans d'horribles convulsions. Le principe actif fut isolé et identifié en 1864, sa structure chimique élucidée en 1925 et confirmée par synthèse en 1935. La physostigmine ou ésérine a joué un rôle important dans les études qui ont permis de comprendre le mécanisme de la transmission nerveuse chez les mammifères. En 1954, un universitaire, Robert Metcalf, synthétisait 49 analogues de la physostigmine qui devenait le modèle des insecticides de la famille des N-méthylcarbamates d'aryle. Dès 1959, on utilisait déjà 500 t de carbaryl. En 1980, aux États-Unis, 10 % du naphthalène servaient à la synthèse du carbaryl. Il n'est que modérément toxique pour les mammifères (DL50 pour le rat par ingestion de 850 mg/kg).

Mais les carbamates, comme d'autres pesticides, sont synthétisés à partir d'isocyanates, eux-mêmes produits à partir du phosgène (gaz de combat pendant la Première Guerre mondiale). On a commémoré en décembre 2004 le vingtième anniversaire de la plus grande catastrophe industrielle de tous les temps survenue le 3 décembre 1984 à Bhopal (Inde) dans une usine surdimensionnée qui fabriquait du carbaryl. L'isocyanate de méthyle qui bout à 45 °C sous la pression atmosphérique s'est répandu dans l'atmosphère : le produit doué d'une grande affinité pour l'eau avec laquelle il libère de la méthylamine a laissé plusieurs milliers de morts, d'asthmatiques et d'aveugles.

La résistance aux fongicides

En 1966 apparaissent les fongicides de la famille des benzimidazoles, comme le bénomyl, et de celle des pyrimidines, comme l'éthyrimol [19]. Ces produits étant systémiques, ils assurent donc une protection globale des plantes traitées et ont une action curative. Le bénomyl se combine à la tubuline des fuseaux chromatiques et inhibe la multiplication cellulaire du champignon. Malheureusement,



Dispositif d'essai sur jeunes plants de vigne pour étudier le mode d'action biologique de nouveaux fongicides antimildiou. ©INRA/BUGARET Yvon.

on s'aperçut très vite que les champignons trouvaient de nouvelles voies de biosynthèse ; la proportion d'individus résistants croît à chaque génération et les produits deviennent rapidement inefficaces. La résistance affecte les espèces qui se reproduisent rapidement, donc surtout les champignons et les insectes.

En 1970, la question des résidus prend de l'importance. Le premier décret fixant des LMR (« tolérances ») paraît le 12 février 1973 et son arrêté d'application le 5 juillet 1973.

Le brevet Monsanto sur les propriétés herbicides du glyphosate date de 1969 [27] ; il a été commercialisé en France en 1974. Il bloque la biosynthèse des aminoacides aromatiques et n'est pas absorbé par les racines. En 1985, présent dans 119 pays, il était le premier herbicide dont les ventes atteignaient le milliard de dollars.

De nouvelles exigences

A partir de 1972, il ne suffit pas qu'un produit soit actif pour intéresser le marché ; il doit apporter à la protection des cultures quelque chose de vraiment neuf relativement aux substances en usage.

La séparation des stéréoisomères

A partir de 1974 se développent les insecticides pyréthrinoïdes, construits sur le modèle des composés du pyrèthre [28]. La molécule leader est la deltaméthrine, fabriquée en France par Roussel-UCLAF sur son site de Neuville-sur-Saône. Ces insecticides sont actifs à faible dose (moins de 10 g/ha contre 850 g/ha pour le carbaryl) et sont sélectifs des insectes ; les doses qui provoquent des troubles chez le rat, en tant que modèle des mammifères, sont 3 000 fois plus fortes que celles qui provoquent la mort des criquets. La deltaméthrine est une molécule chirale qui a sept stéréoisomères. Les chimistes ont été capables d'isoler la molécule la plus active comme insecticide et de recycler les autres. On s'avise alors qu'il n'est plus admissible de commercialiser des mélanges stéréoisomériques dont les constituants inactifs comme insecticides peuvent avoir des effets nocifs contre d'autres espèces. En 1993 néanmoins, on constatait des épimérisations indésirables dans certaines formulations qui contenaient du méthanol. En 1997, 19 % des entrées du *Pesticide Manual* étaient des molécules chirales. Des méthodes mettant en œuvre des catalyseurs chimiques et biochimiques chiraux deviennent aujourd'hui disponibles et permettent d'obtenir des molécules énantio-pures [29]. Il n'est pas moins important de mesurer individuellement les résidus de stéréoisomères, compte tenu de leurs différences de toxicité et de persistance.

Stimuler les défenses naturelles

En 1977, Rhône-Poulenc commercialise le foséthyl-aluminium qui agit comme un éliciteur : sans action sur une culture saine ou de mildiou, il provoque la production par la plante attaquée de phytoalexines spécifiques antimildiou. C'est un nouveau concept agropharmaceutique, chargé d'espoir. Malheureusement, on n'a pas trouvé beaucoup d'autres stimulateurs de défense qui ne soient pas en même temps phytotoxiques pour la plante traitée. La laminarine a été présentée en 2002 comme un stimulateur de défenses naturelles du blé tendre.

Les IBS

Au début des années 80 sont apparus les fongicides de la famille des triazoles, systémiques et curatifs [30]. Ces produits inhibent une étape de la biosynthèse de l'ergostérol ; ils sont donc sélectifs des champignons et ne présentent qu'un risque réduit pour les autres espèces. Hélas, on a vu très vite s'installer des résistances, les champignons inventant des voies de biosynthèse qui contournent les étapes réactionnelles dont les enzymes sont inhibées par les triazoles. Pour la première fois, les ressources de la chimie théorique ont été utilisées pour prévoir à l'écran quelles molécules seront les plus actives et pour ne développer que celles-là. On rêve de sélectionner par les mêmes outils les molécules les moins rémanentes ou les moins volatiles afin de ne développer que celles qui satisfont aux exigences que l'on s'est imposées.

Les sulfonilurées

Bien que les propriétés herbicides des sulfonilurées aient été annoncées en 1966, ce n'est qu'en 1982 que les premières sont commercialisées par Dupont de Nemours (chlorsulfuron, sulfométuron-méthyl) [27, 31]. Ce sont des herbicides qui inhibent l'acétolactate synthase et qui sont actifs en traitement de céréales à très faibles doses (5 à 35 g/ha contre 1 500 g/ha pour le 2,4-D). En 1995, sur sept nouvelles molécules actives, cinq étaient des sulfonilurées.

Nouvelles cibles insecticides

Tous les insecticides que nous avons rencontrés perturbent la conduction ou la transmission nerveuse des insectes, et la nôtre. On a visé des fonctions plus spécifiques des insectes. En 1972, des chercheurs de Philips-Duphar aux Pays-Bas sortent le diflubenzuron, une benzoylphénylurée qui inhibe la chitine synthétase [32]. On ne parle pas d'insecticide mais de RCI, régulateur de croissance des insectes. Au moment de la mue, la larve dépourvue de chitine reste offerte à toutes sortes d'agressions ; elle n'atteint pas l'âge adulte, celui de la reproduction, de sorte que les populations d'insectes diminuent. C'est un produit de contact qui n'atteint pas les insectes piqueurs-suceurs. Mais les utilisateurs avaient l'habitude de voir les insectes indésirables tomber sous l'effet des insecticides ; ici, il faut attendre une génération pour enregistrer les effets : le produit n'a pas de succès. Les premières formulations étaient aussi trop rémanentes, et pour finir, les crustacés et coquillages qui fabriquent de la chitine pourraient avoir souffert d'effets secondaires non intentionnels.

Le développement de médiateurs chimiques est aussi très lent. Les phéromones sont des molécules émises par certains individus d'une espèce provoquant des comportements spécifiques chez d'autres individus de la même espèce qui les réceptionnent. Les plus connues sont les phéromones sexuelles émises par les femelles de lépidoptères pour attirer les mâles à l'époque de la reproduction. Le bombykol, phéromone sexuelle du Bombyx du mûrier, est la première à avoir été isolée par Butenandt en 1960 (6 ng à partir de 500 000 femelles de ver à soie). On a mis beaucoup d'espoir aussi dans les phéromones d'agrégation et les phéromones d'alarme que l'on utilise dans des pièges. Le comptage des individus capturés permet de prévoir le niveau d'infestation d'un verger par exemple, et d'adapter les traitements lorsqu'un

seuil jugé économiquement inacceptable est atteint. Des analogues d'hormones juvéniles, comme le méthoprène, interdisent le passage à l'état adulte reproducteur. Des anti-appétants paralysent les pièces buccales de l'insecte qui meurt de faim devant sa nourriture.

Le remplacement des IBS

A cause des résistances, la recherche est poussée à prévoir continuellement de nouvelles familles de fongicides. L'azoxystrobine, apparue en 1988, est commercialisée en France en 1997, mais on s'émeut déjà des résistances (septorioses, oïdium) à ces β -méthoxyacrylates, inhibiteurs de la respiration mitochondriale, conçus sur le modèle de la strobilurine A. On a décrit dans cette famille des produits mésostémiques qui ont une grande affinité pour la surface des feuilles et se fixent sur les cires cuticulaires.

Conclusions

Il paraît clair que de nombreuses questions rencontrées pendant un siècle de protection chimique des cultures ont été formulées dès le XIX^e siècle : toxicité pour l'opérateur et le consommateur, risque de phytotoxicité, risque de propagation des ravageurs lié aux transports, exactitude des méthodes d'analyse de résidus, respect des auxiliaires, surveillance phytosanitaire organisée, prévisions liées à la météorologie, discernement dans les décisions de traitement, nécessité d'une réglementation et d'accords internationaux, limitation des ravageurs plutôt que volonté d'éradication. Deux points ont cependant surpris la vigilance des pionniers : la résistance des ravageurs aux pesticides [33] et la pollution étendue des eaux.

Aujourd'hui, il existe une pression sociale et réglementaire croissante pour réduire les risques toxicologiques et environnementaux liés à l'usage de pesticides. On s'est efforcé d'identifier les enzymes et les récepteurs essentiels des espèces à contrôler ; on imagine par modélisation moléculaire des analogues du substrat ou d'un intermédiaire réactionnel et on mesure leurs effets sur des enzymes ou récepteurs isolés : on les appelle pesticides biorationnels [34]. C'est intellectuellement très satisfaisant, mais les résultats sont minces. Beaucoup d'excellents inhibiteurs *in vitro* se révèlent inactifs *in vivo*. Souvent le produit ne réussit pas à pénétrer dans les cellules, ou bien il est dégradé ou immobilisé avant d'atteindre sa cible. On peut choisir un site biochimique qui diffère de façon significative entre la plante cultivée et certaines adventices. En réalité, c'est un processus qui a joué en sens inverse : c'est en étudiant les mécanismes de tolérance à certains herbicides qu'ont été mises au jour des différences biochimiques et physiologiques entre plantes cultivées et mauvaises herbes.

Contrairement à ce que l'on faisait il y a un demi-siècle, on ne développe souvent qu'un petit nombre ou un seul produit bien positionné dans une nouvelle famille chimique active. C'est le cas de la métrafénone contre l'oïdium et le piétin-verse présentée au CIMA 2003 à Tours, ou celui du spiroméfisène et du spirodiclofène à Glasgow 2002.

On a recours à des produits naturels ou dérivés de produits naturels, au contrôle biologique, à la création par manipulations génétiques d'espèces végétales rendues résistantes aux ravageurs ou privées des substances utiles à l'agent pathogène (stérols, sucres, terpènes), ou encore

capables de synthétiser elles-mêmes leurs produits de défense (introduction des gènes de *Bacillus thuringiensis*). On cherche des éliciteurs. On enrichit les formulations de synergistes, comme le butoxyde de pipéronyle, qui ralentit la dégradation des pyréthrinoïdes par des oxydases de l'insecte, ce qui par suite prolonge leur durée d'action et permet d'avoir la même protection avec des doses réduites. On développe des phytoprotecteurs, comme le méfenpyrdiéthyl. Ces produits, au contraire, accélèrent la dégradation de certains herbicides par la plante cultivée ; on peut ainsi utiliser des désherbants non sélectifs en traitement foliaire, et seulement en cas de besoin, sur des plantes cultivées sensibles, alors que l'on était contraint jusque-là de traiter préventivement en présemis, en polluant souvent inutilement le sol.

De nombreux champignons ont été brevetés pour détruire les herbes ou les insectes indésirables, peu sont commercialisés : le *Paecilomyces fumosoroseus* est le premier insecticide biologique homologué en France, il parasite les aleurodes des concombres, tomates et cultures florales ; le *Coniothyrium minitans* est un champignon du sol, actif contre les sclerotinias. Ces recherches doivent être conduites par le secteur public car le profit qui résulterait du développement de ces produits n'est pas incitatif, spécialement s'ils sont susceptibles de se propager ensuite et de se maintenir tout seuls.

Le nombre de nouveaux produits présentés lors des congrès internationaux se compte sur les doigts d'une seule main, tandis que des maladies, comme le chancre coloré du platane ou la maladie de l'orme, restent incurables. Les nouvelles spécialités sont souvent de nouvelles formulations d'anciens produits. Cette recherche est devenue très performante puisque l'on peut, par des additifs bien choisis, diminuer les doses d'emploi et améliorer la sécurité. En 2002, la loi impose l'obtention d'une autorisation préalable pour les mélanges faits chez eux par les utilisateurs.

La pression législative n'a pas que des retombées heureuses : la loi exige de coûteuses études préalables à la mise en marché. Pour rentabiliser ces recherches, les firmes sont tentées de ne commercialiser que des produits à large spectre d'activité ou destinés à des cultures de rapport. Les agriculteurs, dont le profit a diminué, sont aussi tentés de préférer les anciens produits, moins chers mais souvent plus polluants et moins efficaces.

Néanmoins, de grands progrès ont été réalisés : dans la qualité des eaux, la protection des abeilles, dans le conseil et la sécurité des applicateurs, avec l'agrément des distributeurs et applicateurs professionnels imposé par la loi du 17 juin 1992, appliquée depuis 1995.

Cet article a fait l'objet d'une conférence plénière lors du 35^e congrès du Groupe Français des Pesticides à Marne-la-Vallée en 2005.

Références

[1] *Phytoma*, 2006, 591, p. 12 ; Index phytosanitaire, *Acta*, Paris, 2003, 2005 et 2006.

[2] Lemarchand J., *La Vie*, 2005, 3134, p. 32.
 [3] Fournier J., Les pesticides : poisons ou bénédiction, *Chimie et vie quotidienne*, *L'Act. Chim.*, nov. 1999, p. 34.
 [4] Cité par R. Cremlin : *Pesticides Preparation and Mode of Action*, John Wiley & Sons, 1978 et 1991.
 [5] Thouin A., *Cours de culture et de naturalisation des végétaux*, 3 vol., Mme Huzard, 1822.
 [6] Baudry J., *Jean Nicot*, La Manufacture, 1988.
 [7] Mathieu de Dombasles C., *Calendrier du bon cultivateur* (8^e éd.), 1846, p. 220.
 [8] *Bulletin des séances de la Société royale (impériale) et centrale d'agriculture*.
 [9] Chevreul E., Des rapports de quelques sciences avec l'agriculture, *Bull. Soc. Indust. Angers et Départ. Maine et Loire*, 1848, p. 163.
 [10] Jas N., *Les sciences agronomiques en France et en Allemagne 1840-1914*, Ed. Arch. Contemporaines, 2001.
 [11] Julien A., *L'industrie du soufre utilisé en viticulture depuis 1850*, chez l'auteur (ISBN 2-950 48 49-1-3), 1998 ; Marès H., Mémoire sur la maladie de la vigne, *Bull. Soc. Centrale d'Agr. du Départ. de l'Hérault*, 1856, p. 165.
 [12] *Procès de Madame Lafarge*, Pagnerie, 1840 ; *Un dernier mot pour Marie Lafarge suivi des lettres de MM. Raspail, Paillet, Lachaud et Marie Capelle*, A. Le Gallois (ed.), 1840.
 [13] Van Tiggelen B., *Chimie et chimistes de Belgique*, Labor Éducation, Bruxelles, 2004.
 [14] Perrot E., Fabre R., Lutz L., Raoul Y., Valette G., Cavier R., Desrue A., *Manuel de phytopharmacie*, 3 vol., Masson & Cie, 1949.
 [15] Garrier G., *Le Phylloxéra, une guerre de trente ans 1870-1900*, Albin Michel, 1989 ; Pouget R., *Histoire de la lutte contre le phylloxéra de la vigne en France*, INRA, 1990.
 [16] Lhoste A., Grison P., *La phytopharmacie française, chronique historique*, INRA, 1989 ; Boulaïne J., Legros J.-P., *D'Olivier de Serres à René Dumont, Portraits d'agronomes*, Tec & Doc, 1998.
 [17] *Bouillie bordelaise*, Comptes rendus du colloque commémoratif du Centenaire de la bouillie bordelaise, BCPC Pub., vol. 1 et 2, 1985 ; *La Vigne et le Vin*, J. Olivieri (coord.), La Manufacture (Lyon)-Cités des Sciences, 1988.
 [18] Bain C., Bernard J.-L., Fougeroux A., *Protection des cultures et travail des hommes*, Le Carrousel, 1995 ; Nourrir les hommes, hier et demain, Apports de la chimie, *L'Act. Chim.*, nov. 2002.
 [19] Fournier J., *Chimie des pesticides*, Cultures et Techniques, Nantes, ACCT, 1988 (et réf. citées) ; Fournier J., Pesticides et protection phytosanitaire, *Acta*, 2002, p. 421 ; Fournier J., Auberlet-Delle-Vedove A., Morin C., *ibid.*, p. 473.
 [20] Brooks G.T., *Chlorinated Insecticides*, vol. I et II, CRC Press, 1974.
 [21] Carson R., *Silent Spring*, Houghton-Mifflin Co, Boston, 1962.
 [22] Dupire A., Raucourt M., Un insecticide nouveau : l'hexachlorure de benzène, *C.R. Acad. Agric. Fr.*, 1943, 29, p. 470.
 [23] Kearney P.C., Kaufmann D.D., *Herbicides*, vol. 1, M. Dekker, 1975 ; Que Hee S.S., Sutherland R.G., *The phenoxyalkanoic herbicides*, vol. 1, CRC Press, 1981.
 [24] Kearney P.C., Kaufmann D.D., *Herbicides*, vol. 2, M. Dekker, 1976.
 [25] Hansch C., Fujita T., *Classical and three-dimensional QSAR in agrochemistry*, ACS Symposium 606, 1995.
 [26] Kuhr R.J., Dorough H., *Carbamate Insecticides*, CRC Press, 1976.
 [27] Kearney P.C., Kaufmann D.D., *Herbicides*, vol. 3, M. Dekker, 1988.
 [28] *Deltaméthrine, monographie*, Roussel UCLAF, 1982.
 [29] Poppe L., Novak L., *Selective Biocatalysis*, Wiley VCH, 1992.
 [30] *Sterol Biosynthesis Inhibitors*, D. Berg, M. Plempel (eds), Wiley VCH, 1988.
 [31] *Herbicides Inhibiting Branched-Chain Amino Acid Biosynthesis*, n° 10, W. Ebing, J. Steller (eds), Springer-Verlag, 1994.
 [32] Auberlet-Delle Vedove A., thèse de l'Université d'Angers, 94/95 n° 106, 1995.
 [33] Hedin P.A., Menn J.J., Hollingworth R.M., *Biotechnology for crop protection*, ACS Symposium 379, 1988.
 [34] Wilson M.F., *Optimising Pesticide Use*, J. Wiley & Sons, 2003.



Josette Fournier
est professeur hors classe des universités*.
* 21 parc Germalain, 49080 Bouchemaine.
Courriel : Josette.FOURNIER3@wanadoo.fr

Index des annonceurs

Agilent Technologies	p. 3	EDIF	p. 22
CEA-Marcoule	2 ^e de couv.	EDP Sciences	p. 6
			TCI Europe
			UdPPC
			p. 42
			4 ^e de couv.

Régie publicitaire : EDIF, Le Clemenceau, 102 avenue Georges Clemenceau, 94700 Maisons-Alfort
Tél. : 01 43 53 64 00 – Fax : 01 43 53 48 00 – édition@edif.fr – http://www.edif.fr

Comprendre les pollutions par les métaux

Hubert Bril et Jean-Claude Bollinger

Résumé	D'origine naturelle ou anthropique, normale ou accidentelle (Tchernobyl), les éléments métalliques (EM) sont présents partout dans notre environnement. Après une présentation de leur répartition et des raisons de leur mobilité dans les eaux, les sédiments et les sols, cet article montre les mécanismes régissant leur dispersion ou leur concentration. Puis sont examinés leurs transferts d'un milieu à un autre, avant d'évoquer diagnostic, réhabilitation et gestion à long terme des sites pollués.
Mots-clés	Environnement, métaux, mobilité, sites pollués.
Abstract	Understanding metals pollutions Either from natural or anthropic origin, be it normal or accidental (Tchernobyl), metallic elements are found everywhere in our environment. After a presentation of their repartition and mobility in water, sediments or soils, the mechanisms allowing their dispersion or their concentration are shown. Finally, transfers between environmental compartments are presented, before evoking the case of polluted sites: diagnostic, remediation and long-time management.
Keywords	Environment, metals, mobility, polluted sites.

Les vicissitudes liées à la fermeture, début 2003, du site de Métaeurop-Nord à Noyelles-Godault dans le Pas-de-Calais ont placé pour quelques semaines au premier plan de l'actualité les problèmes environnementaux liés à l'extraction et à la transformation de matières premières riches en éléments métalliques (EM) (minerais), puis à la gestion des déchets qui en résultent (voir encadré 1).

Dans ce domaine, rares sont les vraies catastrophes comme celle de Minamata au Japon qui, dans les années 1950, fit en peu de temps des milliers de victimes. En effet, les EM, ou plus largement ce que l'on appelle les « éléments métalliques en traces » (ETM), font rarement la une de l'actualité : ils n'explorent ni ne brûlent. Cependant, par le biais des dépendances trophiques, ils s'accumulent lentement dans les organismes végétaux, animaux et humains, où leurs effets néfastes ne se font sentir que

plusieurs années après le premier contact. Les victimes connaissent rarement l'origine de leurs maux : seules des études épidémiologiques précises attestent après coup de l'implication des EM dans telle maladie ou tel groupe de décès.

Pour mieux comprendre, nous ferons une revue des contextes naturels ou anthropiques au sein desquels les EM sont présents, nous étudierons leur répartition et les raisons de leur mobilité. Nous examinerons ensuite les mécanismes qui régissent la dispersion des EM dans l'environnement, du minerai à la chaîne alimentaire dont nous dépendons, avant de conclure sur les questions de réhabilitation.

Que sont les EM ?

A très faible concentration et en équilibre les uns avec les autres, certains EM (cobalt, nickel, cuivre ou zinc...) sont indispensables aux organismes vivants : ce sont les oligo-éléments ; le cobalt est un régulateur du système neurovégétatif tandis que le cuivre est un anti-infectieux et un anti-inflammatoire. D'autres EM sont toujours toxiques : même à faible concentration, le plomb ou le mercure provoquent des troubles neurologiques quelle que soit leur forme chimique. Par contre, seuls les composés organiques de l'étain ou les composés inorganiques de l'arsenic sont toxiques [2-4].

Extraits du sous-sol dans les mines ou les carrières, les EM interviennent dans de multiples activités industrielles, de la métallurgie à la fabrication de peintures, d'engrais, de piles, ou à la mise au point de composants électroniques. Le devenir des EM n'étant pas contrôlé à 100 %, leur utilisation comporte des risques qui sont fonction des quantités, de la mobilité potentielle de chaque élément dans des conditions données, et de la toxicité, directe (ingestion accidentelle, inhalation) ou indirecte par le biais de la chaîne alimentaire.

Encadré 1

Les métaux lourds

Quand on parle de contamination (de l'eau, des sols, de l'alimentation...), les publications scientifiques, la législation ou l'usage courant font souvent référence aux métaux « lourds » auxquels on attribue une (éco)toxicité élevée. En fait, cette vieille expression représentait essentiellement pour les chimistes des éléments métalliques (c'est-à-dire de transition), de numéro atomique élevé et de masse volumique supérieure à 5 g/cm³ [1].

Parmi ceux-ci, les plus fréquents dans l'environnement sont : Cd, Mn, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni et Zn ; on leur associe également Pb et As (qui est en fait un métalloïde). Pour la législation française (arrêté du 2 février 1998), il faut prendre en compte : Cd, Hg, Ni, As, Co, Pb, Sb, Cr, Cu, Mn, V, Sn, Se, Te, Zn et Tl.

La toxicité d'un élément dépend des formes chimiques sous lesquelles il se trouve et de sa biodisponibilité ; c'est donc plutôt la structure atomique de l'élément et ses possibilités de former des liaisons chimiques qui doivent être prises en compte.



Figure 1 - Terril de mine.

Le terril minier de Chéni en Haute-Vienne contient 600 000 t de déchets à 0,7 % d'arsenic provenant de l'exploitation entre 1920 et 1944 d'un filon qui a produit 7 t d'or. Abandonné depuis 1944, il n'a pas été recolonisé par la végétation pour des raisons à la fois géotechniques (instabilité) et de toxicité. Pour être moins spectaculaires, les résidus des anciennes mines parsèment encore aujourd'hui les régions françaises et relarguent progressivement leur contenu métallique. (Cliché H. Bril).

Dans tous les cas, les seuils de toxicité sont très bas : les concentrations maximales admissibles des EM dans l'eau potable ou les aliments sont de quelques microgrammes par litre ($\mu\text{g/L}$) ou par kilogramme ($\mu\text{g/kg}$ ou ppb) (Décret n° 2001-1220 du 21 décembre 2001).

Où sont les EM à la surface de la Terre ?

Qu'ils soient d'origine naturelle ou anthropique, les EM se présentent de manière concentrée (fortes teneurs sur des volumes restreints et une source bien identifiée) dans le cas de sources ponctuelles comme les gisements de métaux, les zones industrielles ou les villes, ou bien de manière diffuse (faibles teneurs sur de grands volumes) pour les anomalies géochimiques naturelles ou les pollutions d'origine agricole. Tous les éléments chimiques sont incorporés à des phases cristallisées ou amorphes, ou encore adsorbés sur des surfaces. Les EM sont souvent associés au soufre (exemple : la galène PbS pour le plomb), mais ils se présentent aussi sous forme de carbonates, de sulfates et dans des centaines d'autres minéraux. De manière générale, on parle de spéciation chimique pour rendre compte de la forme atomique (degré d'oxydation) ou moléculaire (complexant) sous laquelle se trouve un élément. Chaque phase solide se forme dans un milieu spécifique : les sulfures apparaissent en milieu réducteur et souvent en profondeur ; les sulfates ou les oxydes se forment dans des milieux oxydants, plus superficiels...

Les sources naturelles des EM

Les anomalies géochimiques

Les gisements de métaux (plomb, zinc, or, uranium...) sont des anomalies géochimiques économiquement rentables. Ils ont été formés naturellement par la circulation de fluides chauds dans des fractures de la croûte terrestre qui ont mis en solution une partie des EM rencontrés sur leur trajet, les ont concentrés puis déposés à des kilomètres de leur point de départ : dans un gisement de plomb à 3 % (30 000 ppm), cet élément est 1 700 fois plus concentré que dans la moyenne de la croûte terrestre. Cependant, lorsqu'ils ne sont pas exploités, les gisements de métaux sont isolés

de la surface de la Terre par la présence des terrains qui les recouvrent.

Les volcans

Chaque année, une soixantaine de volcans entrent en éruption. Ils émettent des quantités considérables d'EM : en Sicile, l'Etna rejette annuellement 1 100 t de zinc, 130 t de plomb et 40 t d'arsenic sous forme gazeuse [5]. Les EM se trouvent également dans les magmas qui donnent les roches volcaniques : avec des teneurs moyennes de 200 mg/kg (ou ppm) de nickel, une coulée de basalte de 10 km de long, 10 m de large et 10 m de haut contient 600 t de ce métal !

Les EM concentrés par les activités humaines

La fabrication et l'utilisation de nombreux produits manufacturés d'usage courant sont à l'origine de quantités impressionnantes de déchets solides et liquides (voir encadré 2).

Les mines

Les exploitations minières laissent des terrils de déchets appelés abusivement « stériles » qui contiennent des milliers de tonnes de métaux et de substances connexes [7]. Ainsi, l'arsenic est un déchet des gisements d'or et d'uranium : un minerai aurifère contient environ 1 kg d'arsenic pour 1 g d'or. Les travaux miniers laissent aussi des galeries souterraines et des carrières remplies de déchets miniers (figure 1). En utilisant des explosifs pour extraire le minerai et en le broyant pour faciliter la récupération des métaux, on augmente les possibilités de contact (voies de circulation des eaux,

Encadré 2

Le poids du passé

De nombreux composés chimiques, organiques et minéraux, ont été stockés dans les sols et les sédiments au cours des siècles, en raison des rejets des industries et des épandages à usage agricole. Malgré une sensibilisation croissante de l'opinion publique, la protection des sols ne fait pas encore l'objet d'une législation d'ensemble : la Commission européenne a attendu 2002 pour élaborer une stratégie [6], qui devrait aboutir à une Directive-Cadre sur la protection des sols.

Toutefois, cette pollution « historique » est importante et la capacité de stockage des sols n'est ni infinie ni constante : elle varie en fonction de nombreux facteurs (saturation du matériau, pH, potentiel d'oxydoréduction, salinité, teneur en matière organique...), qui peuvent favoriser la remobilisation de ces produits chimiques vers l'environnement aquatique, et donc compromettre la qualité des ressources en eau. C'est ce que l'on a désigné par « chemical time bombs ».

Encadré 3

Surface spécifique

La surface spécifique s'exprime en mètres carrés par gramme (m^2/g). On peut la définir comme une surface de contact potentielle (donc d'échanges potentiels) entre un solide et le liquide dans lequel il baignerait. Un cube de 1 cm de côté pesant 100 g, sans aucun trou ni fissure, a une surface de contact potentielle de 6 cm^2 (la somme de la surface de chacune de ses faces). Le même cube divisé en 1 000 sous-cubes de 1 mm de côté chacun, a une surface spécifique égale à 6 mm^2 multipliés par le nombre de sous-cubes, c'est-à-dire 60 cm^2 . Si les particules sont des cubes de 1 nm de côté, la surface spécifique sera de 60 000 000 cm^2 pour ce solide de 100 g. Dans ce dernier cas, les échanges potentiels entre ce solide finement divisé et un liquide seront 10 millions de fois plus importants que dans le premier cas.



Figure 2 - Oxydes de fer à l'arsenic en contexte minier.

Ces arbres baignent dans une eau colorée par des oxydes et hydroxydes de fer qui contiennent jusqu'à 5 % d'arsenic et qui sont à un pH de l'ordre de 4. Les eaux souterraines circulent le long des anciennes galeries de mines où elles altèrent les sulfures et d'autres minéraux qui s'y trouvent. Ce faisant, elles s'acidifient et se chargent en métaux (EM). Lorsqu'elles arrivent à la surface, le changement des conditions (par ex. : passage d'un milieu réducteur à un milieu oxydant, augmentation du pH ambiant) provoque le dépôt des substances qui étaient dissoutes dans les eaux souterraines. (Cliché J. Gautier).

surfaces spécifiques – voir encadré 3) entre des phases solides riches en soufre et en EM et les eaux. On crée des fissures dans des zones autrefois imperméables ou on les agrandit, favorisant un contact prolongé entre les eaux souterraines et des polluants potentiels.

Le résultat est connu : ce sont les « rejets miniers acides » qui affectent tous les sites, colorant en orange les eaux et les sédiments qui en sont issus (figure 2) ; l'oxydation des sulfures, telles la pyrite (FeS_2), l'arsénopyrite (FeAsS) ou la galène (PbS , 85 % de plomb), libère les métaux (figure 3) et acidifie l'eau, produisant de l'acide sulfurique concentré. Sur certains sites, les pH, qui atteignent - 2 (soit plus de 500 g de H_2SO_4 par kg d'eau), sont les plus bas connus à la

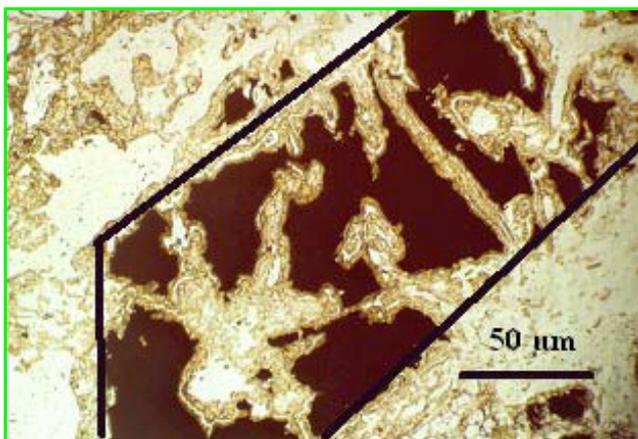


Figure 3 - Altération d'un sulfure.

Vue au microscope de l'altération d'une arsénopyrite FeAsS (en brun foncé massif sur la photographie) : on constate la corrosion du minéral primaire et le dépôt de produits secondaires d'oxydation très fins dans les trous ainsi formés. Ces produits secondaires étant moins riches en arsenic que le minéral primaire, cela signifie qu'une partie de l'arsenic a été exportée, enrichissant ainsi les eaux qui étaient au contact. Les traits noirs correspondent approximativement aux limites du minéral avant l'altération. (Cliché A. Courtin, thèse de l'Université de Limoges, 2001).

surface de la Terre [8]. Cette eau acide mobilise les métaux qu'elle dépose ensuite lorsque les conditions changent (confluents, estuaires). De son côté, le broyage du minerai crée des particules fines riches en métaux, exportées lors des pluies sous forme de matières en suspension.

L'industrie

Les industries de transformation sont à l'origine de nombreuses pollutions métalliques. Comme les terrils miniers, chaque crassier industriel contient des centaines de milliers de tonnes de déchets renfermant des EM à des teneurs de plusieurs pour cent (figure 4). Les fumées des centres industriels ou des centrales thermiques sont riches en métaux et en soufre : en 2002, 18 t d'arsenic ont été émises de cette manière en Franc ; dispersées par le vent, les microparticules solides des fumées se déposent sur les sols avoisinants jusqu'à plusieurs kilomètres de la cheminée émettrice.



Figure 4 - Haldes* industrielles.

Terril industriel dans la région de Katowice (Pologne). Ces terrils, situés en pleine zone urbanisée, contiennent en moyenne plus de 2 % de zinc, plomb, cadmium et quelques autres métaux qu'ils relarguent progressivement faute d'une réhabilitation adéquate. Cependant, cette remise en état est très problématique : comment traiter ces déchets qui ne sont pas assez riches pour être considérés comme un minerai et qui relarguent jour après jour les métaux qu'ils contiennent ? (Cliché J.-C. Bollinger).

* tas de déchets miniers ou industriels.

Le recyclage des ferrailles (qui sont en fait des alliages) nécessite une bonne gestion des métaux connexes. Les traitements anticorrosion (traitements de surface) sont des sources de métaux; leurs déchets sont des solutions acides, très polluantes.

Au cours des dernières années, les rejets d'EM d'origine industrielle ont diminué en France en raison de la mise en place d'équipements adaptés ou de l'arrêt des activités concernées. Les rejets atmosphériques de Métaleurop-Nord à Noyelles-Godault sont passés de 350 t de plomb par an en 1970 à 150 t en 1978, puis à 17 t en 2002. Les rejets dans l'eau ont également chuté : sur le même site, la mise en place d'une station d'épuration en 1988 avait permis de réduire les rejets de plomb de 150 t à 4,5 t, associées à 1,9 t de cadmium et 10 t de zinc (source : Ademe/MEDD).

Par ailleurs, il est bien connu que les activités nucléaires passées, militaires ou civiles (comme l'accident de Tchernobyl), ont été à l'origine de pollution par les EM, radioactifs ou non. Nous n'en traitons pas dans le présent article.

Les villes

Les déchets ménagers (400 kg par habitant et par an en France) sont mis en décharge (50 %), incinérés (40 %) ou

recyclés (métaux, verre, plastiques, papier/carton...). La sécurité sanitaire des décharges d'ordures ménagères qui ornaient il y a peu les entrées de nos villages a été améliorée depuis la loi de juillet 1992 sur la modernisation de la gestion des déchets. Le but, quelque peu théorique, est la disparition de toutes les décharges. Certaines ne sont pas encore aux normes ou sont insuffisamment réhabilitées : une couverture de terre occulte mais n'empêche pas le contact entre l'eau et les déchets, ni l'exportation durable d'EM par les lixiviats (concentrations moyennes indicatives des lixiviats en $\mu\text{g/L}$: Cd = 30, Cr = 500, Cu = 300, Pb = 300, Ni = 880, Zn = 2 000 [9]).

L'incinération, qui paraît intéressante, produit cependant des « résidus de fumées d'incinération » (REFIOM), représentant environ 4 % des déchets brûlés. Les 123 incinérateurs français produisent en outre 4 millions de tonnes annuelles de mâchefers d'incinération (MIOM), soit 25 % de la masse des déchets brûlés. Ces résidus sont des phases solides cristallisées, peu stables dans les conditions atmosphériques, qui concentrent les EM et d'autres substances indésirables. Ils doivent donc être stockés après solidification et stabilisation [10] dans des décharges très imperméabilisées (dites de classe I) ou inertés (enrobés ou vitrifiés) avant réutilisation.

Les transports

Jusqu'à la généralisation de l'essence sans plomb (en 1995), les transports terrestres étaient responsables de plus de 80 % des émissions de plomb. On leur doit encore le relargage à proximité des axes routiers, de zinc et de cadmium (présents dans les pneus), et de plomb (additif des disques de freins). Exportés lors du lessivage des revêtements routiers par la pluie, ces polluants gagnent à terme sols environnants, cours d'eau et océans. Il peut en résulter une surmortalité de la faune aquatique.

Selon une étude norvégienne [11], la circulation routière reste une grande pourvoyeuse de cuivre dans l'atmosphère : sur près de 20 t de cuivre émises en 2003, plus de la moitié provient des plaquettes de freins (55 %) ou de la combustion du carburant (26 %). Le reste est d'origine industrielle (13 %) ou lié aux caténaires des trains (5 %).

Les épandages de boues de stations d'épuration

La richesse en éléments fertilisants des boues produites par les stations d'épuration des eaux domestiques est un argument fort pour leur utilisation en agriculture : épandues lors des périodes au cours desquelles la végétation a des besoins importants en azote et en phosphore, elles constituent un engrais efficace et presque gratuit (figure 5).

Malheureusement, ces boues contiennent aussi des EM (en moyenne plus de 1 000 mg/kg de chrome + cuivre + nickel + plomb + zinc) qui sont retenus dans le sol, utilisés par le métabolisme des plantes ou entraînés vers les rivières, ce qui les rend disponibles pour la suite de la chaîne alimentaire, à tel point que certaines sociétés agroalimentaires n'achètent pas les récoltes obtenues dans des champs ayant fait l'objet de tels épandages. Afin d'éviter les risques de relargage, il importe donc d'épandre seulement sur des terrains plats, hors des périodes de forte pluie ou de gel, de ne pas dépasser les quantités que le sol et la végétation sont capables d'absorber en prenant en compte la nature des sols [12]. De manière schématique, plus un sol est riche en humus et basique (présence d'argiles gonflantes), plus sa capacité de rétention est élevée.



Figure 5 - **Épandage agricole de boues de station d'épuration.** Ces boues issues des stations de traitement des eaux contiennent des fertilisants (azote et phosphore), mais aussi un grand nombre de produits indésirables, notamment des EM. Quel est le devenir de ces EM vis-à-vis des végétaux ou de la faune du sol dans les parcelles épandues ? (Cliché M. Soubrand).

L'agriculture

Les pollutions par les EM d'origine agricole sont localisées à proximité de certaines cultures spécifiques : traitement des vignes à la bouillie bordelaise (cuivre), utilisation des déjections d'animaux ayant consommé des aliments enrichis en EM. En raison de la présence naturelle de cadmium dans les principales roches à partir desquelles sont fabriqués les engrais phosphatés (1 à 600 mg Cd/kg P_2O_5), leur épandage contribue à la dissémination de ce métal : on peut ainsi calculer que, pour une teneur moyenne de 58 g Cd/t d'engrais, on dissémine 2,6 g Cd/ha/an.

D'autres pollutions sont liées à l'utilisation d'amendements ou de pesticides agricoles enrichis en EM (arséniate de plomb...). Les effets de ces pollutions sont identiques à celles qui résultent des épandages de boues de stations d'épuration, mais les accumulations locales, plus importantes, dépassent souvent les capacités de rétention des sols.

D'un milieu vers un autre

Quel est le devenir des EM dans les conditions normales de l'environnement, c'est-à-dire en milieu oxydant, à une température inférieure à 50 °C et avec une pluviométrie comprise entre 0,5 et 3 m par an selon les régions ?

L'altération des solides (roches ou déchets) permet la mobilisation des EM

Lors de leur exposition à des conditions différentes de celles de leur formation, les minéraux, naturels ou artificiels, sont hydrolysés. On peut définir l'altération dans les conditions de l'environnement par les transformations suivantes :

- *roche (ou déchet) + eau* → *résidus de roche + argiles + (hydr)oxydes + ions en solution*
- *de plus : matière bien cristallisée à faible surface spécifique*
→ *matière faiblement cristallisée à forte surface spécifique*

Cette altération se développe d'autant plus que l'eau pénètre mieux à l'intérieur d'une formation géologique ou d'un solide (fractures, faible taille des grains). C'est l'altération qui, à partir de roches de toutes origines, développe les sols

qui nous nourrissent, ou qui donne la minéralisation de l'eau que nous consommons. Lorsqu'elle déstabilise des phases contenant des éléments potentiellement toxiques, c'est à l'altération des roches ou des déchets que nous devons les pollutions. Son intensité et la nature des produits secondaires qui en résultent dépendent à la fois de facteurs propres aux matériaux concernés et de facteurs environnementaux. Citons par exemple :

- la *composition chimique et minéralogique* : dans les mêmes conditions, l'altération d'un granite, pauvre en fer et riche en potassium, donne des argiles potassiques et de rares oxydes de fer, et l'altération d'un basalte, riche en fer et en magnésium, donne des oxydes de fer abondants et des argiles, riches en ces deux éléments ; d'autres produits secondaires se forment par altération de déchets solides ;
- une *température* élevée augmente la vitesse des réactions et donc l'importance de l'altération ; le gel, qui fracture roches ou déchets, favorise la pénétration de l'eau et l'altération chimique ;
- la *quantité d'eau* par rapport aux volumes des solides exposés influe sur la mise en solution et sur la mobilité des éléments ;
- on peut citer encore le *relief*, la *pente*, la *perméabilité*, l'importance du *couvert végétal*, etc.

Si les sols tropicaux sont beaucoup plus épais (20 à 50 m) que les sols qui se développent en climat tempéré (quelques dizaines de cm), c'est que les processus d'hydrolyse sont accélérés par la chaleur, les précipitations et le couvert végétal.

Une fois mobilisés, les éléments chimiques peuvent être transférés en solution par les eaux, d'un milieu vers un autre. Ils peuvent aussi être emmenés sous forme solide par les processus de l'érosion (transport particulaire) ou gagner la chaîne alimentaire *via* les végétaux et l'eau. A chaque étape de ces processus, chaque élément chimique, chaque isotope, a une affinité plus forte pour un milieu ou pour un autre. Sur un sol donné, une plante ne capte pas les mêmes oligoéléments que sa voisine ; et au sein d'une même plante, les différents organes (racines, feuilles, graines) ne s'enrichissent pas de la même façon en EM.

Le transfert des EM vers un milieu récepteur

Sans transfert vers la biosphère, il n'y a pas de risque. C'est sur ce principe que reposent toute l'économie du stockage des déchets et le confinement des décharges de toutes sortes.

Les eaux

Les eaux sont à la fois un vecteur du transfert et un milieu récepteur (nappes, sources, rivières, lacs, océans). Superficielles ou souterraines, elles se chargent en divers éléments, polluants ou non, au contact des matériaux solides, puis elles les restituent à la faveur de changements dans les conditions physiques ou chimiques qui les affectent durant leur parcours (*figure 6*). Elles interviennent dans tous les milieux superficiels : sols, sédiments, biosphère. Les eaux transportent les éléments chimiques en solution, en suspension ou sous forme de colloïdes.

Cette mobilité des EM *via* les cours d'eau est considérable : par exemple dans l'estuaire de la Seine, les flux journaliers avoisinent 3 t pour le zinc et dépassent 700 kg pour le chrome et 50 kg pour le cadmium. Pour le même fleuve, on estime que la masse totale des éléments transportés en solution est de 35 t par km² et par an [13].

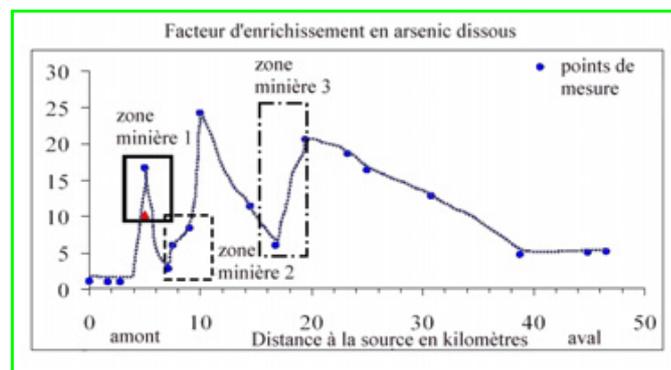


Figure 6 - Exemple d'impact minier sur une rivière dans le sud-ouest de la France.

On constate que les rejets de chacun des districts miniers répertoriés enrichissent fortement la rivière en arsenic dissous. Une atténuation se produit avec la distance par rapport aux émissions, mais à l'aval, la rivière est cinq fois plus chargée en arsenic qu'à l'amont des points de pollution (d'après Grosbois et al., à paraître).

Le rôle des colloïdes dans le transport des eaux souterraines a été récemment montré par l'étude d'anciens sites d'expérimentation atomique (Nevada, États-Unis...). Ainsi le plutonium, dont la solubilité dans l'eau (quelques milliardièmes de µg/L) dépend du degré d'oxydation, peut être transporté sur de très longues distances (> 1 km) dans/par des eaux profondes, à la vitesse de celles-ci (env. 80 m/an) [14].

Les sédiments

Les sédiments correspondent au dépôt dans un bras de rivière, un estuaire, une plage..., de particules arrachées aux sols et aux roches par l'eau de pluie et entraînées vers le réseau hydrographique (érosion mécanique). Le dépôt se produit lorsque la force du courant faiblit dans l'espace (obstacle, arrivée dans un lac...), ou dans le temps (retour à des basses eaux après une crue). Les dépôts sédimentaires enregistrent ainsi l'histoire de leurs bassins versants (*figure 7*) : en aval des sites miniers, urbains ou industriels, les crues emmènent puis déposent des particules riches en métaux, qui sont ensuite reprises puis déposées à nouveau.

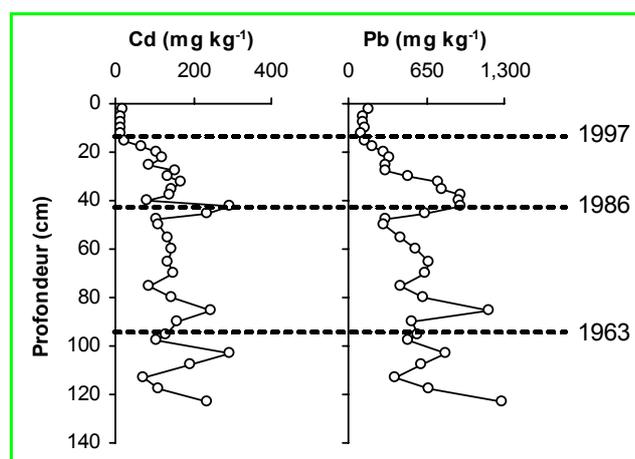


Figure 7 - Enregistrement d'une pollution par des sédiments.

Reconstitution de l'histoire d'une pollution en zinc et en cadmium d'après les teneurs mesurées sur les phases solides des sédiments d'une rivière du sud-ouest de la France. On remarquera que le plomb et le cadmium sont des éléments qui ont un comportement identique. Ce sont des datations au ¹³⁷Cs qui ont permis de tracer les repères chronologiques. 1986 est l'année d'une pollution accidentelle après laquelle commence un programme de réhabilitation qui se termine en 1997 (d'après [15], modifié).

Sauf à mettre en œuvre des dispositifs de rétention performants, toutes les anciennes mines, toutes les industries expédient dans le réseau hydrographique aval des dizaines de tonnes d'EM potentiellement toxiques.

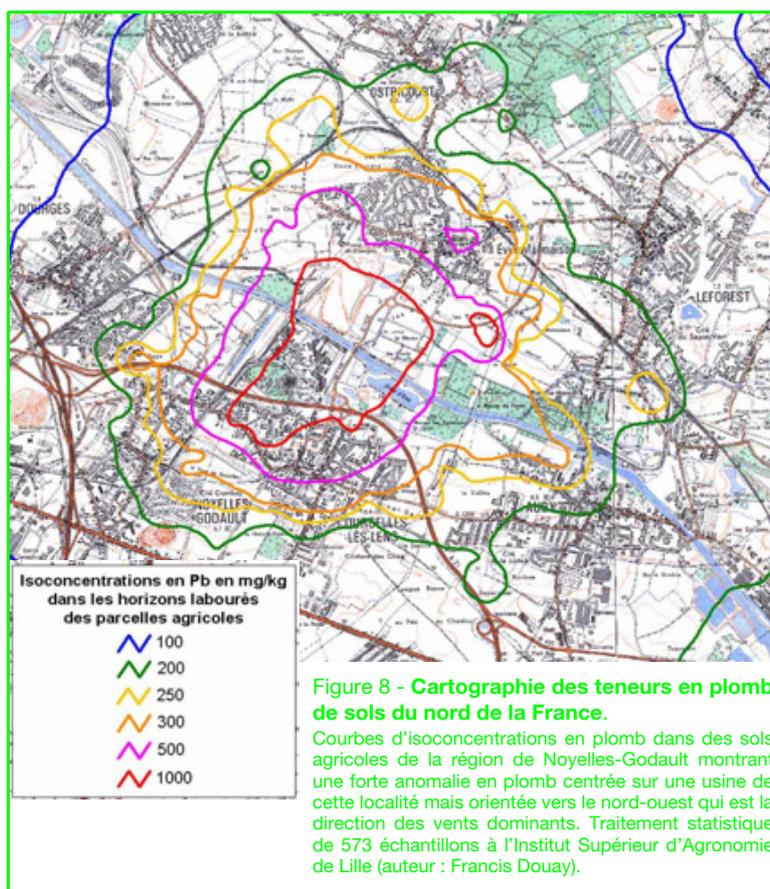
Le changement saisonnier des conditions physiques ou chimiques influe sur le relargage : un sédiment est soumis à un environnement réducteur lorsqu'il est recouvert, mais sa reprise lors d'une crue le place en milieu oxydant [15]. L'exemple de l'uranium est significatif : le ruissellement sur les sites des anciennes mines provoque l'exportation de particules fines chargées en oxydes d'uranium. Lorsqu'elles sédimentent, elles se mêlent à de la vase réductrice et riche en matière organique qui piège efficacement l'uranium. Lors des vidanges décennales effectuées par les gestionnaires des lacs artificiels, cette vase s'oxyde, l'uranium qu'elle contient est solubilisé et remis à la disposition de la faune et de la flore aquatiques.

À l'interface entre les eaux douces et les eaux salines, les estuaires et les deltas sont des réservoirs de contaminants métalliques potentiels du fait de leur position à proximité de villes et de centres industrialisés de longue date (Bordeaux, Nantes, Bilbao...) [16]. Des processus naturels (crues ou différences de salinité) ou anthropiques (curage, aménagements divers) mettent au jour des sédiments anciens pollués et changent les conditions du milieu, favorisant le relargage ou le dépôt de polluants potentiels.

Les sols

En raison de la variété des pratiques culturales et des différences de métabolisme entre les espèces végétales, il n'est pas possible d'établir de corrélations simples entre les concentrations de polluants dans les sols et celles des végétaux qui s'y développent. Toutefois, on a montré à Noyelles-Godault [17 et documents Ademe/MEDD] que les terres des jardins sont plus contaminées que les parcelles agricoles environnantes (*figure 8*), et que les teneurs en métaux des végétaux y sont plus élevées. Comme la production des jardins familiaux est consommée par un nombre limité de personnes, celles-ci sont donc plus exposées à une contamination alimentaire. On peut calculer par exemple que la consommation de 2 kg de pommes de terre (épluchées et lavées trois fois), de 1 kg de carottes (épluchées et lavées trois fois), ou de 1 kg de poireaux (coupés et lavés) par personne et par semaine, suffirait pour atteindre la dose maximale admissible en cadmium. Par contre, pour dépasser les doses recommandées pour le plomb, il serait nécessaire d'ingérer chaque semaine 3 kg de poireaux ou de salades, ou 4,5 kg de radis...

Les systèmes environnementaux n'ont pas une capacité illimitée à assimiler les polluants : dans le cas d'un apport continu, le sol finit par ne plus rien retenir et les polluants gagnent les eaux (de surface ou souterraines) ou sont fixés par les plantes, les animaux et finalement les humains. Il est donc important d'estimer les temps de séjour des métaux dans les sols (de 75 à 380 ans pour Cd, et de 1 000 à 3 000 ans pour Cu, Pb, Zn). Toutefois, ces valeurs moyennes doivent être modulées par l'intervention des facteurs qui affectent la force de complexation des métaux dans les sols, et donc leur capacité de rétention. La rétention des EM par



un sol est souvent corrélée avec la présence de matière organique qui possède une forte affinité pour les cations métalliques [18]. La formation de complexes organiques avec les cations métalliques divalents les rend moins disponibles pour les plantes, et par conséquent moins sensibles au lessivage.

Du diagnostic à la réhabilitation

Diagnostic

Pour chaque site pollué, un diagnostic doit précéder la réhabilitation (voir *encadré 4*) car il n'est pas possible de mettre en décharge tous les déchets, condamnant ainsi des dizaines d'hectares situés souvent à proximité des villes. Il faut répondre aux questions suivantes :

- Quels métaux sont concernés ?
- Quelles sont les quantités totales disponibles ?
- Quelles sont les teneurs dans les sols (en mg/kg) ou dans les eaux (mg/L) ?
- Quelles sont les formes (chimiques et minéralogiques) sous lesquelles les EM sont présents ?
- Quelles quantités sont susceptibles de sortir du site par le biais des eaux de ruissellement ou des eaux souterraines ? A quelle vitesse ?
- Quelles quantités peuvent être absorbées par les plantes qui se développent sur le site ?

Ce diagnostic implique la mise en œuvre raisonnée et hiérarchisée selon le but à atteindre de nombreuses techniques analytiques. Pour les solides, on utilise la diffraction des rayons X, la microscopie électronique, la spectroscopie infrarouge ou la microsonde électronique qui donne des compositions chimiques à l'échelle de quelques

Encadré 4**Évaluation des risques et réhabilitation des sites**

L'approche française de la gestion et de la réhabilitation des sites contaminés peut se résumer en trois verbes : *inventorier-caractériser-traiter*. Elle est fondée sur les principes suivants :

1. **Le principe de précaution** selon lequel l'absence de certitudes, avec les connaissances scientifiques et techniques du moment, ne doit pas retarder l'adoption de mesures visant à prévenir un risque de dommages graves et irréversibles à l'environnement si le coût est économiquement acceptable.
2. **Le principe de proportionnalité**, qui conduit à la mise en place d'une démarche itérative : « étude simplifiée des risques » (ESR), dont les connaissances sont utiles pour mieux concevoir et dimensionner études et travaux complémentaires d'une « étude détaillée des risques » (EDR).
3. **Le principe de spécificité** : l'objectif de réhabilitation est déterminé au cas par cas par une approche spécifique des sites sur la base de l'évaluation des risques, en fonction de l'usage auquel le détenteur destine le site.
4. **Le principe de transparence**, selon lequel les choix (hypothèses de travail, outils utilisés, degré d'approfondissement, éléments de connaissance et incertitudes...) inhérents à la démarche d'évaluation des risques doivent être présentés et discutés, lors de concertations entre les différentes parties intéressées (collectivités, associations...).

Ces principes reposent sur le constat que le risque essentiel est celui du transfert des polluants vers des cibles identifiées. Plusieurs guides méthodologiques ont été élaborés ces dernières années au sein de groupes de travail nationaux pilotés par le Ministère chargé de l'Environnement. Ils constituent une « boîte à outils », dans laquelle il faut puiser selon les questions que l'on se pose sur un site (d'après le « Portail sites et sols (potentiellement) pollués ou radiocontaminés », www.sites-pollues.ecologie.gouv.fr).

micromètres. Pour les liquides, ce sont les analyses chimiques de divers types ou les extractions artificielles. La plupart de ces méthodes font l'objet de protocoles normalisés ; d'autres, beaucoup plus lourdes (émission X, absorption X), peuvent rendre de grands services en précisant la situation d'un élément par rapport au solide porteur. Il importe de connaître les forces et les limites de chaque méthode : par exemple, peut-on considérer ensemble le tout (composition globale) et les parties (chacune des phases) ou encore, quelle est la représentativité à l'échelle des sites concernés des phases analysées à l'échelle de quelques nanomètres ?

Les extractions chimiques séquentielles ou sélectives [19], trop souvent pratiquées sans diagnostic préalable ni investigations ultérieures sur la phase solide restante, permettent d'avoir une idée statistique sur la façon dont un élément est lié à son support ; on met en contact un échantillon avec des réactifs chimiques de plus en plus agressifs (par exemple, de plus en plus acides et/ou oxydants). La stabilité de l'élément est estimée en fonction de l'agressivité de l'extractant utilisé pour sa mise en solution. Dans certains cas, le risque est faible, comme pour le nickel des roches volcaniques basaltiques dont nous avons parlé [20]. Cependant, ces réactifs chimiques n'engagent qu'eux-mêmes et la transposition des résultats en termes de relargage potentiel est souvent hasardeuse car on maîtrise mal le paramètre du temps : en laboratoire, on doit reproduire en quelques semaines ce qui se passe en plusieurs dizaines d'années dans la nature.

Réhabilitation et suivi

À la différence des molécules organiques, les EM ne sont pas sécables et les techniques de destruction des polluants

par oxydation qui se sont développées dans le cadre des pollutions organiques ne sont pas applicables. L'idéal pour les métaux potentiellement mobiles serait leur récupération, sous une forme économiquement viable, ce qui reviendrait à faire de nos déchets des gisements de métaux. C'est ce qui se passe déjà lorsqu'un industriel recueille sur des filtres une fraction des particules solides qui s'échappent des fumées d'une usine. Pour les déchets solides, on développe actuellement des procédés électrolytiques pour récupérer les métaux. Mais il s'agit encore de prototypes à des prix incompatibles avec les conditions économiques actuelles. La première difficulté concerne en effet les teneurs en EM, trop basses dans les déchets pour une valorisation économique ; la seconde est la multiplicité des formes sous lesquelles un élément chimique peut se trouver : le mode d'extraction dépend en effet de la spéciation de l'élément considéré. Enfin, la rentabilité d'une telle opération est meilleure lorsque la pollution est concentrée, ce qui laisse sans solution les cas de pollution diffuse.

Pollutions concentrées

Jusqu'à récemment, les sites pollués par les EM étaient abandonnés en l'état (*figure 1*). Depuis quelque temps, on les isole au moyen de barrières imperméables artificielles (géotextiles) ou/et naturelles (argiles). Lorsque les teneurs sont irrégulières, après une cartographie en trois dimensions de l'étendue de la pollution, on ne met en décharge que les terres les plus polluées, en les excavant. Cependant, des techniques alternatives se développent de plus en plus.

Ainsi, des déchets (scories métallurgiques, mâchefers d'incinération d'ordures ménagères, résidus miniers...) sont incorporés en fonction de leurs caractéristiques physiques et chimiques à des bétons (immeubles, ouvrages d'art...) ou au bitume de nos routes. Cette solution séduisante a des limites : ces matériaux ont des propriétés mécaniques ou de porosité (rétention de l'eau) inférieures à celles des matériaux naturels couramment utilisés. De plus, comme les bétons sont eux aussi susceptibles de s'altérer, le relargage peut n'être que différé.

On s'achemine là encore vers un traitement particulier pour chaque type de matériaux : une usine d'incinération d'ordures ménagères qui brûle des déchets et des boues de station d'épuration produit à la fois des MIOM (mâchefers) et des REFIOM (poussières). Les MIOM sont triés selon leur aspect physique et les risques de relargage. Les plus stables sont utilisés tels quels ; ceux qui ne présentent que peu de risques sont soumis à une lixiviation artificielle en tas pour récupérer les éléments les plus mobiles ; seule la fraction qui contient les EM les plus mobiles est mise en décharge ou traitée avec les REFIOM. Ces derniers matériaux sont plus difficilement utilisables, car constitués de cendres volantes. Dans l'état actuel des choses, le seul traitement qui fonctionne à l'état industriel est coûteux en énergie : les déchets sont vitrifiés à 1 500 °C au moyen d'une torche à plasma. Les verres produits sont incorporés à des ciments, par exemple pour la fabrication de pavés (cas de l'usine d'incinération de Cenon près de Bordeaux). Des techniques mixtes (récupération et inertage) existent au stade préindustriel. Elles consistent à recycler les principaux EM (Zn et Pb) comme matière première dans l'industrie métallurgique et à vitrifier la fraction restante [10].

Toute valorisation dépend des conditions économiques ; mais l'augmentation des prix du stockage des déchets ultimes (> 300 € par tonne) conduira à développer les

solutions de valorisation décrites plus haut, et d'autres encore. Les dépenses en énergie des procédés de vitrification seront mieux amorties dans les années qui viennent...

Pollutions diffuses

Dans le cas des pollutions diffuses, les EM présents sont trop dispersés pour être valorisables. Les solutions passent donc par un traitement indirect *in situ*.

Les amendements (épandages de chaux, de phosphates de calcium, ou enrichissement en matière organique) modifient les capacités de rétention d'un sol. Bien employés après un diagnostic minutieux, ils peuvent conduire à des relargages ménagés ou étalés dans le temps.

La bioréhabilitation connaît une vogue grandissante. Il s'agit de transférer vers la biosphère, par l'intermédiaire de plantes dont le métabolisme utiliserait tel ou tel élément, les métaux contenus dans les sols. Ce transfert consiste en un changement de spéciation : un élément très mobile (biodisponible) dans un sol devient moins mobile lorsqu'il est incorporé aux racines ou aux parties aériennes d'une plante. Dans le même domaine, l'aptitude de certaines souches microbiennes à fixer un élément a conduit à leur sélection en fonction du problème à résoudre et à leur injection dans le sol par l'intermédiaire de supports adaptés. Cependant, les conséquences de ces manipulations sont mal connues et il ne s'agit là que de protocoles expérimentaux limités au laboratoire.

Ces techniques, souvent à l'état de prototype, permettent de comprendre que la réhabilitation soit chère, de 80 à plus de 500 € (selon le type de pollution ou le niveau de dépollution souhaité) par tonne de matériel traité. Il en est de même pour l'eau : il en coûte de 0,15 à 0,5 €/m³ pour rendre potable une eau de rivière. Toute réhabilitation est fonction des sommes que l'on peut y investir, c'est-à-dire de l'utilisation que l'on souhaite faire de la zone considérée : zone industrielle ou résidentielle par exemple.

Conclusion : les pollutions par les EM sont-elles vraiment dangereuses ?

Les EM sont partout à la surface et à l'intérieur de la Terre. Leur mobilité potentielle dans l'environnement et leur concentration dans certains milieux (sols, eaux, sédiments) sont dues en majorité aux activités humaines. Leur passage dans la chaîne alimentaire est influencé par les modifications des conditions environnementales.

Même si les conséquences sanitaires des pollutions par les EM sont généralement discrètes, il existe des exceptions, comme les pollutions à l'arsenic des eaux souterraines qui menacent de 30 à 70 millions de personnes (les estimations dépendent des seuils d'alerte retenus) au Bangladesh ou au Bengale [21]. Les effets, en cours d'étude, se manifestent par de nombreuses maladies et *in fine* par une surmortalité difficile à évaluer. Dans d'autres régions du monde (Mexique, Chili), les menaces à l'arsenic identifiées ne concernent « que » quelques dizaines de milliers de personnes. Pour d'autres éléments, on peut citer les empoisonnements chroniques au mercure *via* certaines espèces de poissons dans des bassins miniers aurifères d'Amérique du Sud [22]. Il faudrait parler aussi d'expositions plus ciblées, comme celle à l'uranium « appauvri » utilisé pour lester des projectiles, qui concerne une partie des soldats engagés dans la première Guerre du Golfe, ou plus simplement l'impact des amalgames dentaires au mercure... ou bien

entendu les conséquences des accidents nucléaires (Tchernobyl).

En fait, pour que l'on sache ce qu'il en est et pour que l'on entreprenne des études épidémiologiques précises, il faut soit des empoisonnements massifs, soit un soupçon ciblé sur un élément et un site. Et dans ce domaine comme dans beaucoup d'autres, les scientifiques possèdent souvent des données qui sortent peu des laboratoires, des revues spécialisées ou des rapports parlementaires [23] parce que « la société civile », du journaliste au téléspectateur en passant par l'industriel ou le politique, ne peut pas ou ne veut pas les recevoir. Cette prise en compte se fait néanmoins très progressivement avec la mise en place de valeurs guides ou de normes (plus contraignantes) qui sont des compromis entre un état des connaissances scientifiques et les données économiques du moment. Enfin, la surmortalité ou la surmorbidité sont des concepts difficiles à définir quand il ne s'agit que de quelques individus qui meurent ou qui sont malades plus tôt qu'ils ne le devraient dans un village reculé du Brésil ou même dans les villes européennes lors des pics de pollution. En matière d'EM, il ne faut pas oublier que l'on travaille sur le long terme dans le cadre de l'augmentation de notre confort et notre durée de vie – au XIX^e siècle, l'opinion publique acceptait de voir les mineurs mourir dix ans plus jeunes que le reste de la population. Plus près de nous, le problème de l'amiante a mis des décennies à émerger.

Cette spécificité des pollutions par les EM existe même dans le cas des rares pollutions brutales, comme la rupture d'une digue en avril 1998 en amont du Parc naturel de la Doñana en Andalousie [24], dans le district minier à cuivre et or de Rio Tinto, qui est à l'origine du rejet dans un affluent du Guadalquivir de 5 millions de m³ (entre 8 et 10 millions de tonnes) de stériles pyriteux contenant entre 3 et 4 % de divers EM et d'arsenic, et baignant dans une eau à pH 2. Au-delà d'une mortalité immédiate massive des espèces aquatiques (30 t de poisson), les conséquences à long terme sont difficiles à estimer : 2 500 hectares de terres ne sont plus cultivables, de nombreuses espèces animales renferment pour longtemps des teneurs élevées en cuivre, cadmium, zinc, plomb et arsenic. Et maintenant, quelle est la nature exacte de la récupération qui s'amorce ? Un retour à l'état initial est-il encore possible et dans combien de temps ?

C'est dire l'importance de l'action des pouvoirs publics en matière d'environnement en général et de pollution par les EM en particulier : un industriel, un agriculteur ou même un particulier ne peuvent prendre en compte les surcoûts liés à une dépollution (qui profite à très long terme et de manière peu visible à l'augmentation de la durée de vie de leurs concitoyens) que s'ils y sont fortement encouragés. L'augmentation du coût des matières premières, les stratégies de développement industriel, le durcissement des normes environnementales au niveau européen (...) sont de puissants incitateurs.

Références

- [1] Duffus J.H., Heavy metals - a meaningless term?, *Pure Appl. Chem.*, **2002**, 74, p. 793; Erratum : *Pure Appl. Chem.*, **2003**, 75, p. 1357.
- [2] Traina S.J., Laperche V., Contaminant bioavailability in soils, sediments, and aquatic environments, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1999**, 96, p. 3365.
- [3] Hill S.J., Speciation of trace metals in the environment, *Chem. Soc. Rev.*, **1997**, 23, p. 291.
- [4] Ochiai E.I., Global metabolism of elements (Principles and applications in bioinorganic chemistry - XI), *J. Chem. Educ.*, **1997**, 74, p. 926.

- [5] Allard P., Gaz volcaniques et éruptions gazeuses, *Le volcanisme*, J.L. Bourdier (ed.), édition BRGM, Orléans, 1995, p. 88.
- [6] *Vers une stratégie thématique pour la protection des sols*, Communication de la Commission au Conseil, au Parlement européen, au Comité économique et social et au Comité des régions, COM/2002/0179 final, 10 oct. 2003.
- [7] Bril H., Floc'h J.P., Le devenir des métaux provenant des anciennes mines ; l'exemple du Massif central français, *Géologues*, 2002, 131, p. 233.
- [8] Nordstrom D.K., Alpers C.N., Ptacek C.J., Blowes D.W., Negative pH and extremely acidic mine waters from Iron Mountain, California, *Environ. Sci. Technol.*, 2000, 34, p. 254.
- [9] www.invs.sante.fr/publications/2005/dechets
- [10] Pichat P., Aller jusqu'au bout de la dépollution : le traitement ultime des déchets toxiques, *L'Act. Chim.*, 2004, 277-278, p. 70.
- [11] Statistics Norway: emissions to air of heavy metals and persistent organic pollutants, 1990-2003, 9 fév. 2005, http://www.ssb.no/english/subjects/01/04/10/milgiftn_en/
- [12] Baize D., Tercé M., *Les éléments traces métalliques dans les sols ; approches fonctionnelles et spatiales*, INRA éditions, Paris, 2002.
- [13] Grosbois C., Meybeck M., Horowitz A., Ficht A., The spatial and temporal trends of Cd, Cu, Hg, Pb and Zn in Seine river floodplain deposits (1999-2000), *Sci. Total Environ.*, 2006, 356, p. 22.
- [14] Honeyman B.D., Colloidal culprits in contamination, *Nature*, 1999, 397, p. 23.
- [15] Audry S., Schäfer J., Blanc G., Bossy C., Lavaux G., Anthropogenic components of heavy metal (Cd, Zn, Cu, Pb) budgets in the Lot-Garonne fluvial system (France), *Appl. Geochem.*, 2004, 19, p. 769.
- [16] Cundy A.B., Croudace I.W., Cearreta A., Irabien M.J., Reconstructing historical trends in metal input in heavily-disturbed, contaminated estuaries: studies from Bilbao, Southampton water and Sicily, *Appl. Geochem.*, 2003, 18, p. 311.
- [17] Sterckeman T., Douay F., Proix N., Fourrier H., Perdrix E., Assessment of the contamination of cultivated soils by eighteen trace elements around smelters in the North of France, *Water Air Soil Pollut.*, 2002, 135, p. 173.
- [18] Merrington G., Alloway B.J., Determination of the residual metal binding characteristics of soils polluted by Cd and Pb, *Water Air Soil Pollut.*, 1997, 100, p. 49.
- [19] Bermond A., Métaux traces des sols et chimie analytique, *L'Act. Chim.*, 2004, 277-278, p. 27.
- [20] Soubrand-Colin M., Bril H., Néel C., Courtin-Nomade A., Martin F., Weathering of basaltic rocks from the French Massif Central: origin and fate of Ni, Cr, Zn and Cu, *Canad. Mineral.*, 2005, 43, p. 1103.
- [21] Hassan M.M., Atkins P.J., Dunn C.E., The spatial pattern of risk from arsenic poisoning: a Bangladesh case study, *J. Environ. Sci. Health*, 2003, 38A, p. 1.
- [22] Olivero-Verbel J., Johnson-Restrepo B., Mendoza-Marin C., Paz-Martinez R., Olivero-Verbel R., Mercury in the aquatic environment of the village of Caimito at the Mojana region, North of Colombia, *Water Air Soil Pollut.*, 2004, 159, p. 409.
- [23] Miquel G., *Rapport 261*, Office Parlementaire d'Évaluation des Choix Scientifiques et Technologiques, 2001.
- [24] Achterberg E.P., Braungardt C., Morley N.H., Elbaz-Poulitchet F., Leblanc M., Impact of Los Frailes mine spill on riverine, estuarine and coastal waters in southern Spain, *Water Res.*, 1999, 33, p. 3387.



H. Bril

Hubert Bril

est professeur de géosciences à l'Université de Limoges et responsable de l'équipe « Éléments en traces métalliques » au sein de l'UMR CNRS « Hydrogéologie, argiles, sols, altérations »*.



J.-C. Bollinger

Jean-Claude Bollinger

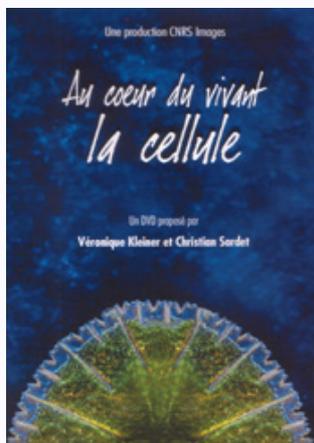
est professeur de chimie à l'Université de Limoges et directeur de l'Institut Fédératif de Recherche « Environnement et Eau »**. Il fait partie d'un groupe d'experts sur les sites et sols pollués auprès du Ministère chargé de l'Environnement.

* HydrASA, UMR 6532 CNRS, Équipe ETM, Immeuble Les Dryades, Faculté des Sciences & Techniques, 123 avenue Albert-Thomas, 87060 Limoges Cedex.

Tél. : 05 55 45 74 14. Courriel : hubert.bril@unilim.fr

** Laboratoire des Sciences de l'Eau & de l'Environnement, Faculté des Sciences et Techniques, 123 avenue Albert-Thomas, 87060 Limoges Cedex.

Tél. : 05 55 45 74 69. Courriel : jean-claude.bollinger@unilim.fr



Destiné aux curieux comme aux spécialistes, ce DVD trilingue produit par le CNRS Images, propose de partir à la découverte de l'unité de base du vivant, la cellule.

De l'histoire de sa découverte aux grands débats actuels, les auteurs nous invitent à un voyage intérieur au cœur de la cellule. Au fil des rencontres avec les scientifiques – dont de nombreux biologistes internationaux de renom – et les étudiants des grands laboratoires européens, ce DVD déroule un panorama de la recherche dans ce domaine et offre des images rares et singulières.

Ce DVD thématique multimédia est le premier de la collection lancée en 2004 par le CNRS Images. Le prochain sera consacré aux nanosciences et nanotechnologies.

Tarif : 35 euros (usage privé), 45 euros (usage institutionnel).

- Vente par correspondance : CNRS Images, Vidéothèque – Tél. : 01 45 07 59 69. Courriel : videothèque.vente@cnrs-bellevue.fr – www.cnrs.fr/cnrs-images

Livres



L'énergie nucléaire du futur : quelles recherches pour quels objectifs ?

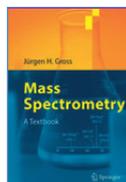
Direction de l'Énergie Nucléaire, CEA
110 p., 12 €
Éditions Le Moniteur, 2005

Compte tenu de l'importance actuelle de toutes les questions d'énergie et de la prospective correspondante, la rédaction de *L'Actualité Chimique* souhaite signaler cet ouvrage publié par la Direction de l'Énergie Nucléaire du Commissariat à l'Énergie Atomique. Il s'agit d'une monographie d'une centaine de pages qui renseigne sur la vie du secteur nucléaire dans le monde : quelles solutions techniques sont mises en œuvre pour la production d'électricité par voie nucléaire, quelles recherches sont en cours pour soutenir les programmes actuels, quelles recherches pour préparer les solutions industrielles de l'avenir ? Chaque thème est traité techniquement d'une façon concise et claire, notamment : le cycle du combustible, les déchets radioactifs, la sûreté, thèmes intéressants le plus directement la chimie. L'énergie dans le monde et l'économie du nucléaire sont abordées dans le même style concis et assuré, ainsi que les thèmes nucléaire et santé, nucléaire et environnement, qui font l'objet d'une demi-page chacun.

Tout lecteur sera heureux de trouver des informations claires et d'une présentation matérielle très soignée sur ces aspects complexes et trop mal connus des opérations de l'industrie nucléaire. Cette monographie fort utile va bien au-delà d'une publication institutionnelle, encore qu'évidemment elle se propose d'expliquer les programmes poursuivis mais ne fournit pas d'éléments de jugements contradictoires sur la pertinence d'options alternatives. On l'a compris : il

ne s'agit pas là d'un ouvrage qui se penche sur les débats passionnés qui marquent aujourd'hui le domaine de l'énergie ; cependant, il est à conseiller à tous ceux qui s'intéressent à ces questions car il évitera à bien des discussions de se fourvoyer faute de bases techniques simples.

Paul Rigny



Mass spectrometry A textbook

J.H. Gross
518 p., 59,95 €
Springer, 2004

Autant dire tout de suite que cet ouvrage est agréable à lire et qu'il devrait rendre beaucoup de services à ses futurs lecteurs. La tâche n'était pourtant pas facile, car la spectrométrie de masse s'est aujourd'hui étendue à de multiples domaines d'application. Pourtant, elle s'appuie toujours sur quatre technologies distinctes de séparation d'ions, met en œuvre de multiples processus d'ionisation et utilise des appareillages complexes aux tolérances exigeantes. Aussi, vouloir traiter seul au sein d'un même ouvrage les aspects fondamentaux de la production et de la dissociation des ions en phase gazeuse, les outils qui permettent de les étudier ainsi que les principaux domaines d'application, paraît une tâche insurmontable. Il y faudrait une encyclopédie, rédigée par une équipe de spécialistes – il en existe d'ailleurs déjà plusieurs et d'autres sont en cours de réalisation. Pourtant l'auteur a réussi son entreprise, et tout l'intérêt d'une monographie concise est ici évident : cohérence du texte, du style, des notations et des abréviations, absence de redondance parmi les très nombreuses références clôturant chacun des douze chapitres. On remarque également le grand

nombre d'illustrations, schémas de principe, photographies d'appareillages, spectres de masse et mécanismes de dissociation, qui rompent harmonieusement le texte et en évitent la monotonie. Sur le fond, l'auteur respecte les notations classiques et les théories présentes dans les ouvrages habituels. Mais il ne néglige pas non plus d'introduire des concepts plus récents, tel le rôle des ions distoniques ou des complexes ions-neutres dans les fragmentations sous ionisation électronique.

Naturellement, il serait facile de relever ce qui manque ou au contraire ce qui paraît superflu parmi les 518 pages, d'autant que l'auteur a probablement été souvent confronté à des choix sur les sujets à traiter. Cependant, l'essentiel y est, notamment les techniques et applications devenues incontournables de l'ionisation electrospray ou MALDI.

Les tables en fin d'ouvrage sont peu nombreuses mais suffisantes. L'auteur a pris l'option de ne pas inclure d'exercices et de solutions à des problèmes, mais plusieurs sont disponibles gratuitement sur www.ms-textbook.com. Il s'agit plus de questions et de réponses courtes permettant de tester la compréhension du texte que d'exercices exhaustifs. Le site Internet mérite en outre d'être visité, car non seulement il témoigne de la démarche rédactionnelle sérieuse et approfondie suivie par l'auteur qui dit y avoir consacré deux années, mais il révèle l'intérêt d'une association équilibrée entre un texte « papier » et un complément électronique, donnant tort par la même occasion à ceux qui veulent prédire l'avènement d'éditions exclusivement électroniques.

Ouvrage à la fois moderne quant à son contenu, tout en restant classique car se plaçant dans la continuité d'ouvrages fondamentaux antérieurs, il servira de support utile aux enseignants et aux chercheurs. Il permettra également aux néophytes de réunir en un seul texte toutes les clés leur permettant d'explorer par la suite les différents aspects spécialisés de la spectrométrie de masse.

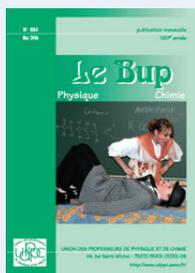
Patrick Arpino

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° 884 (mai 2006)

- Verre et produits verriers d'aujourd'hui et de demain, par J.-C. Lehmann.
 - Verres et optique, par B. Bureau et J. Lucas.
 - Compléments sur les verres, par A. Gilles.
 - Retour sur l'identité thermodynamique fondamentale, par S. Olivier.
 - Éthane : problème conformationnel historique et idées fausses, par J. Jourbert.
 - Modèles et modélisation dans l'enseignement des sciences physiques, par J. Winther.
 - Pour des travaux pratiques de chimie appliqués à l'analyse de produits commerciaux, par M. Aubailly.
 - Les XXII^e Olympiades nationales de la chimie, par M. Izbicki et M. Schwob.
- [Sommaires complets, résumés des articles et modalités d'achat sur http://www.udppc.asso.fr](http://www.udppc.asso.fr)



3-7 juillet 2006

Synthesis and methods

Barcelone (Espagne)

- <http://scientificupdate.co.uk/training/synthesis/index.php>

9-13 juillet 2006

Conference on organic free radicals

Bergen (Norvège)

- <http://www.euchem-radicals.uib.no/>

9-13 juillet 2006

45th Prague meeting on macromolecules

Prague (Rép. Tchèque)

- <http://www.iupac.org/symposia/index.html>

16-21 juillet 2006

Inorganic chemistry

Newport (RI, États-Unis)

- <http://www.grc.uri.edu/programs/2006/inorchem.htm>

17-19 juillet 2006

Analytical research forum 2006

Cork (Irlande)

- <http://www.rsc.org/ConferencesAndEvents/RSCConferences/ARF06/index.asp>

27-30 août 2006

6th European symposium on biochemical engineering science

Salzburg (Autriche)

- <http://www.dechema.de>

28-30 août 2006

ITP 2006

15th International symposium on capillary electrophoresis techniques

Paris

- <http://www.itp2006.espci.fr/>

29 août-2 septembre 2006

Praha 2006

19th International conference on high resolution molecular spectroscopy

Prague (Rép. Tchèque)

- <http://www.chem.uni-wuppertal.de/conference>

3-6 septembre 2006

Gold 2006

New industrial applications for gold

Limerick (Irlande)

- <http://www.gold2006.org>

3-6 septembre 2006

ISCRE 19

19th International symposium on chemical reaction engineering

<http://events.dechema.de/ISCRE>

3-7 septembre 2006

EUCO-CC6

6th European conference on computational chemistry

Tale (Slovaquie)

- <http://www.fns.uniba.sk/~eucoc6/>

3-9 septembre 2006

SML'06

International symposium on radical polymerization

Castelvecchio Pascoli (Italie)

- <http://www.sml06.nl>

4-6 septembre 2006

Chemical concepts

from quantum mechanics

135th Faraday discussion

Manchester (Royaume-Uni)

- <http://www.rsc.org/ConferencesAndEvents/RSCConferences/FD135/index.asp>

4-7 septembre 2006

JCO 2006

4^e Rencontres franco-tunisiennes de chimie organique

Hammamet (Tunisie)

(voir *L'Act. Chim.*, 297, p. 64)

- Moncef.Bellassoued@chim.u-cergy.fr

4-9 septembre 2006

IC fe'06

6th International conference on f-elements

Wroclaw (Pologne)

- <http://ses.int.pan.wroc.pl/icfe/icfe.html>

10-15 septembre 2006

1st IUPAC international

conference on green chemistry

Dresde (Allemagne)

- <http://www.gdch.de/vas/tagungen/tg/5559.htm>

17-20 septembre 2006

Green propellants

for space propulsion

3rd International conference

Poitiers

Manifestation organisée par la section régionale Centre Ouest

- http://sfa.univ-poitiers.fr/green_propellants

12-13 septembre 2006 **FFC**

Biodépollution et environnement

Savoir et savoir-faire

Paris

Un colloque organisé par la Société Française de Microbiologie, la Société Française de Biochimie et Biologie Moléculaire et le Comité Adebiochem-Fédération Française des Chimistes, avec le soutien de l'IFP et du CEA, pour mieux faire connaître les résultats et les retombées de la recherche dans le domaine de la biologie au service de l'environnement.

Cinq thèmes au programme :

Hydrocarbures et solvants halogénés ; Métaux, métalloïdes et radionucléides ; Nitrates et pesticides ; Biodépollution des effluents industriels et urbains ; Biodépollution des déchets ménagers et assimilés.

- <http://www.adebiotech.org/bess>

18-20 septembre 2006

Phopoc 2006

3rd European students conference on physical, organic and polymer chemistry

Vienne (Autriche)

- <http://www.phopoc.com>

21-22 septembre 2006

6^e Journées

de chimie moléculaire

Paris

- <http://www.ccr.jussieu.fr/edcm/home.htm>

25-26 septembre 2006

Demain...

vers une chimie choisie

Lyon

Ce symposium international réunira Y. Chauvin, R. Grubbs, R. Schrock (les trois prix Nobel 2005), J.-M. Lehn (prix Nobel 1987), ainsi que P. Barthélémy, J. Fréchet, J.-L. Guillaume, M. Lemaire et K.C. Nicolaou autour de sept conférences plénières sur chimie-santé, chimie-matériaux et une table ronde sur le développement durable.

Un face à face lycéens/prix Nobel sera animé par Sabine Quindou (France 3, C'est pas sorcier).

La remise d'épée d'académicien à Yves Chauvin aura lieu à cette occasion.

- <http://www.cpe.fr/nobel>

Vous trouverez d'autres manifestations sur le site de la SFC : <http://www.sfc.fr>, rubrique **Manifestations**.

