

# L'actualité chimique

Mensuel - Avril 2009 - N° 329

**Dossier :**  
**La chimie intégrative,  
un outil de synthèse original**

**Et aussi :**  
**Nanodiamants et pyrotechnie**  
**La question des poids atomiques standards**

**SCF**  
société  
chimique  
de france



**cnrs**

Édité par la Société Chimique de France

depuis 1988,  
l'expérience  
au service  
de l'édition.

nous organisons  
votre communication

- éditeur conseil
- régie publicitaire
- événements professionnels

...



la gratuité de  
vos ouvrages



un studio de  
design intégré



maquette, mise en page,  
fabrication, impression,  
édition, routage...



**e dif**  
les éditions d'île de france

**e dif**  
les éditions d'île de france

102 av Georges Clemenceau 94700 Maisons-Alfort  
TEL : 01 43 53 64 00 - FAX : 01 43 53 48 00  
edition@edif.fr - www.edif.fr

## RÉDACTION

Rédacteur en chef : Paul Rigny

Rédactrice en chef adjointe :

Séverine Bléneau-Serdel

Secrétaire de rédaction : Roselyne Messal

Chef de rubrique, Collection « L'Actualité

Chimique - Livres » : Minh-Thu Dinh-Audouin

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 et Katia Fajerweg,

TP : Xavier Bataille et Nicolas Cheymol, Histoire de

la chimie : Marika Blondel-Mégrelis, Comment ça

marche ? : Véronique Nardello-Rataj, Chimie des

aliments et du goût : Hervé This, À propos de :

Bernard Sillion, En bref : Séverine Bléneau-Serdel,

Roselyne Messal, Actualités de la SCF et Agenda :

Roselyne Messal, Livres et médias : Yves Dubosc

Comité de rédaction :

P. Arpino, H. Belhadj-Tahar, J. Belloni, E. Bordes-

Richard, J. Buendia, N. Capron-Joubert, C. Cartier

dit Moulin, C. Cordella, J.-C. Daniel, R.-E. Eastes,

E. Florentin, J.-P. Foulon, J. Fournier, F. Lafuma,

J.-F. Lambert, V. Lucas, N. Moreau, A. Ouali,

P. Pichat, A. Picot, M. Poite, M. Quarton,

F. Rocquet, E. Soulié, H. Toulhoat, M. Verdagner,

P. Vermeulin, D. von Euw

Partenariat : CNRS, Fondation Internationale de la Maison de la Chimie

Publication analysée ou indexée par :

Chemical Abstracts, base de données PASCAL

ÉDITION

Société Chimique de France

250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris

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

redaction@lactualitechimique.org

http://www.lactualitechimique.org

Directeur de la publication : Olivier Homolle,

président de la Société Chimique de France

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. 1

© SCF 2009 - Tous droits réservés

Dépôt légal : avril 2009

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 2009 - 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 SCF (hors membres associés) :

abonnement inclus dans la cotisation

Abonnement : SCF, Nadine Colliot

250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris

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

adhesion@stc.fr

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

## Le dossier

I à XII

La chimie intégrative : une évolution naturelle des concepts de chimie douce et de chimie supramoléculaire, par **R. Backov**

## Éditorial

2

Image de la science et culture scientifique, par **P. Rigny**

2

## Chroniques

3

*Communication de la chimie*

Gare aux pléonasmes !, par **R.-E. Eastes**

3

## À propos de

4

Création de l'Institut de Chimie du CNRS. Entretien avec sa directrice, Gilberte Chambaud, par **P. Rigny**

4

La journée « Chimie et Art, le génie au service de l'Homme »,

dans la série « Chimie et... » de la Maison de la Chimie, par **P. Rigny**

6

## Recherche et développement

8

Les nanodiamants élaborés par détonation : leur synthèse et leur utilisation en pyrotechnie, par **V. Pichot, M. Comet, E. Fousson et D. Spitzer**

8

Les nanofibres de carbone : un support de catalyseur polyvalent,

par **R. Vieira, B. Louis et C. Pham-Huu**

14

Détection de molécules à l'état de trace : analyse en temps réel

par ionisation chimique dans un spectromètre de masse haute résolution,

par **M. Heninger, J. Leprovost, L. Courthaudon, H. Mestdagh**

et **J. Lemaire**

19

La datation des eaux souterraines : importance des échanges de carbone

lors de l'infiltration des eaux vers la nappe, par **M. Gillon, F. Barbecot,**

**C. Marlin et E. Gibert**

25

Faut-il abandonner les poids atomiques standards ? La question se pose

à cause de l'étendue des compositions isotopiques des éléments,

par **E. Roth**

30

## Enseignement et formation

36

*Prix 2007 de la division Enseignement-Formation de la SCF*

Les concepts thermodynamiques : le point de vue du chimiste,

par **H. Lemarchand**

36

## Histoire de la chimie

42

La chimie française vers les mécanismes réactionnels (1800-1930),

par **L. Leclercq**

42

## En bref

51

## Agenda

52

### Index des annonceurs

CNRS Formation Entreprises	p. 18	EDP Sciences	p. 24
Culture Sciences-Chimie	p. 29	UdPPC	p. 41
EDIF	2 <sup>e</sup> de couv.		



### Couverture :

Exemples d'architectures complexes obtenues par chimie intégrative (voir p. X du dossier central), avec l'aimable autorisation de Rénal Backov.



## Image de la science et culture scientifique

**P**romouvoir l'image de la science et diffuser la culture scientifique : il y a un monde entre ces deux concepts.

Plus que jamais, l'évolution de la société interpelle la science sur les innovations et les développements techniques qu'elle connaît. Une attitude schizophrénique : d'un côté, les développements techniques sont chéris par nos concitoyens – les équipements high-tech se renouvellent à une telle vitesse que les objets offerts aujourd'hui n'existaient pas il y a cinq ans ; leurs succès commerciaux sont stupéfiants et obligent à la re-définition de ce que sont les « besoins fondamentaux » des citoyens – ; d'un autre côté, les gens « ont peur » – des rayonnements du téléphone portable, du micro-onde, etc. – et, sans la moindre notion de dose, des produits chimiques qui font pourtant leur vie quotidienne. Les débats de société ont lieu, les experts sont à l'œuvre (les agences techniques : AFSSET, AFSSA...), des conférences « citoyens » sont organisées, mais les conclusions de ces débats sont loin d'être partagées par toutes les parties prenantes : la susceptibilité, la fragilité, les soupçons, la méfiance sont là et peuvent freiner – freinent – des décisions positives pour l'évolution du pays. Quiconque a participé à de tels débats peut y regretter le règne du mélange – points historiques, conjoncturels, personnels, impressions, passions, tout intervient ensemble – et l'on se dit qu'il faudrait chez tous un plus haut niveau de culture scientifique pour que des méthodes de travail plus analytiques soient de mise, qui permettent l'échange d'arguments plus sereins, pour que le fossé entre « ceux qui disent qu'ils savent » et « les inquiets » se comble. Beaucoup est fait pour la culture scientifique : dans l'enseignement à tous niveaux, mais aussi dans les nombreuses associations qui s'attèlent à développer la « culture populaire ». Mais il est une vérité à ne pas masquer : apprendre une matière scientifique, c'est du travail, du temps, de l'obstination, parfois de la peine, ce n'est pas que du jeu, et ni à l'école, ni dans les associations, cette vérité n'est trop populaire.

Les volontaires de ces efforts (enseignants et enseignés) ne les font que s'ils sont soutenus, car le masochisme (disons : le dévouement) a des limites. C'est là toute l'importance d'assurer une

image positive à la science, pour que le public *a priori* estime cette curiosité qui anime les laboratoires, en évitant l'amalgame entre la science et ses applications – qui peuvent être des bénédictions pour l'humanité mais aussi lui apporter des catastrophes. De nombreux scientifiques se dépensent avec dévouement, imagination et enthousiasme auprès du public pour faire connaître l'activité scientifique. Les « fêtes de la science » et les « journées portes ouvertes » sont de grands succès ; nombre d'expositions ou manifestations scientifiques très bien accueillies viennent d'initiatives locales compétentes et désintéressées. Pour faire passer l'image, on doit rester dans le ludique, qui étonne et séduit, alors que la culture scientifique, c'est faire comprendre le doute et la rigueur (en travaillant) : deux domaines disjoints mais qu'il faut mobiliser ensemble.

La chimie – c'est bien connu – est malheureusement en délicatesse avec le public. Les chimistes s'en préoccupent de longue date et il faut saluer le remarquable travail de la Commission « Chimie et Société »\*, tant sur la culture scientifique que sur l'image de la chimie auprès du grand public. Il faut aussi saluer, pour les sciences physiques, chimiques et biologiques, la place qu'a su prendre le Palais de la découverte, qui réussit à utiliser ce moyen irremplaçable – tant pour développer la culture scientifique que pour éclairer l'image de la science – qu'est la méthode expérimentale, si difficile à mettre en pratique parce qu'elle est coûteuse en temps et en espace. Malgré son succès – ce qui montre que l'évaluation n'est pas toujours prise en compte –, le Palais de la découverte est aujourd'hui menacé dans son autonomie ou même son existence. Il s'agit d'une tentative malheureuse, qu'il faudrait considérer comme un grave recul pour la science dans notre pays.

**Paul Rigny**  
Rédacteur en chef

\*Institutions fondatrices de la Commission « Chimie et Société » : Académie de pharmacie, Académie des sciences - Section de chimie, Académie des technologies, Commissariat à l'énergie atomique (CEA), CNRS - Département Chimie, Comité national de la chimie, Fédération Gay-Lussac, Fondation de la Maison de la Chimie, Ministère de l'Éducation nationale et de la Recherche, Palais de la découverte, Société Chimique de France (SCF), Société de Chimie Thérapeutique, Union des Industries Chimiques (UIC), Union des professeurs de physique et de chimie (UdPPC), Union des professeurs de spéciales (UPS).

## Gare aux pléonasmes !

Le temps d'une chronique, quittons l'analyse philosophique du terme « chimique » pour revenir à des considérations didactiques plus pragmatiques. Il est en effet un défaut particulièrement répandu chez les chimistes, qui conduit à des formulations bizarres, voire nuisibles à la compréhension : la confusion dans l'emploi des notions de « substance » et de « molécule ».

Dans un article du numéro spécial de *L'Actualité Chimique* intitulé « Le chimiste et profane »<sup>(1)</sup>, nous évoquons la facilité avec laquelle le scientifique passe du monde réel au monde théorique et abstrait qu'il s'est construit pour l'explicitier. Physique quantique, thermodynamique chimique, calculs menés à l'aide de diverses transformées mathématiques..., autant d'exemples illustrant la virtuosité des scientifiques qui jonglent avec les concepts et raisonnent dans le monde de l'abstraction.

Or cette aptitude peut rapidement se muer en défaut lorsque, oubliant de revenir au monde réel, le scientifique s'engage dans une pratique de communication. Dans l'article mentionné plus haut, nous écrivions notamment : « [...] entraîné à jongler avec les faits avérés et les lois élaborées pour en rendre compte, [le scientifique] ne « sent » plus la nécessité de préciser ce qui relève de la réalité et ce qui est modélisation ou simulation. Ainsi à la question : « Pourquoi les carottes sont-elles oranges ? », il pourra par exemple répondre en termes de niveaux d'énergie dans les polyènes, dont le carotène, responsable de cette couleur, est un représentant. »

L'exemple le plus courant de ce défaut est illustré par l'anecdote suivante. Lors d'une Fête de la Science locale, un doctorant en chimie tente (et c'est tout à son honneur) d'expliquer aux passants les objectifs et les méthodes de la synthèse organique qu'il vient de réaliser. Pour ce faire, il agite un petit tube à essai, bien fermé, contenant quelques centaines de milligrammes d'une certaine poudre blanche. Et lorsqu'il parle de cette poudre, il évoque « sa molécule ».

Cela ne fait pourtant aucun doute : sauf exceptions rares, les chimistes manipulent non pas des molécules mais bien des substances, pures ou mélangées, à l'échelle macroscopique



*Tout est chimie ! Une illustration probablement non intentionnelle de la confusion entre substance et molécule. (Illustration de Y. Fastier).*

de leurs expérimentations. Mais ce doctorant, à la fois parce qu'il a en tête les étapes mécanistiques de sa synthèse et parce qu'il s'est assuré du degré de pureté de sa poudre blanche, ne peut la voir que sous la forme d'une représentation formelle et symbolique des molécules qui la composent.

Quels sont les risques de cette confusion, en termes de communication ? L'ouvrage *Tout est chimie !*<sup>(2)</sup> déjà évoqué dans les chroniques précédentes nous en donne l'illustration à la page 41 : « [Les chimistes] se servent de [leurs] récipients pour mesurer, peser, faire réagir des molécules chimiques entre elles et fabriquer de nouveaux matériaux. »

Des « molécules chimiques » ? La molécule, en tant que concept de la chimie, est chimique (dans le sens 2 de la classification établie dans le numéro d'octobre-novembre 2008<sup>(3)</sup>). Les auteurs l'emploient donc maladroitement au sens de « substances » et ajoutent l'adjectif « chimique » pour leur ajouter une dimension supplémentaire : celle de « réactif ».

Ainsi, pour être tombés dans le piège de la confusion entre réel et abstraction, ils laissent deux choix au jeune lecteur : 1) considérer que l'éditeur a laissé passer une coquille (en l'occurrence un pléonasme) et 2) imaginer, parce qu'au contraire il lui fait confiance, qu'il existe des molécules « non chimiques »...

Le lecteur saura-t-il nous proposer l'expression par laquelle il aurait été possible de remplacer celle de « molécule chimique » pour éviter tous les écueils en même temps ? Nous y reviendrons dans notre prochaine chronique.

**Richard-Emmanuel Eastes,**  
le 12 mars 2009

(1) Eastes R.-E., Les pièges de la médiation scientifique – Propositions de « bonnes pratiques », *L'Act. Chim.*, « Le chimiste et le profane : partager, dialoguer, communiquer, vulgariser, enseigner... », 2004, 280-281, p. 63.

(2) Jousot-Dubien C., Rabbe C., Illustrations de Y. Fastier, *Tout est chimie !*, Les minipommes, Le Pommier, Paris, 2006.

(3) Eastes R.-E., « Chimique comment ? » Des différentes façons d'être chimique, *L'Act. Chim.*, 2008, 323-324, p. 4.



Photo : S. Querbes

**Richard-Emmanuel Eastes** est agrégé de chimie, responsable du programme Communication-Éducation-Valorisation-Éthique du Département d'Études cognitives à l'École normale supérieure, Président de l'association Les Atomes Crochus et membre du Bureau de la Commission Chimie et Société.

# Création de l'Institut de Chimie du CNRS

## Entretien avec sa directrice, Gilberte Chambaud

**Paul Rigny : Au 1<sup>er</sup> janvier 2009, l'INC, Institut National de Chimie, a été créé au sein du CNRS. C'est une évolution chaleureusement saluée par la communauté des chimistes français qui y voient une chance pour l'épanouissement de leur discipline. Mais peut-être y aurait-t-il lieu de situer cette création dans le contexte de la réforme générale du CNRS qui a été entreprise ?**

**Gilberte Chambaud :** Une précision, pour être exacte : l'INC n'est encore que l'Institut de Chimie. Le « N » ne deviendra officiellement « National » qu'après accord de l'État et modification du décret organique du CNRS, modification en cours mais qui, comme chacun sait, demande un important délai administratif. Quoiqu'il en soit, la direction du CNRS, après approbation fin 2008 par son Conseil scientifique et son Conseil d'administration, met déjà en place au 1<sup>er</sup> janvier l'ensemble des mécanismes par lesquels les Départements scientifiques sont remplacés par des Instituts.

**Un petit mot, déjà, sur cette structure, avant d'aborder explicitement l'Institut de Chimie ?**

Volontiers, car elle reflète un important changement d'état d'esprit. Le CNRS est maintenant constitué de neuf instituts disciplinaires\* et, situés en son centre (son cœur, pourrait-on dire), trois « pôles d'intégration thématiques transversaux », d'où part la cohérence d'ensemble de l'organisme. Leurs noms sont : « Le développement durable au service de l'Homme », « Origine et maîtrise de la matière, nanosciences et nanotechnologies » et « La société en réseau ». Ces intitulés répondent, c'est bien clair, aux domaines qui marquent l'évolution de la société d'aujourd'hui et qui, comme tels, doivent inspirer la politique scientifique de notre organisme de recherche.

**Est-ce que, par conséquent, les pôles vont venir contraindre la politique scientifique des instituts ?**

Le mot « contraindre » ne s'appliquera pas, car les pôles sont le lieu de la réflexion scientifique collective entre les instituts, sous la coordination de la Direction générale. Les pôles ne sont pas des entités qui attribuent des moyens aux laboratoires, mais ils impulsent les actions disciplinaires ou pluridisciplinaires qui sont ensuite menées en responsabilité par les instituts ; pour plus d'efficacité, elles sont d'ailleurs placées chacune sous la coordination de l'un d'entre eux. Pour insister, je dirais que les pôles sont là pour éviter aux instituts de tourner sur eux-mêmes et pour, au contraire, s'enrichir les uns les autres : ils traduisent toute la puissance d'un organisme de recherche pluridisciplinaire.

**Décririez-vous alors la nouvelle structure du CNRS comme matricielle – avec des instituts (opérationnels) en ligne et les pôles (fonctionnels) en colonne ?**

Nous voulons mettre en place une structure beaucoup plus intégrée qui évite les conflits si classiques dans les structures matricielles. Un meilleur schéma serait d'imaginer les pôles au centre et les instituts rayonnant autour de lui : les directions des pôles et celles des instituts sont ainsi le centre unique du

CNRS – telle est notre ambition. Elle nous paraît indispensable pour assurer la pérennité du CNRS.

**Si les conflits sont en effet fréquents au sein des structures matricielles, c'est à cause des conflits intrinsèques qu'implique la répartition des crédits entre les lignes opérationnelles. Le nouveau graphisme de votre structure ne va pas les dissoudre comme par enchantement.**

Il est certain que la question de la répartition des moyens porte en germe le succès ou l'échec d'une structure complexe. Ce qui détermine la situation, en fait, c'est l'action de la Direction générale de l'organisme. Elle est là pour définir une éthique d'organisme entre les responsables et, en premier lieu, pour mettre à la tête des pôles et des instituts, des personnalités avec lesquelles on puisse maintenir cette éthique.

**Peut-être pouvons-nous aborder maintenant le « fonctionnement » des instituts en voyant dans un premier temps leur fonctionnement budgétaire, qui est le moyen de bien saisir le rôle qui leur est dévolu ? À quelles modifications peut-on s'attendre dans ce domaine ?**

Pour, précisément, que les relations entre instituts soient satisfaisantes, il est en effet indispensable que des règles claires soient définies pour la répartition des moyens budgétaires entre eux. Il apparaît nécessaire, à ce stade, de formaliser le double rôle d'agence et d'opérateur que joue chaque institut au sein du CNRS. Ainsi, dans les laboratoires de l'INC, nous avons environ 1 700 chercheurs chimistes et 150 chercheurs d'autres instituts du CNRS (essentiellement physiciens et biologistes) ; par ailleurs, environ 400 de nos chercheurs sont affectés dans les laboratoires d'autres instituts du CNRS. Ces chiffres permettent de calculer, pour chaque nature de crédit (crédit récurrent, équipement mi-lourd, par exemple) le montant que nous dépendons en tant qu'opérateur dans nos laboratoires et en tant qu'agence dans les laboratoires des autres instituts. Ces chiffres, évalués et mis à jour chaque année, seront la base de dotations identifiées (et « non fongibles ») des instituts.



**Qui dit « mise à jour » dit arbitrage. Le Ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche aura-t-il son mot à dire dans cet arbitrage des moyens des instituts ?**

Le Ministère continuera à attribuer un budget global au CNRS. L'arbitrage des moyens entre les instituts reste l'affaire de la Direction générale du CNRS.

**Quels effets de l'évolution des procédures budgétaires les laboratoires verront-ils ?**

Ils y gagneront ce que l'on gagne par la transparence, c'est-à-dire une meilleure clarté – en général une meilleure sécurité aussi, lorsqu'ils sont financés par plusieurs instituts. En fait, nous nous attachons à responsabiliser au maximum la direction des laboratoires ; ainsi, nous introduisons une souplesse supplémentaire sur l'utilisation de leurs crédits pour différentes natures de dépenses.

**S'il était important de clarifier le fonctionnement entre instituts, composantes du CNRS, il l'est peut-être encore plus de clarifier les relations entre CNRS et universités sur la gestion des unités qui leur sont communes.**

La diversité des situations est telle à l'heure actuelle qu'il faut clarifier la typologie de nos laboratoires pour définir des règles qui limitent les formalités administratives et instaurent une réelle transparence. À côté de ses 11 unités propres de recherche (UPR), l'INC conduit ses recherches dans 141 unités mixtes (UMR) avec d'autres organismes (dont 117 avec les universités), et il intervient aussi dans une quarantaine d'équipes d'accueil universitaires et des laboratoires d'organismes de recherche autres que le CNRS (*la base de ces chiffres est reprise de l'exercice 2008 ; les chiffres 2009 pourraient différer légèrement*). Les 117 unités mixtes avec les universités peuvent être de trois types très différents : pour certaines, l'INC apporte l'essentiel des moyens, en particulier humains et techniques, et la gestion de l'ensemble des moyens financiers lui sera confiée ; pour d'autres à l'inverse, c'est l'université qui apporte l'essentiel des moyens et assurera la gestion financière globale ; dans d'autres unités, les rôles des partenaires sont plus équilibrés : la responsabilité de la gestion sera décidée au cas par cas, au moment de la contractualisation de l'unité, la mixité de gestion actuelle restant possible.

**Malgré tous les efforts, la grande diversité des situations ne menace-t-elle pas d'être cause de frottements ?**

Le risque existe, mais des précautions sont prises. Une commission spécifique, composée de secrétaires généraux d'organismes de recherche et d'universités, a travaillé en 2008. Elle a produit un « cahier des charges » à respecter sur la gestion des finances et des contrats.

**La création des instituts va-t-elle s'accompagner d'une nouvelle répartition des moyens administratifs entre la Direction générale du CNRS et les instituts ?**

L'existence de neuf instituts en son sein est compatible avec un CNRS fort. Le rôle de la Direction générale, c'est une évidence, s'en trouve même renforcé par l'absolue nécessité d'une harmonie entre les composantes disciplinaires qui exige une vigilance sans faille sur l'application des règles. Ce rôle appelle le maintien de moyens administratifs et logistiques centralisés en matière de finances, ressources humaines, politique et gestion des relations extérieures (académiques et industrielles ; nationales, européennes et internationales), communication. C'est une condition au maintien de l'efficacité de l'organisme et du rôle qu'il doit jouer.

**La motivation du milieu est aussi là, derrière les ambitions de l'Institut et je me réjouis [...] de l'enthousiasme et de l'implication des personnels des laboratoires.**

**Vous citez semble-t-il des champs qu'on verrait mal sortir de la responsabilité d'un institut, comme par exemple la politique extérieure industrielle ou internationale. Il faut nous éclairer là-dessus.**

Je ne souhaiterais pas que des ambiguïtés s'introduisent sur ce point : l'Institut de Chimie du CNRS, lorsqu'il sera « national », aura pour rôle de rassembler la chimie au niveau national ; il jouera un rôle de coordination de la recherche académique pour un secteur bien identifié – en particulier pour favoriser les relations avec les acteurs industriels du domaine – ; il organisera la représentation de la communauté des chimistes au sein des instances d'expertise et de réglementation nationales et internationales ; il animera et coordonnera les actions scientifiques dans le domaine de la chimie (aux niveaux national et international) en soutenant des laboratoires associés, en coordonnant des actions thématiques. Mais bien évidemment, toutes ces missions conduites dans le domaine de la chimie doivent entrer dans la politique générale de l'organisme et déclinent d'ailleurs souvent pour la chimie les lignes tracées par la Direction générale. La cohérence d'un ensemble aussi diversifié, qui requiert une grande vigilance, sera assurée du fait de la centralisation des services fonctionnels mieux que par des services délocalisés dans les instituts.

**Pensez-vous avec la création de l'Institut de Chimie avoir tous les moyens pour assurer épanouissement et visibilité à la chimie, domaine technique et scientifique qui souffre souvent d'une mauvaise image ?**

Nous avons grâce à cet Institut ainsi qu'au renouveau du CNRS, les outils pour réussir des objectifs ambitieux.

L'ambition est d'ailleurs tout à fait à sa place pour la chimie, qui fait l'objet de demandes dans pratiquement toutes les questions que se pose la société d'aujourd'hui. Qu'on songe aux questions de santé pour lesquelles la compréhension qu'apporte la chimie est devenue la condition obligatoire du succès, au domaine de l'agriculture, de l'alimentation, de la toxicologie qui font constamment appel à la chimie, ou encore au vaste domaine de l'énergie et de l'environnement que l'actualité ne cesse de mettre en avant et qui sont la base d'une large branche de l'activité industrielle du pays.

La motivation du milieu est aussi là, derrière les ambitions de l'Institut, et je me réjouis à chacune de mes visites sur le terrain de l'enthousiasme et de l'implication des personnels des laboratoires de l'Institut.

D'un autre côté, il est bien évident que le mot « moyens » a aussi sa dimension quantitative – et particulièrement critique, même. Il est évident que nous avons des idées et des projets pour des moyens supérieurs à ceux que nous pouvons espérer ; et nous savons qu'il nous faudra nous battre pour les faire reconnaître au niveau souhaitable. Mais nous sommes confiants grâce à l'attrait de la chimie, sa science et son industrie, à la qualité de nos équipes, et à notre place dans un CNRS renouvelé.

**Madame la directrice, nous vous remercions de cette conversation.**

\* Institut de chimie (INC) ; Institut Écologie et environnement (INEE) ; Institut de physique (INP) ; Institut national de physique nucléaire et physique des particules (IN2P3) ; Institut des sciences biologiques (INSB) ; Institut des sciences humaines et sociales (INSHS) ; Institut des sciences mathématiques et de leurs interactions (INSMI) ; Institut des sciences et technologies de l'information et de l'ingénierie (INSTI) ; Institut national des sciences de l'univers (INSU).

# La journée « Chimie et Art, le génie au service de l'Homme »

Dans la série « Chimie et... » de la Maison de la Chimie

Paul Rigny

Un colloque original s'est tenu le 28 janvier dernier à la Maison de la Chimie : « Chimie et Art, le génie au service de l'Homme ». Malgré son côté non conventionnel pour les scientifiques, ce n'est pas tant le sujet du colloque qui était original, mais plutôt la présence parmi les conférenciers de deux artistes, purs artistes. Sans concession, leur discours peut paraître bien abstrait, voire provoquant à l'auditeur – c'est-à-dire probablement aussi éloigné de l'esprit du chimiste que peut l'être la science chimique pour un créateur artistique. Exemples : pour l'un (SARKIS), « (l'artiste) offre par son regard, des blocs de sensations et nous fait comprendre la but de l'art qui, avec les moyens des matériaux, arrache de la perception des sensations » ; pour l'autre (M.A. Thébault), « si la création de forme prototypique et générique apparaît l'un des enjeux du travail des sculpteurs, n'est-elle pas aussi celle qui conditionne la valeur recherche des scientifiques ? »

Dérangeantes, voire déclarées complètement incompréhensibles pour une partie du public, ces conférences nourrissaient cependant les conversations de l'intermédiaire, imposant aux chimistes la présence d'un autre monde. Et si « la chimie est partout », ne faut-il pas aussi qu'elle prenne conscience de ses limites : un monde existe qui, peut-être, utilise la chimie, mais qui ne la comprend guère ? La haute ambition de la journée de s'adresser au plus large public pour faire prendre conscience de l'existence de la chimie était malgré tout, nous semble-t-il, bien servie par l'initiative hardie du mélange des genres.

Tout de même, heureusement, le socle de la journée était constitué de belles conférences scientifiques de chimistes et de spécialistes des œuvres d'art qui questionnent la chimie et en apprécient les réponses. On a pu apprendre qu'une fabrication à grande échelle (industrielle, dirait-on aujourd'hui) de produits artificiels s'était développée en Égypte il y a deux ou trois millénaires autour de l'utilisation des fards pour les yeux, mesurer les apports exceptionnels du Laboratoire de recherche du Musée du Louvre à la compréhension des objets d'art (les bronzes, les verres) et peut-être surtout à travers ces objets, à celle de « la couleur ! » – concept, propriété, sensation ? – si classique, si riche et si

méconnue, qu'on a vu approchée par les conservateurs de musées, les analystes d'œuvres ou d'objets, et aussi par la physico-chimie la plus moderne.

Ambition de la journée oblige : les conférenciers n'étaient pas uniquement là pour leurs savoirs mais aussi pour leur remarquable « savoir communiquer » – à côté d'artistes, spécialistes de la communication avec le public, il fallait bien relever le gant. La très nombreuse assistance (plus de 800 participants) a pu se trouver fière de cette chimie ailleurs si contestée et continuera probablement à participer en rangs serrés aux prochaines manifestations du cycle « Chimie et ... ».

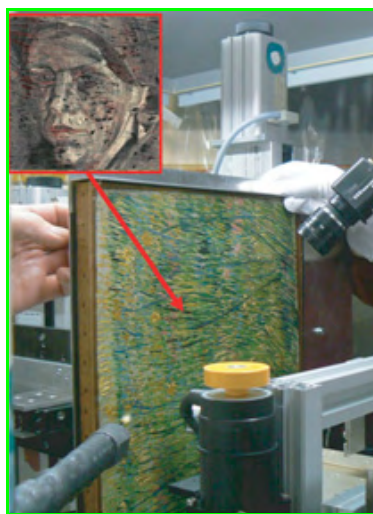
**Conversation avec Robin J.H. Clark, premier lauréat du prix Franklin-Lavoisier**



Créé le 5 décembre 2007 par la Chemical Heritage Foundation et la Fondation de la Maison de la Chimie, ce prix distingue une contribution exemplaire dans le domaine de la chimie pour : mettre en valeur le patrimoine scientifique et industriel, en particulier aux États-Unis et en France ; promouvoir l'histoire des sciences et industries chimiques ; resserrer les liens franco-américains dans les domaines des sciences et industries chimiques. À l'occasion de la journée « Chimie et Art », il a été remis pour la première fois au professeur Robin J.H. Clark (Sir William Ramsay Professor, University College London) pour sa contribution à l'authentification et l'analyse historique d'œuvres d'art d'importance majeure.

**Jusqu'à récemment, votre carrière a été consacrée à la chimie inorganique fondamentale, en particulier à la caractérisation des éléments de transition dans les solides naturels. Pourtant, le prix Franklin-Lavoisier qui vous est remis aujourd'hui récompense une activité de recherche plus appliquée : celle d'un chimiste qui se met au service des œuvres d'art. Quel « accident » a causé cette rupture dans vos recherches ?**

**Robin J.H. Clark :** Il n'y a pas réellement eu de rupture, car dans l'étude des solides minéraux proposés par notre département de géologie, c'est le problème de la couleur des minéraux qui m'intéressait – et leur connexion avec les éléments de transition présents. Le point de départ a été une question posée par les chercheurs d'un laboratoire d'une galerie londonienne. Il y avait sur une peinture deux zones de bleus légèrement différents ; était-il possible d'identifier deux pigments différents ? La réponse m'a été toute simple à trouver : il s'agissait du même pigment, l'azurite (un



**L'analyse d'Un coin d'herbe de Van Gogh a dévoilé le portrait d'une femme (avec l'aimable autorisation du professeur Koen Janssens Université d'Anvers, Belgique).**



carbonate de cuivre), et la différence de couleur était due à la différence des tailles de grains (3  $\mu\text{m}$  pour le plus clair, 30  $\mu\text{m}$  pour le plus foncé). En fait, le vrai facteur qui a déclenché mon engagement a été la réaction qu'a rencontrée ma réponse : que j'aie pu trouver en quelques minutes l'explication qu'ils cherchaient depuis des mois d'une part les a chagrinés et d'autre part m'a fait réaliser tout le potentiel de ce champ de recherche.

**Avez-vous été encouragé par votre université dans cette nouvelle orientation ? Par exemple, une formalisation ou une organisation des contacts entre l'université et le milieu de l'art s'est-elle mise en place ?**

Absolument pas ! Mais comme membre de l'University College, je pouvais personnellement approcher galeries et musées et m'enquérir de sujets possibles. En particulier, j'ai exploré le domaine des manuscrits et des enluminures auprès de la British Library – mais sans être sûr que cela conduirait à des résultats. Après quelques années, c'est devenu beaucoup plus facile : j'avais déjà une réputation dans le domaine et les questions provenant des bibliothèques affluaient. Le domaine s'est développé, il rencontrait un grand intérêt de la part des conservateurs, en particulier en Europe, et ceci se traduisait par de nombreuses candidatures d'étudiants à venir dans mon laboratoire.

**Pour assurer le financement de ces étudiants, ne fallait-il pas une reconnaissance formelle de l'université, par exemple par la création d'un cursus spécialisé ?**

L'université n'apportait aucune contribution explicite et tout était laissé à mon initiative – y compris l'enseignement. Il fallait que les étudiants viennent avec leur financement, mais ce n'était pas un réel problème : le programme Erasmus m'a apporté un grand nombre d'étudiants de tous les pays d'Europe, mais rien n'est venu des institutions britanniques.

**Votre recherche sur les œuvres d'art était en quelque sorte « illégale » ?**

En tout cas, elle n'était pas explicitement soutenue. Les crédits d'équipement que m'a apportés le EPSRC (Engineering and Physical Sciences Research Council) n'ont jamais pu être argumentés sur ces recherches – tout au plus pouvait-on les mentionner comme recherches accessoires.

**Si ces recherches ont difficilement trouvé pignon sur rue en Grande-Bretagne, en a-t-il été de même à l'étranger ?**

Dans plusieurs pays, les grands musées se sont créés de capacités scientifiques : le laboratoire du Louvre est particulièrement notable, mais il en existe d'autres en Belgique, en Hollande par exemple, ou aux États-Unis, au Getty Museum dont dépend le MOMA (Museum of Modern Art de New York).

**Maintenant que vous avez le statut de professeur émérite et que le domaine dans lequel vous avez été pionnier a pris de l'épaisseur, n'avez-vous pas songé à valoriser vos compétences en créant une activité d'expertise privée ?**

J'aurais pu le décider et beaucoup de collègues l'auraient fait à ma place. Mais personnellement, je ne souhaitais pas assumer les tâches non scientifiques qu'aurait impliquées le statut d'expert. Également, c'était dans une large mesure incompatible avec la possibilité d'utiliser les instruments scientifiques du laboratoire sans participer au coût de leur fonctionnement. Mon réel objectif est plus prosélyte : faire connaître plus largement l'intérêt des techniques que j'utilise – en particulier de la microscopie Raman – pour caractériser les œuvres d'art et j'ai beaucoup de projets selon cette ligne.



Appareillage pour l'étude d'objets volumineux comme, ici, la Bible de Gutenberg (Clark R.J.H., *C. R. Chimie*, 2002, 5, p. 7).

Prochainement en librairie,  
dans la collection *L'Actualité Chimique - Livres* :

**LA CHIMIE ET LA MER**  
ensemble au service de l'Homme

*l'actualité chimique*

EDP  
SCIENCES

Réservez votre journée  
pour le prochain colloque :

**CHIMIE ET ALIMENTATION**  
pour le bien-être de l'Homme

7 octobre 2009  
Maison de la Chimie - 28 rue Saint-Dominique, 75007 Paris

*l'actualité chimique*

FFC

# Les nanodiamants élaborés par détonation

## Leur synthèse et leur utilisation en pyrotechnie

Vincent Pichot, Marc Comet, Éric Fousson et Denis Spitzer

**Résumé** Des particules nanométriques monocristallines de diamant sont élaborées par détonation d'explosifs à l'Institut franco-allemand de recherches de Saint-Louis (ISL). Le carbone  $sp^3$  constitutif du réseau cristallin du diamant résulte du processus de décomposition de la charge explosive dont la formulation est sous-oxygénée. La pression nécessaire à la formation du diamant est générée dans l'onde de détonation. Au plan expérimental, l'explosion a lieu dans une cuve d'acier conçue à cette fin. Les nanodiamants sont séparés des produits de détonation récupérés par une série de traitements physiques et chimiques destinés à éliminer les impuretés métalliques ainsi que les fractions carbonées non désirées. La littérature internationale rapporte un certain nombre d'utilisations pratiques des nanodiamants élaborés par détonation, dans des domaines aussi variés que le polissage ultime, le co-dépôt électrolytique de métaux, la catalyse hétérogène ou l'extraction de protéines. En revanche, l'incorporation de nanodiamant en tant qu'agent réducteur dans les compositions énergétiques explosives n'a jamais été décrite. Les recherches conduites à l'ISL sur ce sujet ont montré que ce type d'explosif présente des caractéristiques très spécifiques, étroitement liées aux propriétés physico-chimiques propres du diamant.

**Mots-clés** **Diamant, nanodiamant, détonation, explosifs, pyrotechnie.**

**Abstract** **Detonation synthesis of nanodiamonds: use of these nanoparticles in pyrotechnics**  
Nano-sized monocrystalline diamond particles have been prepared by explosives detonation at the Institut franco-allemand de recherches de Saint-Louis (ISL). The  $sp^3$  carbon composing the diamond crystalline network comes from the decomposition of the explosive charge which is slightly under-oxygenated. The pressure required to produce diamond is generated in the shock-wave detonation. From an experimental point of view, the explosion takes place in a steel tank, specifically designed for this purpose. The nanodiamonds are separated from the recovered detonation products by several physical and chemical treatments used to remove the metallic impurities as well as the non-diamond carbonaceous phases. Several applications of detonation nanodiamonds are reported in the literature. Some of these applications are the ultrafine polishing, the co-electroplating with metallic substances, the heterogeneous catalysis and the proteins extraction. However, the use of nanodiamond as reducing agent in energetic explosive compositions has never been reported. The researches performed at the ISL on this topic have shown that this kind of explosive exhibits specific characteristics which can be correlated to the intrinsic physico-chemical properties of diamond.

**Keywords** **Diamond, nanodiamond, detonation, explosives, pyrotechnics.**

Le diamant est la variété allotropique la plus dense et la moins commune de l'élément carbone. Dans ce composé, les atomes de carbone sont liés entre eux par des liaisons covalentes  $sp^3$  qui définissent un réseau cristallin tridimensionnel tétraédrique très peu compact [1]. Le diagramme de phase du carbone montre que le diamant ne se forme qu'à des pressions extrêmement élevées en l'absence de substances oxydantes. C'est la raison pour laquelle le diamant est un matériau métastable dans les conditions normales de température et de pression. Les conditions extrêmes qui prévalaient lors de la formation de l'écorce terrestre ont conduit à la formation du diamant naturel. La reconstitution en laboratoire de ces conditions permet, en présence d'un catalyseur, d'élaborer du diamant par compression d'un précurseur de type graphitique. Des particules nanométriques de carbone ont été utilisées pour produire des diamants nanométriques sous très haute pression statique [2]. Depuis le début des années 80, de nombreuses études ont rapporté l'élaboration de diamant

sous forme de films polycristallins par différentes méthodes de dépôt chimique en phase vapeur. Ces méthodes consistent à pyrolyser sous pression réduite un précurseur organique en utilisant divers moyens d'activation : fil chaud, micro-ondes, torche à plasma.

Le but de cette étude est de présenter la méthode de synthèse sous choc dynamique [3] qui consiste à produire le diamant à partir des atomes de carbone contenus dans des molécules organiques explosives. Les conditions extrêmes nécessaires à la formation du diamant sont produites par la mise en détonation de l'explosif. En raison de la brièveté du phénomène de détonation, les diamants formés de cette façon sont de taille typiquement nanométrique. Leur taille moyenne, qui ne dépasse pas cinq à dix nanomètres, est approximativement un million de fois plus petite que celle des diamants utilisés en joaillerie.

D'un point de vue chimique, le diamant classique est considéré comme étant inerte sous atmosphère oxydante jusqu'aux environs de 500 °C. Sous atmosphère neutre, la

conversion en graphite se produit lorsque la température dépasse 1 100 °C. D'un point de vue physique, le diamant possède une densité élevée (3,51 g.cm<sup>-3</sup>), une conductivité thermique exceptionnelle (20 W.cm<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>), un faible coefficient d'expansion thermique (8 x 10<sup>-7</sup> K<sup>-1</sup>) et une dureté considérable [4]. Ces propriétés en font un matériau exceptionnel dont la structuration à l'échelle nanométrique suscite l'intérêt de chercheurs de plusieurs disciplines scientifiques.

Il convient enfin de remarquer qu'à l'heure actuelle, la synthèse de diamant nanométrique par détonation n'est étudiée que dans un nombre assez réduit de pays (Russie, États-Unis, Chine). Les pionniers dans ce domaine furent les Russes qui découvrirent cette méthode en 1963 [5]. En Europe, l'Institut franco-allemand de Saint-Louis (ISL) est la seule structure qui dispose des moyens et des compétences techniques nécessaires pour élaborer des nanodiamants par détonation de compositions explosives ou par compression sous choc de précurseurs carbonés.

## La synthèse du nanodiamant

La synthèse de nanodiamants par détonation consiste à faire exploser une charge contenant du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote. La proportion d'oxygène, couramment appelée « balance en oxygène » en pyrotechnie [6], doit être fixée de sorte que le carbone soit excédentaire. Pour cela, il faut considérer la gazéification de l'explosif avec la formation des espèces principales suivantes : CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub> et NO, et définir une formulation qui contient un excès de carbone. Les hexolites, mélanges de trinitrotoluène et d'hexogène (figure 1), sont les compositions explosives les plus fréquemment utilisées. Le TNT apporte l'excès de carbone nécessaire pour former les nanodiamants, alors que le RDX accroît la pression générée par la détonation.

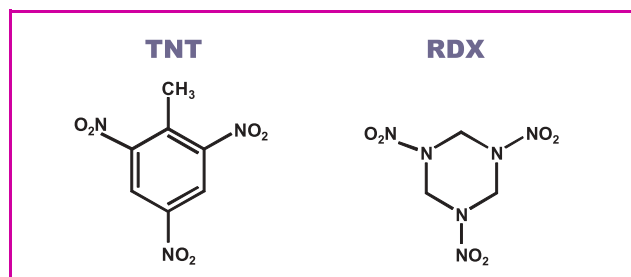


Figure 1 - Les hexolites sont des formulations explosives obtenues en mélangeant du 2,4,6-trinitrotoluène (TNT, appelé aussi tolite) et de l'hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX ou hexogène).

La composition classiquement utilisée à l'ISL est l'hexolite 30/70 contenant respectivement 30 % en masse de RDX et 70 % de TNT [7]. La charge explosive est obtenue en pressant ou en coulant l'hexolite sous forme de cylindres de quelques centaines de grammes. Contrairement au RDX, le TNT peut être manipulé à l'état fondu, car il existe un grand intervalle de température entre sa fusion (82 °C) et sa décomposition (240 °C). Dans les hexolites, les particules de RDX se trouvent donc enrobées par le TNT.

La synthèse a lieu dans une cuve de détonation en acier conçue pour résister à l'explosion d'un demi-kilo d'équivalent TNT. La charge explosive est placée dans une poche remplie

d'eau suspendue au centre de la cuve. La capacité calorifique élevée de l'eau a pour effet de refroidir rapidement les produits de détonation, ce qui permet de conserver la structure diamant du carbone en évitant les phénomènes d'oxydation au contact de l'atmosphère et de graphitisation. La chaîne pyrotechnique d'amorçage est constituée d'un détonateur positionné dans un relais d'hexocire<sup>(1)</sup> graphitée collé à la charge. L'explosion est initiée en envoyant une impulsion électrique au détonateur. À l'issue du tir, les nanoparticules produites par la détonation sont en suspension dans l'air. Elles se déposent progressivement sur les parois de la cuve sous forme d'une suie de couleur noire qui est collectée en nettoyant l'intérieur de la cuve avec de l'eau déminéralisée. Les boues résultantes sont récupérées par drainage.

La première étape du processus de purification consiste à éliminer par filtration sommaire (tamis,  $\Phi < 800 \mu\text{m}$ ) les débris macroscopiques provenant du dispositif utilisé pour positionner et amorcer la charge. Une seconde filtration est mise en œuvre (tamis,  $\Phi < 80 \mu\text{m}$ ) pour éliminer les fragments micrométriques de matière provenant de l'érosion de la surface de la cuve par la détonation. La majeure partie de l'eau est éliminée par siphonage, après avoir laissé décanter la phase solide en suspension. La phase sédimentée est ensuite étuvée avant d'être pulvérisée par broyage. Après ces traitements préliminaires, la suie obtenue contient encore une certaine quantité d'impuretés qu'il faut éliminer. Ces impuretés sont composées de particules de métal et d'oxydes métalliques ainsi que de fractions carbonées telles que le graphite et le noir de carbone. Les particules contenant des métaux proviennent essentiellement des parois de la cuve et du dispositif d'amorçage. Elles sont dissoutes au moyen d'un traitement acide approprié qui n'attaque pas les fractions carbonées. La solution acide est éliminée par des cycles successifs de dilution, sédimentation, siphonage. Le diamant est séparé des fractions carbonées non souhaitées par un traitement d'oxydation sélectif mis au point à l'ISL.

Le rendement massique final en nanodiamants après purification est d'environ 5 % de la masse d'hexolite utilisée. En revanche, le rendement réel, calculé en se fondant sur la quantité de carbone chimiquement disponible dans une hexolite 30/70, s'élève à 40 %.

## Suivi du traitement de purification

Le traitement de purification de la suie de détonation décrit ci-dessus constitue l'étape la plus délicate du procédé d'élaboration des nanodiamants [8]. Le suivi de ce traitement nécessite d'associer plusieurs techniques analytiques :

- l'analyse thermogravimétrique (ATG) est utilisée pour démontrer que le traitement acide diminue de façon substantielle la proportion d'impuretés contenant des éléments métalliques ;
- la spectroscopie Raman est utilisée pour suivre de manière semi-quantitative la diminution de la teneur en graphite lors du traitement d'oxydation ;
- l'analyse numérique du niveau de noir des photographies des suies permet de mesurer l'éclaircissement progressif de la suie de détonation au cours du traitement d'oxydation. L'abaissement du niveau de noir peut être corrélé à l'élimination progressive, dans la suie de détonation, des espèces carbonées absorbant la lumière telles que le graphite ou le carbone amorphe.

## Méthodes de caractérisation du diamant nanométrique purifié

La microscopie électronique en transmission (MET) (figure 2a) et la microscopie à force atomique (AFM) (figure 2b) permettent d'observer la géométrie, l'agencement et la taille des nanodiamants. Les analyses de ces clichés montrent que les nanodiamants ont une forme sphérique, qu'ils sont agglomérés et qu'ils ont une taille homogène de 5 nm.

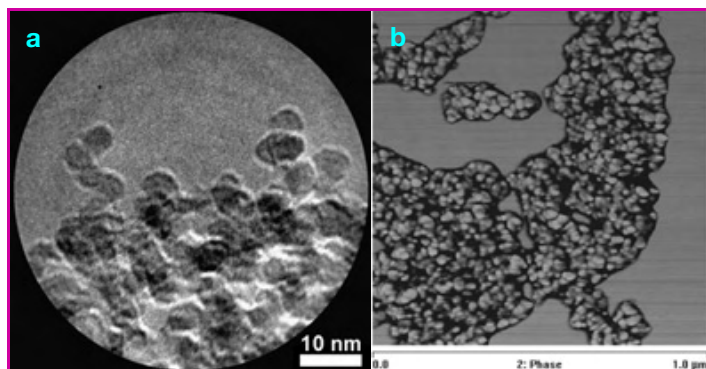


Figure 2 - Observation par microscopie électronique en transmission (a) et par microscopie à force atomique (b) de nanodiamants élaborés par détonation d'hexolite 30/70.

Comme le laisse prévoir le procédé d'élaboration, l'aire spécifique des nanodiamants est très importante ( $> 380 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ). Cette valeur indique que les nanoparticules unitaires de diamant ne sont pas poreuses et que les agrégats supraparticulaires observés par MET sont en réalité constitués de particules pouvant être dissociées. Les études par granulométrie classique et nanogranulométrie réalisées sur des suspensions aqueuses de nanodiamants confirment la présence de particules élémentaires indépendantes ( $\Phi = 5 \text{ nm}$ ), d'entités de tailles plus importantes et d'amas de tailles typiquement micrométriques ( $1 < \Phi < 10 \mu\text{m}$ ). La pycnométrie<sup>(2)</sup> à l'hélium montre que la densité des nanodiamants est inférieure à celle du diamant massif ( $3,18 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  au lieu de  $3,51 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ). Cet abaissement de densité est lié à la présence de fonctions chimiques recouvrant la surface des particules de nanodiamant (figure 3).

L'analyse élémentaire quantitative montre que ces groupements fonctionnels sont composés d'oxygène, d'hydrogène et d'azote, et représentent 16 % de la masse du nanodiamant. D'après la littérature, ces fonctions de surface peuvent être de différentes natures [9]. Étant donné la nature du traitement de purification mis en œuvre à l'ISL et les observations réalisées par spectrométrie infrarouge, les principaux groupements de surface sont de type hydroxyle (OH), carbonyle (C=O), carboxyle (COOH), amine ( $\text{NH}_2$ ) et amide ( $\text{CONH}_2$ ). Ils sont impliqués dans l'agrégation des nanodiamants en structures submicrométriques et micrométriques. L'assemblage d'édifices supraparticulaires peut se faire de manière réversible par des liaisons hydrogène qui s'établissent directement entre les groupements de surface ou par l'intermédiaire des molécules d'eau d'adsorption [10-11]. L'agrégation peut également se produire par formation de liaisons covalentes entre les nanodiamants. La littérature rapporte ainsi l'existence de liaisons éther (C-O-C) qui se forment entre les particules, par déshydratation des groupements hydroxyyles [12-13]. Dans ce cas, la séparation des particules

élémentaires est plus difficile et requiert un traitement chimique spécifique.

La détermination de l'aire spécifique, de la densité et de la composition des nanodiamants a permis d'évaluer le diamètre des particules de nanodiamant ( $\Phi = 5 \text{ nm}$ ) ainsi que l'épaisseur de la couche de fonctions de surface qui les recouvrent ( $E = 0,35 \text{ nm}$ ). La valeur calculée pour l'épaisseur indique que la surface des nanodiamants n'est pas recouverte de fonctions pendantes complexes. La mesure par thermogravimétrie de la proportion d'eau adsorbée par les nanodiamants permet d'évaluer l'épaisseur de la couche d'hydratation à  $0,12 \text{ nm}$ , ce qui correspond à un film monomoléculaire (figure 3).

La taille moyenne des cristallites élémentaires de nanodiamant, calculée à partir des diffractogrammes de rayons X en utilisant la formule de Scherrer, est de  $4 \text{ nm}$ . Cette valeur est en bon accord avec les observations réalisées par microscopie en transmission et les résultats des calculs fondés sur les mesures d'aire spécifique. La poudre de nanodiamants est donc composée de particules nanométriques monocristallines.

## Dispersion des nanodiamants en phase liquide

La plupart des applications pratiques des nanodiamants suppose qu'ils puissent être dispersés en phase liquide. Les conditions nécessaires pour obtenir des suspensions stables de particules solides dans un liquide sont bien connues [14]. En ce qui concerne le dispersant, il doit posséder une viscosité importante et une densité aussi proche que possible de celle du matériau à disperser. Étant donné que certaines applications ne laissent aucun degré de liberté quant au choix du dispersant, il est nécessaire de travailler sur l'aptitude des particules de nanodiamant à être dispersées. Pour cela, deux approches complémentaires sont étudiées : la désagrégation

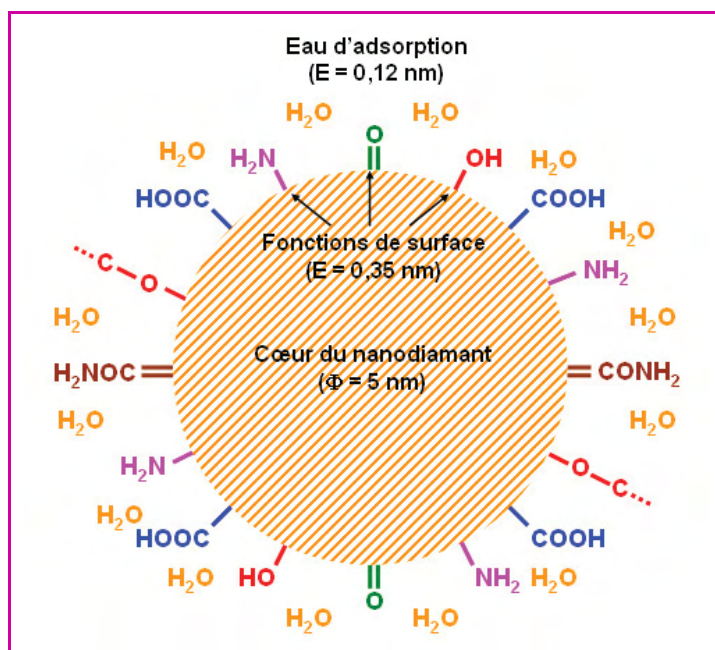


Figure 3 - Représentation schématique d'un nanodiamant élaboré par détonation.

Le cœur de la particule est composé de diamant cristallisé, la surface est recouverte de groupements fonctionnels sur lesquels s'adsorbent des molécules d'eau.

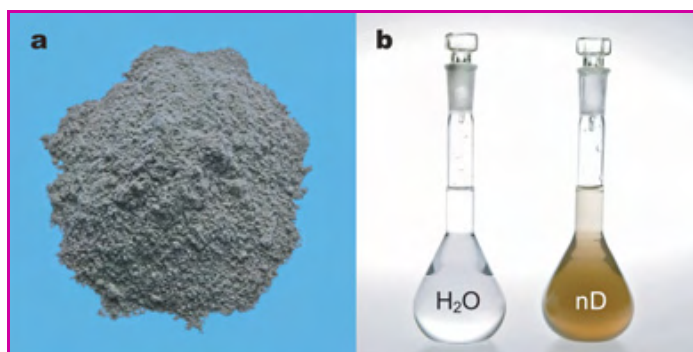


Figure 4 - Aspect macroscopique d'une poudre de nanodiamants élaborés par détonation après purification (a) et d'une dispersion dans l'eau de ces nanodiamants (nD) aux côtés d'une fiole de référence contenant de l'eau pure (b).

des agglomérats supraparticulaires en nanodiamants unitaires et la fonctionnalisation de la surface des nanodiamants par des espèces susceptibles de favoriser leur dispersion dans un milieu liquide donné.

Les suies de détonation contiennent des nanodiamants encapsulés dans une gangue de différentes espèces carbonées : carbone amorphe, graphite, structures de type fullerènes [15]. Cette fraction carbonée limite la dispersion dans l'eau des suies de détonation parce qu'elle joue le rôle d'un ciment entre les nanoparticules et qu'elle possède un caractère hydrophobe. Le traitement d'oxydation développé à l'ISL permet d'éliminer sélectivement les fractions carbonées non souhaitées et de fonctionnaliser la surface des nanodiamants par des fonctions oxygénées hydrophiles (figure 3). Le matériau obtenu (figure 4a) peut être dispersé dans l'eau par l'action mécanique d'ultrasons (figure 4b). Les ultrasons sont utiles pour séparer des particules indépendantes associées par des interactions de faible énergie, mais ne sont d'aucun secours lorsque les particules sont associées physiquement les unes aux autres par de la matière (macule, liaison covalente). Dans le cas des nanodiamants, quelques agrégats supraparticulaires submicrométriques décantent rapidement, mais la majeure partie de la matière reste en suspension. Les milieux colloïdaux ainsi préparés (figure 4b) sont très stables dans le temps et leur turbidité ne diminue sensiblement qu'après plusieurs semaines. Des études portant sur la fonctionnalisation de la surface des nanodiamants sont en cours, de manière à pouvoir les disperser dans différents types de liquides.

### Utilisation en pyrotechnie des nanodiamants élaborés par détonation

Le diamant nanométrique trouve une application en tant qu'agent réducteur dans les compositions énergétiques

explosives [6]. Cette utilisation paraît assez élégante parce qu'elle consiste à se servir d'un matériau produit par détonation, donc *a priori* peu réactif, pour formuler un nouvel explosif. Les premières recherches entreprises à l'ISL dans ce domaine ont été motivées par le fait que le diamant est le réducteur organique totalement gazéifiable le plus dense connu. Dans le domaine de la pyrotechnie, le diamant classique est considéré comme relativement inerte. L'idée est de mettre à profit cette inertie pour élaborer des compositions peu sensibles, mais cependant réactives du fait que le diamant est incorporé sous forme de nanoparticules.

Au plan expérimental, une étude a été réalisée sur des formulations à base de chlorate de potassium et de nanodiamants [16]. La sensibilité de ces compositions a été étudiée vis-à-vis de sollicitations thermiques et mécaniques de différentes natures.

L'analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) montre que les compositions chloratées contenant du nanodiamant sont beaucoup moins sensibles thermiquement que les compositions classiques à base de saccharose, puisque les premières réagissent au-dessus de 250 °C alors que la combustion des secondes se produit entre 150 et 180 °C. L'élément déclencheur de la réaction d'oxydoréduction a été attribué à l'oxydation des fonctions chimiques de surface des nanodiamants par le chlorate de potassium solide [17].

La mise en ignition<sup>(3)</sup> par action d'un faisceau laser des compositions à base de nanodiamant a confirmé l'insensibilité aux sollicitations thermiques de ce nouveau type de matériau énergétique. Deux mécanismes de combustion distincts ont été observés suivant la formulation et les conditions de pressage des comprimés caractérisés. Les matériaux riches en nanodiamants brûlent « en cigarette », c'est-à-dire que le front de combustion progresse de manière continue au cours du temps (figure 5). Ce mécanisme s'explique par le fait que le diamant est un très bon conducteur de la chaleur et joue le rôle de drain thermique. L'énergie apportée par le faisceau laser diffuse dans le volume du matériau et le préchauffe. Si cette énergie n'est pas trop importante, le diamant l'évacue vers l'extérieur, ce qui rend le matériau énergétique peu sensible à une sollicitation thermique de faible intensité. En revanche, lorsque la combustion s'amorce, elle se propage de manière très homogène.

Une faible teneur en nanodiamant conduit à des matériaux se consumant de manière intermittente. Les pulses observés apparaissent de manière périodique jusqu'à l'arrêt de la sollicitation par le faisceau laser ou la combustion totale du comprimé caractérisé. Cela signifie que le matériau est suffisamment insensible pour que l'énergie libérée par la mise en ignition n'induit pas d'autopropagation de la combustion. Autrement dit, la proportion de diamant n'est pas assez importante pour que l'énergie reçue localement se transmette dans tout le volume du matériau. Seule la matière située à proximité immédiate de la surface illuminée par le laser entre en réaction.

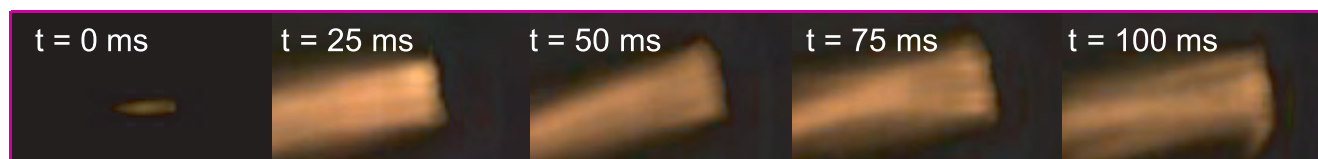


Figure 5 - Étude par cinématographie à résolution temporelle de la combustion « en cigarette » d'un comprimé d'une composition énergétique contenant 22 % en masse de nanodiamant.

Les compositions contenant du nanodiamant sont relativement insensibles au choc mais très sensibles à la friction. L'insensibilité au choc s'explique par l'excellente conductibilité thermique du diamant qui permet de diffuser la chaleur produite localement par l'impact dans tout le volume de l'échantillon. En revanche, la sensibilité à la friction est liée au caractère abrasif du diamant qui est le minéral le plus dur.

La mise en forme des compositions énergétiques pulvérulentes contenant du nanodiamant peut être réalisée par compression à température ambiante. Les matériaux comprimés sont très cohésifs, même lorsque leur densité apparente est inférieure à 40 % de la densité théorique maximale. Cette cohésion est due aux forces d'interaction entre particules qui sont d'autant plus importantes que l'aire spécifique est élevée. Pour la même raison, la densification de ces compositions nécessite des intensités de pressage d'autant plus importantes que leur teneur en nanodiamant est élevée. Le comportement vis-à-vis du pressage des compositions à base de nanodiamant est particulièrement intéressant, car il permet de densifier à façon la composition énergétique et de la rendre cohésive sans utiliser de liants (figure 6). Étant donné le faible coefficient d'expansion thermique du diamant, il paraît raisonnable d'affirmer que les compositions pressées contenant ce matériau nanostructuré résistent aux chocs thermiques sans perdre leur cohésion. De fait, des résultats préliminaires ont montré que de tels objets, s'ils sont suffisamment comprimés, ne se fragmentent pas lorsqu'ils sont tirés de l'azote liquide ( $T_{Eb} = -196\text{ °C}$ ) puis placés immédiatement sur une plaque chauffante à  $250\text{ °C}$ . La répétition de cette sollicitation extrême ne paraît pas avoir plus d'effet sur la cohésion des comprimés. Cette excellente stabilité vis-à-vis des variations soudaines de température semble particulièrement intéressante pour des applications spatiales.

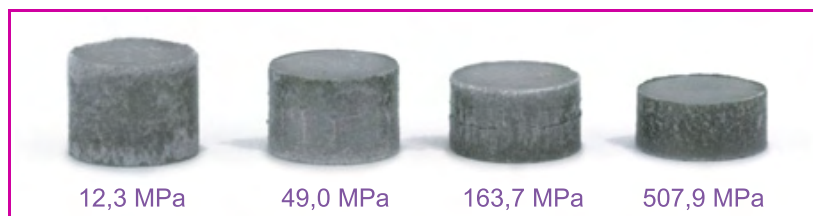


Figure 6 - Comprimés de 50 mg d'une composition contenant du chlorate de potassium et du nanodiamant.

Ces matériaux sont cohésifs et leur densité est définie par l'intensité de la force de pressage appliquée.

L'incorporation de nanodiamant dans des compositions pyrotechniques leur confère des propriétés nouvelles dont l'étude reste encore à approfondir. À la lumière des premiers résultats expérimentaux, il semble que les compositions à base de nanodiamant soient pour certaines applications une alternative élégante aux explosifs primaires classiques, car elles ne contiennent pas de métaux lourds (plomb, mercure) et sont d'une sensibilité raisonnable.

### Autres domaines d'applications des nanodiamants élaborés par détonation

Parmi les autres applications envisageables pour les nanodiamants élaborés par détonation peuvent être cités : le polissage ultime [18], l'amélioration des propriétés mécaniques pour les dépôts électrolytiques de métaux [19], la catalyse hétérogène [20], la séparation et la purification de protéines [21].

Les pâtes et les suspensions de diamants micrométriques sont classiquement utilisées dans les laboratoires pour affiner le polissage d'échantillons métalliques. Artemov a étudié le polissage de métaux, de céramiques et de métalloïdes par des pâtes et des suspensions de nanodiamants [18]. Selon cet auteur, les nanodiamants peuvent être utilisés comme agent de polissage ultime à condition d'être parfaitement calibrés en taille et de ne pas contenir d'impuretés qui puissent polluer chimiquement les surfaces polies.

Burkat a étudié les propriétés physico-chimiques des dépôts métalliques obtenus à partir d'électrolytes contenant quelques grammes par litre de nanodiamants en suspension [19]. La teneur massique en nanodiamant des revêtements obtenus n'excède pas quelques dixièmes de pourcents mais a une incidence majeure sur la qualité finale des films métalliques. L'introduction de nanodiamants diminue par exemple la porosité des dépôts de cuivre et d'étain, renforce la résistance à la corrosion des dépôts de zinc, accroît la résistance à l'usure et la microdureté des revêtements d'argent. Lorsque l'oxydation anodique de l'aluminium ou de ses alliages est réalisée dans une suspension de nanodiamant, les particules de diamant se fixent dans les pores de l'alumine qui se forme à la surface de l'aluminium. La résistance à l'usure de l'aluminium anodisé ainsi dopé est accrue d'un ordre de grandeur.

Bogatyreva a fonctionnalisé des nanodiamants par traitement acide et par dépôt de traces de palladium [20]. Les matériaux ainsi activés se sont révélés d'excellents catalyseurs de la conversion du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone. L'idée plus générale sous-tendue par cette étude serait d'utiliser le nanodiamant comme support actif en catalyse hétérogène.

Bondar a utilisé des nanodiamants pour extraire avec de bons rendements des protéines telles que l'apoobéline et la luciférase produites par des bactéries *Escherichia coli* génétiquement modifiées [20]. Ces protéines sont adsorbées sur les fonctions de surface des nanodiamants avant d'être extraites au moyen d'une phase liquide appropriée. Ce protocole opératoire requiert nettement moins de temps qu'une séparation par chromatographie classique. Cette étude ouvre donc des perspectives intéressantes pour les nanodiamants dans le domaine de la séparation et de la purification des protéines.

### Conclusion

La détonation d'explosifs, processus généralement considéré comme destructeur, peut être mise en œuvre pour construire des particules de diamant structurées à l'échelle nanométrique. Les nanodiamants obtenus de cette manière sont des sphères d'une taille moyenne de cinq à dix nanomètres qui s'agrègent par des interactions de faible énergie en édifices labiles de quelques centaines de nanomètres.

Si la synthèse de nanodiamants par détonation a déjà fait l'objet de nombreuses études dans la littérature internationale, peu d'applications ont été étudiées à ce jour. En raison des caractéristiques physico-chimiques très particulières du diamant, l'incorporation de nanodiamant en tant que réducteur dans des compositions énergétiques explosives paraît extrêmement prometteuse. Elle permet d'obtenir des compositions explosives non toxiques, très

peu sensibles aux sollicitations thermiques et qui peuvent être densifiées à façon sans perdre leur cohésion.

Des auteurs russes ont étudié l'utilisation de diamants nanométriques produits par détonation pour le polissage ultime [18], l'amélioration du dépôt électrolytique des métaux [19], la catalyse hétérogène [20] et la séparation et la purification de protéines [21]. Mais d'autres applications sont envisageables, parmi lesquelles peuvent être citées l'amélioration des propriétés mécaniques des métaux destinés aux blindages, l'accroissement de la résistance à l'abrasion des polymères et le renforcement des verres.

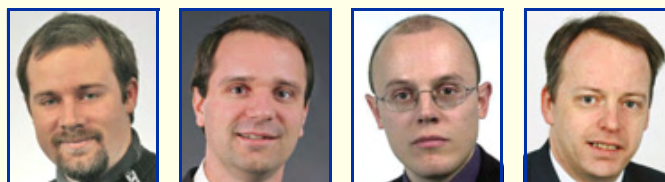
Enfin, d'une manière plus générale, il convient de signaler que la synthèse par détonation peut être mise à profit pour élaborer des nanoparticules isotropes de matériaux réfractaires, par fragmentation mécanique d'un précurseur incorporé à la charge ou par décomposition explosive d'une molécule contenant l'élément à nanostructurer. Le laboratoire commun ISL/CNRS Nanomatériaux pour les Systèmes Sous Sollicitations Extrêmes (NS3E) se tient à la disposition de tous les scientifiques qui souhaiteraient mettre en œuvre la détonation pour élaborer des particules nanométriques extrêmement fines.

## Remerciements

Les auteurs remercient Yannick Boehrer, Christian Jaenger et Yves Suma pour les photographies macroscopiques réalisées sur les différents matériaux.

## Notes et références

- (1) *Hexocire* : substance explosive contenant des particules d'hexogène enrobées dans une cire organique. La cire n'a pas de propriétés explosives mais elle permet de désensibiliser l'hexogène et de le mettre en forme par coulage ou pressage.
- (2) *Pycnométrie* : mesure de la densité d'un solide ou d'un liquide. Le *pycnomètre à hélium* est conçu pour mesurer le volume et la densité « vraie » des objets solides se présentant sous diverses formes (compactes, pulvérulentes, etc.). Le fluide (hélium) est un gaz qui explore les pores les plus fins en raison de son faible diamètre moléculaire.
- (3) *Ignition* : état des corps en combustion vive.
- [1] Casalot A., Durupt A., *Chimie Inorganique*, Hachette, 1993, p. 49-84.
- [2] Rouzaud J.-N., Beyssac O., Brunet F., Le Guillou C., Goffé B., Cacciaguerra T., Laval J.-Y., Formation de graphite et de nanodiamants par pyrolyse sous pression, *L'Act. Chim.*, 2006, 295-296, p. 11.
- [3] Donnet J.-B., Les allotropes du carbone : une grande famille, *L'Act. Chim.*, 2006, 295-296, p. 115.
- [4] Bauer-Grosse E., Le diamant et ses ressources, *L'Act. Chim.*, 2006, 295-296, p. 15.
- [5] Danilenko V.V., On the history of the discovery of nanodiamond synthesis, *Physics of the Solid State*, 2004, 46(4), p. 595.
- [6] Comet M., Fuzellier H., Étude synoptique des explosifs, *L'Act. Chim.*, juillet-août 2000, p. 4.
- [7] Fousson E., Formation de diamants par voies dynamiques et leur caractérisation, Thèse de doctorat, Université de Haute Alsace, 2000.
- [8] Pichot V., Comet M., Fousson E., Baras C., Senger A., Le Normand F., Spitzer D., An efficient purification method for detonation nanodiamonds, *Diamond and Related Materials*, 2008, 17(1), p. 13.
- [9] Kulakova I.I., Surface chemistry of nanodiamonds, *Physics of the Solid State*, 2004, 46(4), p. 636.
- [10] Voznyakovskii A.P., Self-organization in nanocomposites based on detonation nanodiamonds, *Physics of the Solid State*, 2004, 46(4), p. 644.
- [11] Neverovskaya A.Y., Voznyakovskii A.P., Dolmatov V.Y., Structure of the dispersive medium and sedimentation resistance of suspensions of detonation nanodiamonds, *Physics of the Solid State*, 2004, 46(4), p. 662.
- [12] Xu K., Xue Q., A new method for deaggregation of nanodiamond from explosive detonation: graphitization-oxidation method, *Physics of the Solid State*, 2004, 46(4), p. 649.
- [13] Xu X., Yu Z., Zhu Y., Wang B., Influence of surface modification adopting thermal treatments on dispersion of detonation nanodiamond, *Journal of Solid State Chemistry*, 2005, 178, p. 688.
- [14] Guyon E., Hulin J.-P., Petit L., *Hydrodynamique Physique*, CNRS Éditions, 1991, p. 355.
- [15] Osswald S., Yushin G., Mochalin V., Kucheyev S.O., Gogotsi Y., Control of sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup> carbon ratio and surface chemistry of nanodiamond powders by selective oxidation in air, *JACS*, 2006, 128, p. 11635.
- [16] Comet M., Pichot V., Siegert B., Moeglin J.P., Boehrer Y., Spitzer D., Use of nanodiamond as reducing agent in a chlorate based energetic composition, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2009, 34(2).
- [17] Comet M., Siegert B., Pichot V., Spitzer D., Structural and reactive study of an aged nanodiamond-based energetic composition, *Europyro 2007 – 34th International Pyrotechnics Seminar*, Beaune, 8-11 oct. 2007.
- [18] Artemov A.S., Polishing nanodiamonds, *Physics of the Solid State*, 2004, 46(4), p. 687.
- [19] Burkat G.K., Dolmatov V.Y., Application of ultrafine-dispersed diamonds in electroplating, *Physics of the Solid State*, 2004, 46(4), p. 703.
- [20] Bogatyreva G.P., Marinich M.A., Ishchenko E.V., Gvyazdovskaya V.L., Bazalii G.A., Oleinik N.A., Application of modified nanodiamonds as catalysts of heterogeneous and electrochemical catalyses, *Physics of the Solid State*, 2004, 46(4), p. 738.
- [21] Bondar V.S., Pozdnyakova I.O., Puzyr A.P., Applications of nanodiamonds for separation and purification of proteins, *Physics of the Solid State*, 2004, 46(4), p. 758.



V. Pichot

M. Comet

E. Fousson

D. Spitzer

Vincent Pichot (auteur correspondant), Marc Comet et Éric Fousson sont chercheurs à l'Institut franco-allemand de recherches de Saint-Louis (ISL), et Denis Spitzer est responsable des projets de recherche sur les nanomatériaux à l'ISL et directeur du laboratoire commun ISL/CNRS Nanomatériaux pour les Systèmes Sous Sollicitations Extrêmes (NS3E), UMR 3208\*.

\* Laboratoire commun ISL/CNRS Nanomatériaux pour les Systèmes Sous Sollicitations Extrêmes (NS3E), UMR 3208, Institut franco-allemand de recherches de Saint-Louis, 5 rue du Général Cassagnou, BP 70034, 68301 Saint-Louis Cedex.  
Courriels : pichot@isl.tm.fr, comet@isl.tm.fr, fousson@isl.tm.fr, spitzer@isl.tm.fr

Connaissez-vous bien le site de l'AC ?  
[www.lactualitechimique.org](http://www.lactualitechimique.org)  
 Alors vite, à votre souris !

# Les nanofibres de carbone

## Un support de catalyseur polyvalent

Ricardo Vieira, Benoit Louis et Cuong Pham-Huu

**Résumé** Cet article présente une vue d'ensemble des derniers résultats obtenus en catalyse avec des composites à base de nanofibres de carbone. Ces matériaux prometteurs ont été utilisés dans divers procédés en tant que support de catalyseur ou comme catalyseur en soi. Quelques applications sont décrites : décomposition de l'hydrazine, synthèse du styrène, oxydation du sulfure d'hydrogène en soufre élémentaire, ou encore dans les piles à combustible. Certaines perspectives sont également abordées telles la synthèse de Fischer-Tropsch, la combustion du méthane ou la décomposition de l'ammoniaque.

**Mots-clés** Nanofibres de carbone, nanotubes, support catalytique, matériau composite, catalyse.

**Abstract** **Carbon nanofibers: a versatile catalyst support**  
This article presents an overview of the promising results obtained while using carbon nanofibers based composites as catalyst support for different practical applications: decomposition of hydrazine, styrene synthesis, oxidation of  $H_2S$  into elementary sulfur and as fuel-cell electrode. Some promising perspectives of these materials as catalyst support in Fischer-Tropsch synthesis, catalytic combustion of methane and ammonia decomposition are also mentioned.

**Keywords** Carbon nanofibers, nanotubes, catalyst support, composite material, catalysis.

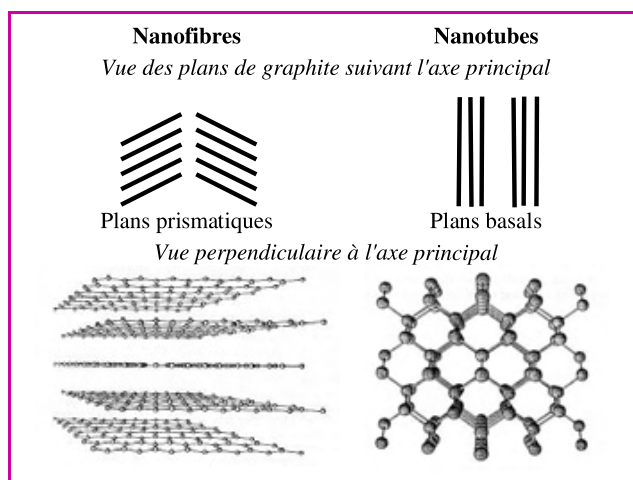
La découverte des nanofibres de carbone (NFC) remonte à l'observation des produits du reformage du gaz naturel dans les années 1920, lorsque les nanofibres étaient considérées comme un sous-produit non désiré. Depuis, de nombreuses études les ont identifiées comme une nouvelle forme du carbone [1-3]. En effet, la découverte des nanotubes de carbone (NTC) par Iijima [4] a permis un regain d'intérêt pour ces nanomatériaux carbonés. Toutefois, deux inconvénients majeurs limitent encore l'application de ces matériaux en catalyse : l'obtention de faibles rendements lors des synthèses par les voies physiques classiques (arc électrique ou ablation laser) et la présence d'une quantité élevée d'impuretés co-produites (carbone amorphe, oignons, nanoparticules). Ces obstacles ont entraîné le

développement d'une voie de synthèse chimique suggérée par Ebbesen et Ajayan [5] consistant à faire réagir, à des températures allant de 400 à 1 000 °C, une source gazeuse de carbone (acétylène, éthylène, éthane, monoxyde de carbone) en présence ou non d'hydrogène, à la surface d'un métal de transition (Co, Fe, Ni) déposé sur des supports tels que l'alumine, la silice ou le carbone. Selon les conditions de synthèse et notamment selon les catalyseurs utilisés, on peut obtenir soit des nanotubes de carbone (structure ouverte avec une exposition exclusive de plans basaux de graphite), soit des nanofibres de carbone (structure conique avec une exposition préférentielle de plans prismatiques de graphite). Contrairement à l'exposition de plans basaux, les plans prismatiques des NFC présentent un grand nombre de sites réactifs permettant une interaction physique ou chimique, favorisant ainsi l'adsorption. De Jong et Geus ont publié une revue établissant le lien entre les différentes voies de synthèse des NFC, leurs mécanismes de croissance et leurs applications en catalyse [6].

De nombreux auteurs ont suggéré l'utilisation des NFC comme support de catalyseur [7-9], grâce notamment à :

- une grande interaction métal/support due à la présence des plans prismatiques à la surface des nanofibres,
- une surface spécifique élevée qui offre un meilleur contact réactif/site actif,
- l'absence de micropores qui permet de réduire les problèmes de diffusion, principalement pour des réactions en phase liquide ou des réactions rapides.

Une utilisation des NFC dans un réacteur de configuration classique (cuve agitée ou lit fixe) demeure limitée, leur taille nanométrique rendant en effet leur manipulation difficile. Elle induit des pertes de charge au sein d'un réacteur à lit fixe, lors du passage de réactifs gazeux. En phase liquide, la récupération de cette poudre extrêmement



Vues des plans de graphite des nanofibres et nanotubes de carbone.



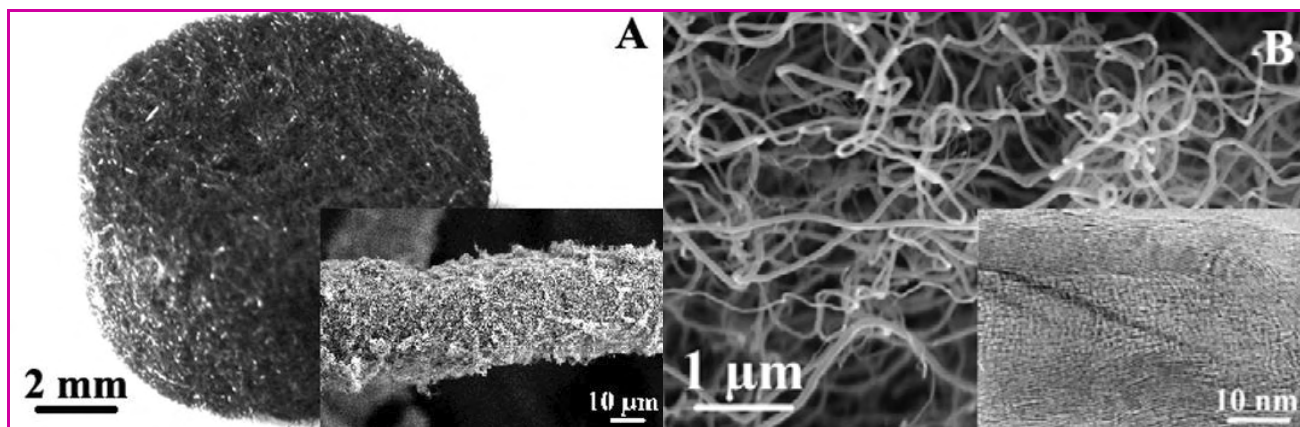


Figure 1 - A : image d'un composite de feutre de carbone ayant sa surface recouverte par des nanofibres de carbone ; B : images MEB/MET des nanofibres de carbone de diamètre homogène avec le détail de sa structure « fishbone » ou « chapeau chinois ».

fine demeure difficile. En outre, la toxicité supposée de ces nanomatériaux serait comparable à celle de l'amiante. Afin de s'affranchir de ces problèmes, le groupe de Ledoux a développé une méthode de préparation des NFC sous forme macroscopique [10]. Cette méthode sera décrite ci-après, ainsi que les différentes applications de ces nouveaux matériaux en catalyse hétérogène.

## Synthèse des nanofibres de carbone

Les matériaux composites à base de NFC, employés comme support de catalyseur ou comme catalyseur, sont préparés à partir d'un feutre de graphite ( $1 \text{ m}^2/\text{g}$ ) fourni par Le Carbone Lorraine Co. Ce matériau se compose de microfibrilles de carbone enchevêtrées d'un diamètre moyen de  $15 \mu\text{m}$  et de plusieurs centimètres de long. Le feutre de carbone est souple, rendant sa mise en forme adaptable à volonté suivant l'application visée. Un monolithe cylindrique est imprégné avec une solution alcoolique (20 % éthanol/eau) de nitrate de nickel (contenant 1 % de Ni) à température ambiante durant 12 h. Le précurseur est ensuite séché à  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ , puis calciné à  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  durant 2 h. Après une étape de réduction à  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ , le flux d'hydrogène est remplacé par un flux contenant le mélange réactionnel éthane/hydrogène dans un rapport volumétrique 1:5. Le feutre imprégné est laissé sous ce flux durant 2 h à  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  afin de permettre la croissance de NFC sur sa surface [11]. Le rendement en masse après 2 h est de 100 %. La *figure 1* présente une image du monolithe de départ et des photos obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) montrant un recouvrement global des microfibrilles originelles par un réseau dense de nanofibres de carbone. L'image du microscope électronique à transmission (MET) confirme la structure caractéristique de type « chapeau chinois » des NFC de diamètre homogène proche de  $30 \text{ nm}$  (*figure 1B*). De plus, la surface spécifique augmente de  $1 \text{ m}^2/\text{g}$  (feutre) à  $85 \text{ m}^2/\text{g}$  après synthèse. Le feutre de carbone est utilisé comme matériau précurseur pour sa conductivité thermique, favorisant le transfert de chaleur au sein du lit catalytique. L'absence de pores permet un meilleur transfert de matière à la surface du feutre, aidant ainsi au contact hydrocarbure/site métallique et à la croissance des NFC. Le composite obtenu peut ensuite être imprégné par divers sels métalliques (en fonction de l'application visée) dans une solution

éthanolique, principalement pour favoriser la dispersion du métal malgré l'hydrophobicité du carbone.

## Réactions catalytiques utilisant les nanofibres de carbone

Les nanofibres de carbone s'avèrent applicables dans différents procédés catalytiques, en tant que support ou même en tant que catalyseur.

### Décomposition catalytique de l'hydrazine

À l'heure actuelle, la majeure partie des satellites en orbite utilise un système de propulsion monoergol liquide pour des opérations de correction d'orbite et de position. Ces systèmes de micropropulsion sont basés sur la décomposition catalytique de l'hydrazine sur un catalyseur  $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$  chargé à 30-40 % en masse d'iridium. Ce catalyseur est constitué principalement de micro- et mésopores pour faciliter l'accès de l'ergol aux sites actifs. Comme alternative à ce catalyseur commercial (Shell, 33-36 %  $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ), on peut utiliser un composite à base de nanofibres de carbone supportées sur feutre de graphite, présentant une surface spécifique de  $85 \text{ m}^2/\text{g}$ , qui est imprégné par une solution d'acide hexachloroiridique (30 % en masse d'Ir) [12]. L'activité des deux catalyseurs est comparée au cours d'une réaction de décomposition menée dans un micropropulseur de 2 N, placé dans une chambre à haut vide permettant de simuler les conditions de pression de l'espace [13]. La *figure 2* présente la pression générée par la décomposition

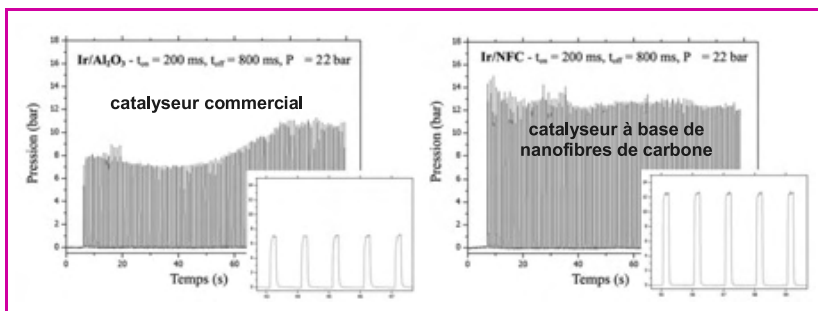


Figure 2 - Comparaison des performances du catalyseur commercial ( $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) et à base de nanofibres de carbone ( $\text{Ir}/\text{NFC}$ ).

Courbes de pression dans la chambre à vide lors de la propulsion, pour une série de 100 tirs (durée de 200 ms) toutes les secondes, à une pression d'injection d'ergol de 22 bars.

catalytique de l'hydrazine : plus cette dernière est élevée, plus la correction de trajectoire du satellite sera aisée. Le catalyseur à base de NFC permet d'atteindre des valeurs de poussée supérieures à celles du catalyseur commercial. Cette meilleure performance peut être attribuée à une surface externe élevée ainsi qu'à la morphologie des NFC qui facilitent la diffusion de l'ergol dans le catalyseur. Il est à noter que ceci est le cas alors que la masse introduite dans le micropropulseur est huit fois inférieure à celle du catalyseur commercial. La surface spécifique des NFC ( $85 \text{ m}^2/\text{g}$ ) est essentiellement externe et n'est donc pas fermée comme dans le cas du catalyseur commercial ( $115 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Pour ce type de réaction, les transferts de masse et de chaleur sont rapides ; le réactif n'a pas le temps de pénétrer dans les pores du catalyseur et la réaction a lieu exclusivement sur la surface externe du grain de catalyseur.

Une série de 400 tirs pulsés, s'étendant sur des durées variables (100, 200 et 500 ms) pour deux pressions d'injection d'hydrazine 22 et 5,5 bars, a été réalisée pour simuler les conditions de pression du réservoir d'ergol dans le satellite (en début et fin de mission). Après test, le catalyseur à base de NFC présente une dégradation engendrée par la température de réaction ( $800 \text{ }^\circ\text{C}$ ) et par la présence d'hydrogène comme co-produit de la décomposition d'hydrazine. Des études sont en cours pour améliorer ce catalyseur qui semble être une excellente alternative au catalyseur commercial.

### Synthèse du styrène

La synthèse du styrène est actuellement l'un des procédés industriels les plus importants avec une production mondiale dépassant les 20 millions de tonnes par an. Ce monomère est le précurseur de divers polymères commerciaux très employés, tels les polystyrènes rigides ou expansés, les styrène-butadiène-acrylonitrile, les résines plastiques et les polyesters insaturés. Sa synthèse industrielle s'effectue aujourd'hui par déshydrogénation catalytique de l'éthylbenzène sur oxyde de fer dopé au potassium [14]. Cette réaction endothermique est limitée par l'équilibre thermodynamique, la conversion ne dépassant que rarement les 50 % pour des températures comprises entre  $600$  et  $680 \text{ }^\circ\text{C}$ . Le carbone est souvent cité comme catalyseur de cette réaction, principalement les NTC qui possèdent des liaisons de type d'hybridation  $\text{sp}^2$  [15]. En

combinant les avantages des nanostructures de carbone avec ceux des macrostructures de composites à base de microfibrilles, Delgado *et al.* ont confirmé que ce matériau est un catalyseur extrêmement actif et sélectif dans la synthèse du styrène à basse température [16]. La figure 3 présente les résultats obtenus entre  $375$  et  $530 \text{ }^\circ\text{C}$  pour des flux de 8 et  $30 \text{ mL/min}$ . La température et la vitesse spatiale exercent toutes deux une influence importante à la fois sur la conversion de l'éthylbenzène et sur la sélectivité en styrène. L'influence de la vitesse spatiale est plus marquée à basse température. Il s'avère ainsi qu'une opération à  $440 \text{ }^\circ\text{C}$  avec un flux de  $8 \text{ mL/min}$ , permettant d'atteindre un rendement de 45 % et une sélectivité de 81 % (figure 3), entraîne une véritable potentialité d'application dans le procédé industriel. Notamment, ce composite monolithique permet de s'affranchir des problèmes de pertes de charge par rapport aux configurations classiques des réacteurs à lit fixe.

### Oxydation du sulfure d'hydrogène en soufre élémentaire

Durant plusieurs décennies, le procédé Claus a été utilisé pour la production du soufre. Toutefois, ce dernier engendre un rejet de dioxyde de soufre dans l'atmosphère. Avec des législations de plus en plus sévères sur les rejets de gaz toxiques, le procédé Claus a dû être modifié en ajoutant une étape de traitement des effluents gazeux et il est désormais composé de deux étapes en série, l'une thermique, l'autre catalytique. La cinétique de la réaction étant limitée par un équilibre thermodynamique, l'étape catalytique composée de deux réacteurs permet de récupérer théoriquement 90 à 96 % du soufre provenant du dioxyde de soufre gazeux  $\text{SO}_2$ , acide. Un pilote composé de trois réacteurs catalytiques permet d'en collecter 98 % [17]. Toutefois, l'utilisation d'un excès d'oxygène dans un processus Claus à une température de réaction inférieure à la température du point de rosée du soufre ( $100\text{-}120 \text{ }^\circ\text{C}$ ), ainsi que l'oxydation directe du sulfure d'hydrogène, représentent une alternative sérieuse en vue d'augmenter la capacité de production [18].

Ledoux *et al.* [19] ont montré qu'un catalyseur de type Ni déposé sur carbure de silicium ( $\beta\text{-SiC}$ ) permet d'obtenir une haute sélectivité ainsi qu'une remarquable activité pour l'oxydation du sulfure d'hydrogène en soufre élémentaire à basse température ( $60 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Cette haute sélectivité est due à l'absence de microporosité du support et au caractère hétérogène (hydrophile et hydrophobe) de la surface du support, expliquant le mode particulier de précipitation du soufre. Ces auteurs ont observé une désactivation du catalyseur en fonction du temps, due au recouvrement partiel des sites actifs par le soufre solide produit. Récemment, Nhut *et al.* ont employé un composite à base de NFC comme support de la phase active  $\text{NiS}_2$  dans la réaction d'oxydation du sulfure d'hydrogène [20]. Ce catalyseur présente une activité et une stabilité catalytiques plus importantes que le catalyseur  $\text{NiS}_2/\beta\text{-SiC}$  et permet une plus grande capacité de chargement en soufre solide (figure 4A). Une explication plausible est qu'une surface externe élevée des NFC favorise un meilleur contact entre les réactifs et les sites actifs. La grande capacité de chargement en soufre a été attribuée au volume élevé de nanofibrilles de carbone « utiles », ainsi qu'au mode de transport des particules de soufre par le film d'eau vers les zones de dépôt hydrophobes, laissant ainsi libre l'accès aux sites actifs (figure 4B).

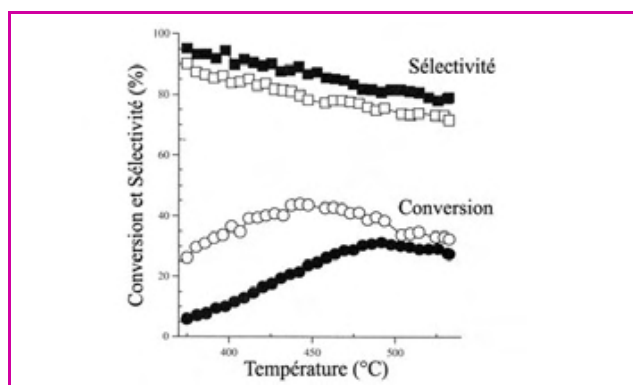


Figure 3 - Conversion de l'éthylbenzène (○, ●) et sélectivité en styrène (□, ■) sur des composites à base de nanofibrilles de carbone en fonction de la température de réaction en utilisant un flux réactionnel de  $8 \text{ mL/min}$  (○, □) et de  $30 \text{ mL/min}$  (●, ■).

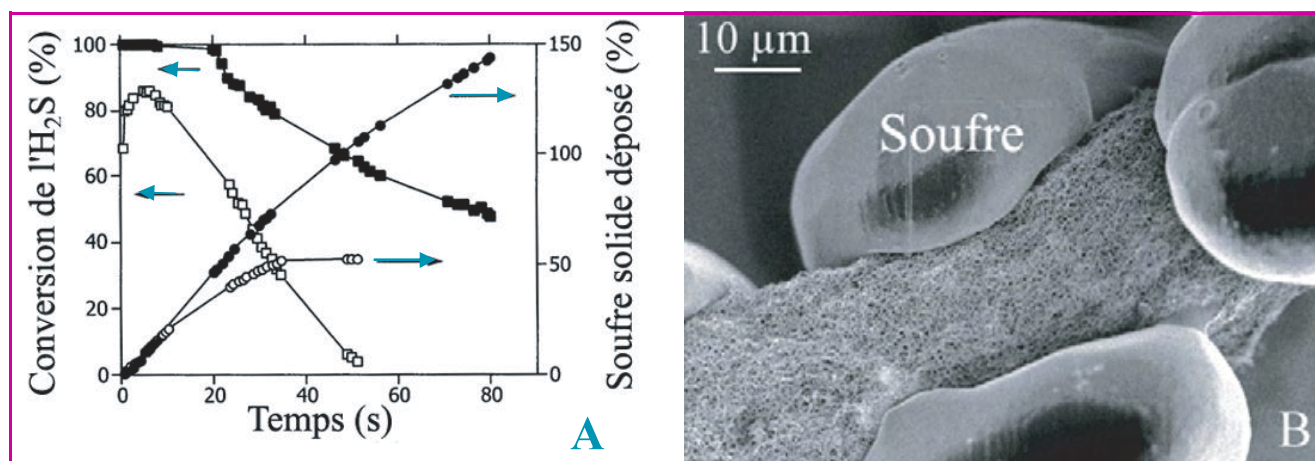


Figure 4 - A : évolution de l'activité de la désulfuration en fonction du temps des catalyseurs : a) 5 % NiS<sub>2</sub> supportés sur grains de SiC (○, □) et b) composite à base de nanofibres de carbone (●, ■). B : image MEB illustrant le mode de chargement du soufre sur les nanofibres de carbone.

\*Conditions expérimentales : 2 500 ppm de H<sub>2</sub>S, 4 000 ppm de O<sub>2</sub>, 30 % vol. de H<sub>2</sub>O, WHSV = 0,03 h<sup>-1</sup>, T = 60 °C.

## Électrodes pour piles à combustible

Les piles à combustible opérant à basse température et utilisant une membrane polymère (PEM) comme électrolyte sont très prometteuses comme alternative aux moteurs à combustion. En effet, elles sont robustes et de mise en œuvre facile, et possèdent le double avantage d'une haute efficacité et d'une émission réduite de polluants. Les cellules sont composées d'une membrane échangeuse de protons séparant deux électrodes où diffusent les gaz. L'activité catalytique produite et la conductivité électrique doivent être élevées à la surface de l'électrode [21]. Les NTC présentent à la fois les propriétés électroniques, mécaniques, thermiques et d'adsorption requises pour être utilisés comme un matériau support d'électrode dans une cellule PEM [22]. Récemment, Gangeri *et al.* ont comparé les courbes de polarisation de systèmes membrane/électrodes (« membrane electrode assembly », MEA) préparés par dépôt de platine sur différents composites à base de NFC (feutre et textile de carbone) avec celles du catalyseur commercial MEA (E-tek Inc.) [23]. Ces auteurs ont observé que la perte par activation et concentration de polarisation était réduite pour les MEA contenant 20 % Pt/NFC/feutre et 5 % Pt/NFC/textile par rapport au catalyseur commercial (2 % Pt/E-tek Elat). Ils ont conclu que les composites à base de NFC montrent une meilleure performance électrocatalytique que celle de l'électrode commerciale, rendant viable une future application dans un procédé industriel.

## Perspectives

### Réaction de Fischer-Tropsch

De nombreux efforts visent à optimiser la synthèse de Fischer-Tropsch, en tenant compte à la fois des aspects techniques et économiques. Généralement, les recherches butent sur les problèmes de diffusion engendrés par la structure du catalyseur. Pour pallier ces problèmes, un catalyseur monolithique à base de NFC sur lequel a été déposé du cobalt est actuellement en phase de développement au Laboratoire de Combustion et

Propulsion, au Brésil. Ces matériaux présentent un réel potentiel comme support catalytique, avec des transferts de masse et de chaleur améliorés.

### Combustion catalytique du méthane

La combustion catalytique du méthane est étudiée à des fins climatiques, en vue de réduire les émissions de gaz à effet de serre. Un catalyseur à base de palladium déposé sur de l'oxyde de zirconium s'avère le plus actif, mais sa stabilité fait défaut. L'adsorption de l'eau sur les sites actifs est l'une des principales causes de la perte d'activité du catalyseur durant cette réaction. Ainsi, une étude de l'application de composites à base de NFC, due à leur caractère hydrophobe, comme support catalytique du palladium dans l'oxydation du méthane serait prometteuse.

### Décomposition de l'ammoniaque

La décomposition catalytique de l'ammoniaque peut s'avérer une méthode alternative pour produire du dihydrogène pur, exempt de monoxyde de carbone, en vue d'application dans une pile à combustible. Yin *et al.* [24] ont étudié l'influence de différents supports sur l'activité du ruthénium dans cette réaction et ils ont observé l'ordre d'activité catalytique suivant : Ru/NTC > Ru/MgO > Ru/TiO<sub>2</sub> > Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Ru/ZrO<sub>2</sub> > Ru/charbon actif. Lors d'études préliminaires, notre groupe de recherche a comparé les performances des NTC en poudre avec celle des NFC présentes sous forme macroscopique comme support du ruthénium dans la réaction de décomposition de l'ammoniaque. Les meilleurs résultats sont observés pour des catalyseurs à base de NFC. Ceci est principalement dû à la structure ouverte du composite qui facilite une meilleure diffusion, et ainsi un contact amélioré entre les réactifs et les sites actifs.

## Conclusion

Les composites à base de nanofibres de carbone se montrent efficaces comme support de catalyseur pour des

réactions en phase liquide ou gazeuse, en permettant notamment de meilleurs transferts de masse et de chaleur. Les principaux facteurs responsables de ces résultats sont :

- une grande surface externe et une morphologie des NFC qui facilitent la diffusion des réactifs ;
- une haute conductivité thermique du support qui permet une bonne évacuation de la chaleur produite, évitant la formation de points chauds. En comparaison avec leurs homologues nanotubes, les nanofibres de carbone ont l'avantage de posséder à leur surface des plans prismatiques très réactifs, comportant de nombreux sites d'ancrage ou d'adsorption physique ou chimique.

## Références

- [1] Robertson S.D., Graphite formation from low temperature pyrolysis of methane over some transition metal surfaces, *Nature*, **1969**, 221, p. 1044.
- [2] Baker R.T.K., Barber M.A., Harris P.S., Faetes F.S., Waite R.J., Nucleation and growth of carbon deposits from the nickel catalyzed decomposition of acetylene, *J. Catal.*, **1972**, 26, p. 51.
- [3] Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.F., Smalley R.E., C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene, *Nature*, **1985**, 318, p. 162.
- [4] Iijima S., Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*, **1991**, 354, p. 56.
- [5] Ebbesen T.W., Ajayan P.M., Large-scale synthesis of carbon nanotubes, *Nature*, **1992**, 358, p. 220.
- [6] De Jong K.P., Geus J.W., Carbon nanofibers: catalytic synthesis and applications, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **2000**, 42, p. 481.
- [7] Rodriguez N.M., Kim M.S., Baker R.T.K., Carbon nanofibers: a unique catalyst support medium, *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98, p. 108.
- [8] Salman F., Park C., Baker R.T.K., Hydrogenation of crotonaldehyde over graphite nanofiber supported nickel, *Catal. Today*, **1999**, 53, p. 385.
- [9] Pham-Huu C., Keller N., Charbonnière R., Ziessel R., Ledoux M.J., Carbon nanofiber supported palladium catalyst for liquid-phase reactions. An active and selective catalyst for hydrogenation of CC bonds, *Chem. Commun.*, **2000**, 19, p. 1871.
- [10] Pham-Huu C., Vieira R., Charbonnière L., Ziessel R., Ledoux M.J., Composites based on carbon nanotubes deposited on an activated support for application in catalysis, Brevet français 0115178, **2001**.
- [11] Vieira R., Ledoux M.J., Pham-Huu C., Synthesis and characterisation of carbon nanofibres with macroscopic shaping formed by catalytic decomposition of C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/H<sub>2</sub> over nickel catalyst, *Appl. Catal. A*, **2004**, 274, p. 1.
- [12] Vieira R., Pham-Huu C., Keller N., Ledoux M.J., New carbon nanofiber/graphite felt composite for use as a catalyst support for hydrazine catalytic decomposition, *Chem. Commun.*, **2002**, 9, p. 954.
- [13] Vieira R., Bastos-Netto D., Ledoux M.J., Pham-Huu C., Hydrazine decomposition over iridium supported on carbon nanofibers composite for space applications: near actual flight conditions tests, *Appl. Catal. A*, **2005**, 279, p. 35.
- [14] James D.H., Castor W.M., *Styrene in Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, v.A25, John Wiley & Sons, New York, **1994**.
- [15] Guerrero-Ruiz A., Rodriguez-Ramos I., Oxydehydrogenation of ethylbenzene to styrene catalyzed by graphites and activated carbons, *Carbon*, **1994**, 32, p. 23.
- [16] Delgado J.J., Vieira R., Rebmann G., Su D.S., Keller N., Ledoux M.J., Schlögl R., Supported carbon nanofibers for the fixed-bed synthesis of styrene, *Carbon*, **2006**, 44, p. 809.
- [17] Wieckowska J., Catalytic and adsorptive desulphurization of gases, *Catal. Today*, **1995**, 24, p. 405.
- [18] Savin S., Nougayrède J.B., Willing W., Bandel G., New developments in sulfur recovery process technology, *Int. J. Hydrocarbon Eng.*, **1998**, 3, p. 54.
- [19] Ledoux M.J., Pham-Huu C., Keller N., Nougayrède J.B., Svin-Poncet S., Bousquet J., Selective oxidation of H<sub>2</sub>S in Claus tail-gas over SiC supported NiS<sub>2</sub> catalyst, *J. Catal. Today*, **2000**, 61, p. 157.
- [20] Nhut J.M., Vieira R., Keller N., Pham-Huu C., Boll W., Ledoux M.J., Carbon composites based catalysts: new perspectives for the low temperature H<sub>2</sub>S removal, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2002**, 143, p. 983.
- [21] Wendt H., Gotz M., Linardi M., Fuel cell technology, *Quím. Nova*, **2000**, 23, p. 538.
- [22] Serp P., Corrias M., Kalck P., Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis, *Appl. Catal. A*, **2003**, 253, p. 337.
- [23] Gangeri M., Centi G., La Malfa A., Perathoner S., Vieira R., Pham-Huu C., Ledoux M.J., Electrocatalytic performances of nanostructured platinum-carbon materials, *Catal. Today*, **2005**, 102, p. 50.
- [24] Yin S.F., Xu B.Q., Ng C.F., Au C.T., Nano Ru/CNTs: a highly active and stable catalyst for the generation of CO<sub>x</sub>-free hydrogen in ammonia decomposition, *Appl. Catal. B*, **2004**, 48, p. 237.



R. Vieira



B. Louis



C. Pham-Huu

### Ricardo Vieira

est chercheur à l'Institut National de Pesquisas Espaciais (INPE), Cachoeira Paulista, Brésil\*.

**Benoît Louis** est chargé de recherches CNRS et **Cuong Pham-Huu**, directeur de recherches CNRS, au Laboratoire des Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse (LMSPC), Strasbourg\*\*.

\* Laboratório de Combustão e Propulsão, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, Rodovia Presidente Dutra km 40, 12630-000, Cachoeira Paulista - SP, Brésil.

Courriel : ricardo.vieira@lcp.inpe.br

\*\* LMSPC, UMR 7515 CNRS, ECPM, Université Louis Pasteur, 25 rue Becquerel, 67087 Strasbourg Cedex 02  
Courriel : blouis@chimie.u-strasbg.fr

[Le CNRS](#) | [Annuaire](#) | [Mots-Clefs CNRS](#) | [Autres sites](#)

## CNRS Formation Entreprises

du 29 juin au 3 juillet 2009 à TOULOUSE (31) **Techniques chromatographiques HPLC**

du 14 au 18 septembre 2009 à TOULOUSE (31) **Formation avancée en RMN pour la chimie et la biochimie**

du 21 au 24 septembre 2009 à LE MANS (72) **Initiation à la RMN du solide haute résolution**

du 28 septembre au 2 octobre 2009 à SOPHIA ANTIPOLIS (06) **Les polymères naturels au service du développement durable (Nouveau)**

du 1 au 2 octobre 2009 à GIF SUR YVETTE (91) **Le risque chimique : connaissance et prévention niveau I**

du 19 au 23 octobre 2009 à PARIS (75) **Couplages Chromatographie Liquide - Spectrométrie de Masse et Electrophorèse Capillaire - Spectrométrie de Masse**

Stage à la carte. Nous consulter. à SOLAIZE (69) **Initiation aux techniques d'analyse inorganique et organique. Prise en charge d'un problème**

Stage à la carte. Nous consulter. à SOLAIZE (69) **Spectroscopie d'absorption dans l'infrarouge et couplages TGA-IR, microscopie/IR**

**Centre de ressources en formation**

Un problème de formation particulier ?

N'hésitez pas à nous consulter :

- par mail à [ressources@cf.cnrs-gif.fr](mailto:ressources@cf.cnrs-gif.fr)

- par téléphone au 01.69.82.44.96

**Catalogue, programmes et inscriptions : CNRS Formation Entreprises** Avenue de la Terrasse Bât. 31 91198 Gif-sur-Yvette Cedex  
Tél. : 01 69 82 44 55 - Fax : 01 69 82 44 89 <http://cnrsformation.cnrs-gif.fr>

# Détection de molécules à l'état de trace

## Analyse en temps réel par ionisation chimique dans un spectromètre de masse haute résolution

Michel Heninger, Julien Leprovost, Laurent Courthaudon, Hélène Mestdagh et Joël Lemaire

**Résumé** L'analyse en temps réel de mélanges complexes est importante pour des applications environnementales ou industrielles. Dans ce domaine, la spectrométrie qui est une technique universelle est appelée à jouer un rôle. La méthode présentée dans cet article est basée sur l'utilisation de l'ionisation chimique dans un spectromètre de masse haute résolution de nouvelle génération. Quelques exemples d'applications à des études environnementales illustrent le potentiel de cette technique.

**Mots-clés** Spectromètre de masse FT-ICR, analyse, composés organiques volatiles (COV), temps réel, ionisation chimique, traces.

**Abstract** Real time analysis by chemical ionisation in a compact FT-ICR mass spectrometer.

Real-time monitoring of complex mixtures is a crucial need for environmental and industrial analysis. Mass spectrometry can play a role in this field if the compounds can be identified and quantified. When separation techniques are too slow to be used, identification and quantification of the compounds can be done by a precise mass measurement associated with a soft ionization technique. The solution described in this paper associates chemical ionization with a new compact and low cost FT-ICR mass spectrometer. Compared to quadrupole analyser, the use of FT-ICR brings specific and significant advantages for mass detection: (i) mass resolution allowing isobaric separation, (ii) broad band detection; the whole mass range (10-500) can be monitored simultaneously. Since the ions are trapped in the ICR cell, this technique is very convenient for the use of chemical ionization. For analysis of volatile organic compounds as trace gases, proton transfer reaction from  $H_3O^+$  was used. These reactions are quite fast and the rate constants are well known allowing a quantification of the traces. With a direct pulsed injection of air in the trap, traces can be identified in real time (<1s) and quantified from several % to ppm level with a linear response. The analysis of fumes generated by hot bitumen are presented.

**Keywords** Mass spectrometer FT-ICR, analysis, volatile organic compounds, real time, chemical ionisation, trace gases.

La chimie analytique a connu d'importants progrès ces dernières années en ce qui concerne les méthodologies mises en œuvre, la miniaturisation et la sensibilité des appareils, la rapidité des mesures. Cependant, les besoins sont loin d'être satisfaits, en particulier dans le domaine des mesures en temps réel\* de composés à l'état de trace.

Un enjeu majeur est la réalisation d'un capteur (universel) capable de détecter, d'identifier et de quantifier une grande

variété de composés sur une large gamme de concentration avec un temps de réponse court. Dans ce domaine, la spectrométrie de masse est appelée à jouer un rôle fondamental.

La spectrométrie de masse pour l'analyse en temps réel et sur site est un domaine en plein essor. Des spectromètres de masse transportables (de terrain) sont apparus sur le marché comme les instruments V&F, Ionicon, Hapsite, SYFT, Kore basés sur des filtres quadripolaires ou des temps de vol.

### Glossaire

Les termes suivis d'un astérisque\* dans le texte sont définis ci-dessous.

**Chromatographie** : méthode physique de séparation des molécules (ou des ions) basée sur les différences d'affinité des substances à analyser à l'égard d'une phase stationnaire et d'une phase mobile.

Les **composés organiques volatils** ou **COV** regroupent une multitude de substances qui peuvent être d'origine biogénique (naturelle) ou anthropogénique (humaine). Ils sont toujours composés de l'élément carbone et d'autres éléments tels que l'hydrogène, les halogènes, l'oxygène, le soufre... Leur volatilité leur confère l'aptitude de se propager plus ou moins loin de leur lieu d'émission, entraînant ainsi des impacts directs et indirects sur l'environnement.

**Piège à ions** : dispositif permettant de confiner les ions, c'est-à-dire de les empêcher de sortir d'un espace délimité, sans les

détruire. Il existe trois familles de pièges : les pièges de Penning ou magnétiques, les pièges de Paul ou radiofréquences et les pièges électrostatiques.

**Pouvoir de résolution en masse** : il est défini par le rapport ( $m/\Delta m$ ) où  $m$  représente la masse de l'ion et  $\Delta m$  la largeur à mi-hauteur du pic. En FT-ICR, le pouvoir de résolution décroît lorsque la masse augmente.

**Temps réel** : une analyse en temps réel (par opposition à l'analyse d'échantillons après prélèvement) consiste à suivre directement l'évolution temporelle d'un système, ce qui permet par exemple de réagir immédiatement lorsqu'une valeur limite est dépassée. La rapidité des méthodes de mesures en temps réel doit être adaptée à la vitesse d'évolution de la grandeur que l'on doit suivre en direct. Le temps réel implique donc des mesures sur des échelles de temps variables.

L'analyse en temps réel sans séparation préalable présente trois difficultés : la sélectivité de la détection des composés ciblés dans la matrice qui peut être complexe, l'identification de ces composés, et leur quantification.

La technique décrite dans cet article met en œuvre des méthodes d'ionisation chimique dans un spectromètre de masse haute résolution de nouvelle génération.

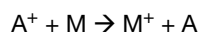
## Ionisation chimique sélective

Pour l'analyse en temps réel d'échantillons complexes, la mise en œuvre de techniques séparatives comme la chromatographie\* en phase gazeuse est inappropriée car trop lente.

Les techniques d'ionisation classiquement utilisées en spectrométrie de masse comme l'impact électronique ne sont pas adaptées. Comme elles ne sont pas sélectives, toutes les molécules, y compris celles de la matrice, sont ionisées, ce qui rend difficile la détection de traces, même avec un filtre de masse. De plus, les molécules sont fragmentées pendant le processus d'ionisation, ce qui complique l'identification. Enfin, elles ne permettent pas une quantification directe des composés.

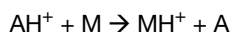
L'utilisation d'une méthode d'ionisation douce (sans fragmentation) et sélective (qui n'ionise pas les composants majoritaires) est donc nécessaire. L'ionisation chimique, basée sur l'utilisation de réactions ion-molécule rapides est alors parfaitement adaptée. La réaction utilisée peut être :

- Une réaction de transfert de charge :



Pour que le transfert de charge ait lieu, le potentiel d'ionisation de la molécule M doit être inférieur à celui de la molécule A. Les principaux précurseurs utilisés sont  $O_2^+$ ,  $NO^+$ ,  $Xe^+$ ,  $Kr^+$ ... Le processus d'ionisation fragmente moins les molécules que l'impact électronique car le transfert de charge n'est pas trop exothermique. Les constantes de vitesse associées à ces réactions sont connues pour une grande variété de molécules.

- Une réaction de transfert de proton :



Dans ce cas, pour que la réaction ait lieu, il faut que l'affinité protonique de la molécule M soit supérieure à celle de la molécule A. Les principaux précurseurs utilisés sont  $H_3O^+$ ,  $NH_4^+$ , mais d'autres précurseurs comme  $\text{éthanolH}^+$ ... peuvent être choisis pour augmenter la sélectivité du processus.

Le transfert de proton est généralement un processus d'ionisation « doux » qui ne fragmente pas la molécule. Les constantes de vitesse de ces réactions sont rapides, généralement proches des constantes de capture (qui donne la valeur maximale que peut prendre la constante de vitesse).

Parmi les réactions de transfert de proton, l'ionisation à partir de l'ion  $H_3O^+$  est celle qui est la plus utilisée pour détecter les composés organiques volatils (COV)\* présents dans l'air [1], en raison de son efficacité avec une très large gamme de composés. Elle est mise en œuvre dans les instruments de type PTRMS (« proton transfert mass spectrometry »). Un grand nombre de données existent sur la réactivité de cet ion sur une grande variété de molécules.

## Spectrométrie de masse FT-ICR

La spectrométrie de masse est une technique très sensible et performante. Toutefois, les principaux appareils

disponibles sur le marché pour la détection de traces sont basés sur l'utilisation d'un quadripôle et leur résolution en masse, de l'ordre de l'unité, ne permet pas une identification précise des composés.

Par exemple, pour distinguer deux composés de masse nominale 74 et de compositions chimiques différentes – de l'acétate de méthyle ( $C_3H_6O_2$ ) et du diéthyl éther ( $C_4H_{10}O$ ) –, il faut pouvoir détecter une différence de masse de 0,0363 u correspondant à la différence entre la masse d'un groupement  $CH_4$  (16,0312 u) et celle d'un atome d'oxygène (15,9949 u).

Même pour des molécules de petite masse ( $m/z < 100$ ), il existe de nombreuses possibilités de doublets, voire de triplets ( $N_2^+$ ,  $CO^+$ ,  $C_2H_4^+$ ) d'ions possédant des masses quasi identiques. Une grande résolution et une grande précision sur la détermination des masses sont donc des éléments clés pour l'analyse de mélanges complexes en temps réel.

Parmi les différentes méthodes de spectrométrie de masse, la spectrométrie de masse à transformée de Fourier, aussi nommée FT-ICR (« Fourier transform ion cyclotron resonance ») [2], dispose de nombreux atouts :

- La résolution en masse est très élevée et la détermination des masses absolues se fait avec une grande précision. Il est ainsi possible de mesurer les masses exactes des molécules et donc de déterminer leur formule moléculaire brute, ce qui est souvent essentiel pour leur identification. En particulier, cette technique permet de séparer des composés de même masse nominale.
- Chaque mesure, réalisée en un temps de l'ordre de la seconde, consiste en une acquisition du spectre de masse complet. En conséquence, tous les composés sont détectés, sur une gamme de masse large, ce qui permet de ne pas passer à côté d'une molécule « non attendue ».
- C'est une technique en piège\* qui permet de réaliser plusieurs étapes de sélection en masse successives ( $MS^n$ ). Par exemple, des ions isomères produits par une première étape d'ionisation chimique pourront être isolés et différenciés par fragmentation ou par une nouvelle réaction chimique.

## Spectromètres FT-ICR

La FT-ICR est une technique en piège magnétique (piège de Penning). Jusqu'à présent, la FT-ICR, bien que reconnue comme une technique extrêmement performante, est restée limitée à des appareils très haut de gamme. Son domaine de prédilection est la protéomique où la précision sur la mesure des masses des fragments de digestion des protéines est un facteur clé pour leur identification. Ces performances très élevées nécessitent l'utilisation d'aimants supraconducteurs dont le poids est supérieur à la tonne. En conséquence, la taille, le poids et le prix sont élevés.

La FT-ICR a pourtant de nombreux atouts pour réaliser des appareils plus compacts [3-4], robustes, transportables et moins coûteux. Les progrès réalisés dans le domaine des aimants permanents permettent aujourd'hui le développement d'une nouvelle génération de spectromètres FT-ICR. Les cylindres de Halbach ou aimants structurés permettent de générer des champs de l'ordre du tesla avec une bonne homogénéité ( $\sim 10^{-3}$ ) dans le volume de la cellule. Ces aimants réalisés en néodyme-fer-bore ou samarium-cobalt pèsent de 12 à 50 kg selon la configuration choisie et leurs champs de fuite (le champ à l'extérieur du cylindre) sont faibles. Les avantages sont nombreux : plus besoin de fluides de refroidissement ni d'alimentation électrique pour l'aimant. Le transport de l'appareil devient possible et seule une prise

de courant est nécessaire à son fonctionnement avec une consommation électrique de l'ordre du kW. L'instrument peut par exemple être embarqué dans un véhicule pour des mesures sur le terrain.

Deux sociétés proposent des spectromètres FT-ICR compacts basés sur des aimants permanents d'un tesla : Siemens, qui commercialise le Quantra depuis le début des années 2000, et AlyXan<sup>(1)</sup>, une toute jeune société française d'instrumentation, qui commercialise B-Trap (figure 1), un appareil optimisé pour des mesures en temps réel quantitatives par ionisation chimique.



Figure 1 - Prototype de validation B-Trap (AlyXan).

## Résultats expérimentaux

Les résultats présentés ici ont été obtenus avec l'instrument B-Trap. Cet appareil est dédié à l'analyse de composés volatils dans l'air ou dans l'eau avec une gamme de masse accessible comprise entre 4 et 300 u. Le pouvoir de résolution en masse\* obtenu est supérieur à 20 000 à la masse 100.

Le B-Trap a été conçu pour pouvoir travailler aux régimes de pression relativement élevée ( $10^{-5}$  torr), nécessaire à la mise en œuvre de l'ionisation chimique. L'enceinte principale est pompée au moyen d'une pompe turbomoléculaire.

Une séquence expérimentale caractéristique est constituée : d'une impulsion de gaz (~ 20 ms), puis d'une impulsion d'électrons (~ 10 ms) permettant de produire les ions précurseurs, d'une seconde impulsion de gaz pour introduire l'échantillon à analyser (150 ms), de la détection des ions, et enfin d'une impulsion de dépiéage pour vider les ions présents dans la cellule (figure 2).

Les gaz sont injectés dans l'instrument au moyen de vannes pulsées trois voies qui permettent d'introduire des

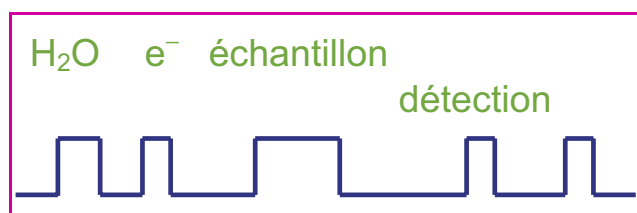
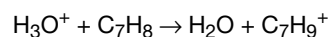
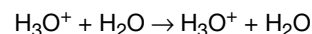
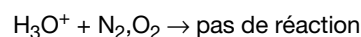


Figure 2 - Séquence expérimentale.

quantités de gaz connues, reproductibles et proportionnelles au temps d'ouverture. Les temps de montée et de descente en pression dans l'instrument sont respectivement de 50 et 150 ms. Il est important que ces temps soient courts car la détection FT-ICR nécessite un bon vide. L'instrument est équipé de trois à cinq vannes pulsées permettant d'utiliser alternativement différents précurseurs.

## Sélectivité

En choisissant correctement l'ion précurseur, la technique est sélective. Prenons l'exemple de la détection de polluant à l'état de trace dans l'air, ici du toluène à ~ 20 ppm. Le spectre de la figure 3a est obtenu après ionisation par impact électronique de l'échantillon à analyser. Sur ce spectre, les seuls composés observés sont les constituants majoritaires de l'air :  $N_2$  et  $O_2$ . En utilisant la réaction de transfert de proton à partir de l'ion  $H_3O^+$ , l'air pur ne conduit à aucun signal car  $H_3O^+$  ne transfère pas son proton sur  $N_2$ ,  $O_2$ , Ar. Le transfert de proton sur  $H_2O$  ne conduit à aucun changement puisqu'il reforme l'ion  $H_3O^+$ . Par contre,  $H_3O^+$  transfère efficacement son proton sur la plupart des composés organiques volatils :



Le spectre de la figure 3b est obtenu à partir du même échantillon, en utilisant la réaction de  $H_3O^+$ . On observe la masse 19 correspondant à l'ion  $H_3O^+$  et la masse 93 correspondant au toluène protoné.

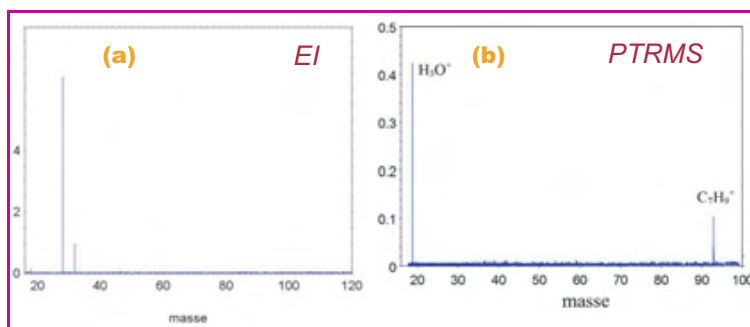


Figure 3 - Spectres de masse d'un échantillon d'air contenant des traces de toluène obtenu par bombardement électronique (a) et ionisation chimique (b).

## Identification

L'analyse d'un mélange complexe en temps réel est grandement facilitée lorsqu'on utilise une méthode d'ionisation douce qui produit un ion par composé.

Le spectre de la figure 4a est obtenu en utilisant l'impact électronique sur un mélange de neuf solvants organiques. Les molécules sont fragmentées pendant le processus d'ionisation générant des fragments souvent identiques et certains ions parents ne sont pas présents. En conséquence, l'interprétation devient très vite compliquée, même en utilisant les bases de données disponibles comme celle du NIST<sup>(2)</sup> pour déconvoluer le spectre (i.e. retrouver les composés présents à partir du spectre).

En utilisant la réaction de transfert de proton à partir de l'ion  $H_3O^+$ , le spectre se simplifie puisqu'il ne comporte que huit pics, correspondant aux ions protonés pour chacun des composés (figure 4b).

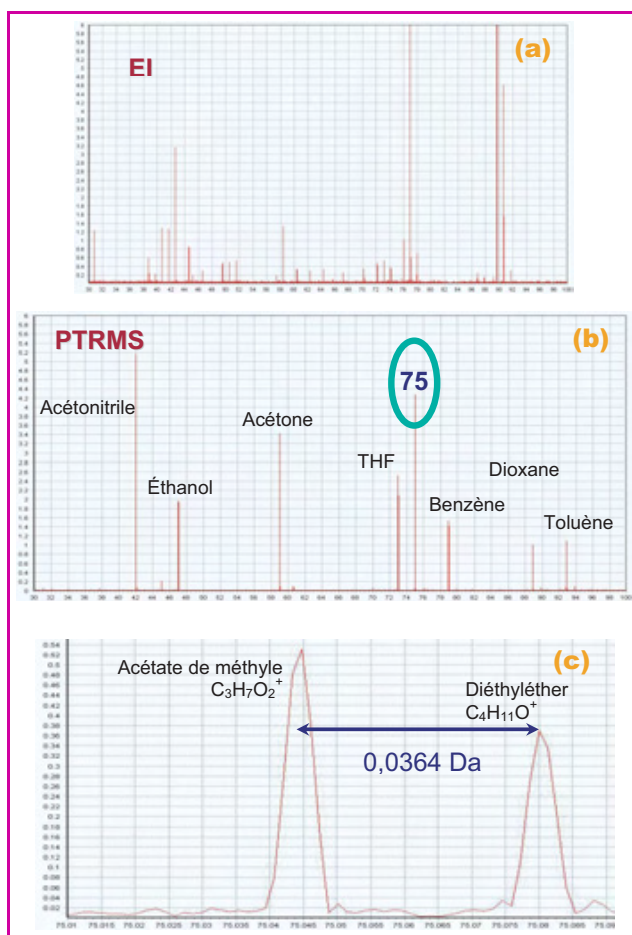


Figure 4 - Spectres de masse d'un mélange complexe de neuf solvants organiques obtenus par impact électronique (a), ionisation chimique à partir de l'ion  $H_3O^+$  (b). Séparation des ions de même masse nominale (c).

La spectrométrie de masse FT-ICR permet de mesurer les masses avec une grande précision et d'attribuer les pics en termes de formules brutes. Les masses mesurées sont reportées dans le *tableau I* ainsi que la masse exacte des molécules protonées. L'écart entre masse exacte et masse mesurée est de l'ordre de quelques millièmes d'unités de masse. Enfin, grâce à la haute résolution, il est possible de séparer le doublet présent à la masse 75 en zoomant sur cette masse, les deux ions étant séparés de 0,0364 unité de masse, ce qui correspond exactement à la différence de masse entre un groupement  $CH_4$  et un atome d'oxygène (*figure 4c*).

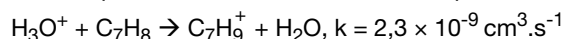
Tableau I - Masses exactes et mesurées correspondant aux molécules protonées observées lors de l'analyse d'un mélange de neuf solvants organiques.

Molécules	Masses exactes (Da)	Masses mesurées (Da)	$\Delta M$ (mDa)
Eau	19,0184	19,0171	- 1,3
Acétonitrile	42,0344	42,0368	+ 2,4
Éthanol	47,0497	47,0525	+ 2,8
Acétone	59,0497	59,0502	+ 0,5
THF	73,0653	73,0635	- 1,8
Benzène	79,0548	79,0529	- 1,9
Dioxane	89,0602	89,0573	- 2,9
Toluène	93,0704	93,0724	+ 2,0

## Quantification

Un des points forts de la technique est qu'elle permet de déterminer directement, c'est-à-dire sans calibration préalable de l'instrument, les concentrations des produits recherchés.

Prenons le cas d'un échantillon contenant du toluène à l'état de trace dans de l'air. L'ion précurseur utilisé est l'ion  $H_3O^+$ , qui réagit en transférant son proton sur le toluène. Le taux d'avancement de la réaction dépend de la constante de vitesse  $k$  ainsi que du temps de réaction. Si ces deux paramètres sont connus, il est possible de calculer la pression partielle de toluène présente dans l'instrument en raisonnant sur la cinétique de la réaction de transfert de proton :



On obtient la relation :

$$\ln([H_3O^+]_t/[H_3O^+]_{t=0}) = k(C_7H_8)t$$

Le nombre total d'ions dans la cellule pouvant être considéré comme constant au cours du temps, la somme des intensités des ions détectés reste proportionnelle à la concentration initiale  $[H_3O^+]_{t=0}$ . Le rapport  $[H_3O^+]_t/[H_3O^+]_{t=0}$ , noté  $(H_3O^+)$ , est donc égal à l'intensité relative du signal associé à l'ion  $H_3O^+$  par rapport à la somme des intensités des ions détectés.

Dans le cas où l'échantillon contient plusieurs produits protonables, un raisonnement analogue permet de déterminer la concentration et donc la pression partielle de l'un d'eux dans l'échantillon, par exemple le toluène à partir des intensités relatives  $(H_3O^+)$  et  $(\text{toluène}H^+)$  :

$$[\text{toluène}] = \ln(H_3O^+) \times (\text{toluène}H^+) / (k \times (1 - (H_3O^+)) \times t)$$

Si la pression introduite dans l'instrument est connue, il est alors possible de mesurer la concentration en toluène dans l'échantillon :

$$[\text{toluène (ppm)}] = P_{\text{toluène mesurée}} / P_{\text{introduite dans l'instrument}} \times 10^6$$

*Remarque* : afin de minimiser d'éventuelles réactions secondaires entre composés, il est important de se placer à des taux de conversion faibles pour la réaction.

Un gaz étalon contenant 50 ppm de toluène dans l'air est dilué à l'aide du module de dilution automatique GasMix (Alytech), de 10 à 1 ppm. La *figure 5* représente les concentrations calculées d'après le taux d'avancement de la réaction en fonction des concentrations injectées dans l'instrument. Les points sont alignés, la droite passe par l'origine et sa pente est proche de 1.

La limite de détection de l'instrument est la ppm pour des mesures en temps réel. Celle-ci est limitée par les pertes d'ions dues aux collisions entre les ions et les molécules neutres pendant le temps de réaction qui finissent par éjecter les ions de la cellule. Néanmoins, la sensibilité de l'instrument peut être améliorée en utilisant des systèmes d'introduction par membrane (« membrane inlet mass spectrometry ») qui permettent un enrichissement de l'ordre de 1 000 pour certains composés, avec des temps de réponse inférieurs à la minute.

## Exemples d'application

Cette technique peut être appliquée à la détection de traces pour des applications environnementales (pollution atmosphérique, rejets gazeux, pollution intérieure, chimie atmosphérique [5]), ou encore pour le contrôle de processus industriels. Nous présentons ci-après quelques exemples d'applications à des études environnementales.



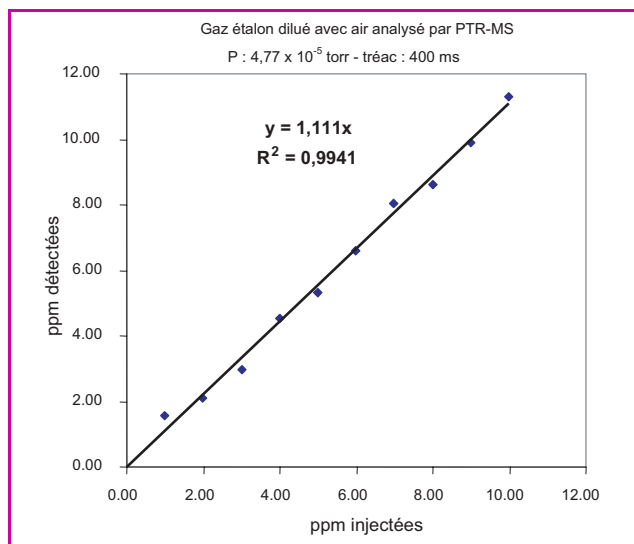


Figure 5 - La mesure de la concentration de toluène à partir du taux d'avancement de la réaction est une mesure absolue (lorsque la constante de vitesse est connue). La concentration mesurée varie ici linéairement lorsque l'on fait varier la concentration injectée à l'aide d'un système de dilution. La droite obtenue passe par l'origine, sa pente est proche de 1 et le coefficient de corrélation est supérieur à 0,99.

### Analyse de fumées de bitume

Dans un contexte de développement durable, les critères environnementaux et sanitaires sont de plus en plus exigeants pour l'activité industrielle, y compris pour la construction et l'entretien des routes. Issu de la distillation du pétrole, le bitume est utilisé dans la fabrication à chaud des matériaux bitumineux composant les chaussées. Son chauffage génère des fumées qui contiennent des composés organiques volatils (COV) d'après des études récentes menées au Laboratoire Central des Ponts et Chaussées (LCPC) [6].

À l'aide de notre appareil, l'influence de la température sur la nature chimique des particules contenues dans les émissions gazeuses générées par le chauffage sous vide de 20 à 200 °C d'un bitume – aimablement fourni par la division Matériaux et Structures de Chaussées du LCPC – a été étudiée.

L'instrument permet de faire ces mesures en temps réel, sans étape de préconcentration ou de séparation chromatographique. Cette étude a été réalisée en fonction de la température (de 30 à 200 °C) et les spectres ont été acquis avec une fréquence de l'ordre de la minute pendant 2 heures. Le précurseur utilisé est l'ion  $H_3O^+$ . Les spectres montrent l'augmentation du nombre de composés présents et de la masse de ces composés avec la température du bitume. Pour une température de 173 °C, 60 composés compris entre les masses 40 et 200 sont détectés et les masses exactes mesurées permettent d'attribuer les pics. On détecte majoritairement des alcènes à 4-8 carbones et des alcènes cycliques et/ou diènes à 6-9 carbones, mais de très nombreux produits minoritaires sont également détectés : série complète des hydrocarbures mono-, di- et triinsaturés de C4 à C12, hydrocarbures aromatiques (BTX, styrènes, naphthalènes) jusqu'à C12, aldéhydes et acides jusqu'à C5.

En utilisant d'autres ions précurseurs, par exemple  $O_2^+$  pour détecter les alcanes qui ne réagissent pas avec  $H_3O^+$ , ou encore des ions qui permettent d'atteindre une plus

grande sélectivité, il sera possible de connaître assez précisément la composition des émissions gazeuses et d'évaluer leur toxicité.

### Analyse des effluents d'un système expérimental de dépollution par plasma froid

Pour éliminer des polluants très dilués dans l'air, un procédé prometteur consiste à utiliser un plasma froid produit par décharge électrique, éventuellement associé à un catalyseur. Les COV sont alors dégradés par oxydation. Ces méthodes sont développées au Laboratoire de Physique des Gaz et Plasmas (LPGP) à Orsay. Le système expérimental monté au LPGP produit une décharge dans un flux de gaz contenant une concentration contrôlée (quelques centaines de ppm) d'un COV pur. Les effluents sont analysés à l'aide du spectromètre de masse FT-ICR compact B-Trap, en ionisant les analytes par transfert de proton à partir de  $H_3O^+$ . Sur l'exemple de la 2-heptanone, nous avons montré la formation d'une série de produits d'oxydation suggérant des mécanismes réactionnels complexes analogues à ceux qui interviennent en chimie atmosphérique [7].

### Analyse des COV émis au cours de la dégradation thermique de polymères

La dégradation des matériaux polymères dans l'air peut se produire soit au cours de leur vieillissement, soit pendant leur mise en forme qui nécessite souvent un chauffage [8]. Les processus de thermo-oxydation mis en jeu ont pour conséquences d'une part la détérioration des qualités mécaniques du matériau, d'autre part l'émission de COV éventuellement toxiques. Nous avons récemment entamé une étude de ce type d'émissions avec le Laboratoire de Transformation et Vieillesse des Polymères (LTPV) à l'ENSAM. Par exemple, un échantillon de polypropylène chauffé à l'air émet de l'acétaldéhyde, ainsi que d'autres COV dont la quantité et la variété augmentent avec la température.

### Conclusions

L'utilisation de l'ionisation chimique dans un spectromètre de masse FT-ICR compact et transportable pour des analyses en temps réel est présentée dans cet article. En utilisant la réaction de transfert de proton à partir de l'ion  $H_3O^+$ , nous avons montré qu'il est possible d'identifier et de quantifier des mélanges complexes de composés organiques volatils à l'état de trace jusqu'à la ppm. Une mesure quantitative et directe des principaux constituants d'un mélange peut ainsi être réalisée avec une précision bien supérieure à celle d'un analyseur quadripolaire. L'instrument est compact, transportable, robuste et bon marché. Les applications potentielles sont nombreuses et s'étendent du laboratoire au contrôle de processus industriels en ligne.

### Remerciements

Les auteurs remercient Gérard Bellec, Pierre Boissel, Nicolas Bouton et Gérard Mauclair pour leur contribution à ce projet.

### Notes et références

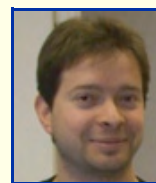
- (1) Fondée en octobre 2005, la société Alyxan ([www.alyxan.com](http://www.alyxan.com)), jeune start-up spécialisée en chimie analytique, est issue des travaux de recherche et de valorisation réalisés au Laboratoire de Chimie Physique

à Orsay (CNRS/Université de Paris Sud 11). Les travaux menés pour le développement du B-Trap 1000 ont été récompensés au concours national d'aide à la création d'entreprises de technologies innovantes en 2003-2004 (Ministère de la Recherche). Une équipe d'une dizaine de personnes exploite deux brevets CNRS/UPS-11/UPMC.

- (2) <http://webbook.nist.gov/chemistry>  
 [1] Proton transfer reaction mass spectrometry, A. Hansel, T. Märk (eds), *Int. J. Mass Spectrom.*, **2004**, 239, vol. 2-3.  
 [2] Marshall A.G., Milestones in Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry technique development, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, 2000, 200, p. 331.  
 [3] Mauclaire G., Lemaire J., Boissel P., Bellec G., Heninger M., MICRA: a compact permanent magnet Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance mass spectrometer, *Eur. J. Mass Spectrom.*, **2004**, 10, p. 155.  
 [4] Heninger M., Clochard L., Mestdagh H., Mauclaire G., Boissel P., Lemaire J., FTICR MS transportable, *Spectra Analyse*, **2006**, 248, p. 44.  
 [5] De Gouw J., Warneke C., Measurements of volatile organic compounds in the earth's atmosphere using proton-transfer-reaction mass spectrometry, *Mass Spectrom. Rev.*, **2007**, 26, p. 223.  
 [6] Paranhos R., Combustion dans les centrales d'enrobage – Analyse des effets sur l'enrobé bitumineux fabriqué et les émissions engendrées, Thèse de doctorat, Université de Rouen, Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, **2007**.  
 [7] Dehon C., Heninger M., Boissel P., Lemaire J., Pasquiers S., Simiand N., Tardiveau P., Jorand F., Mestdagh H., Real time analysis by chemical ionisation in a high resolution mass spectrometer, *Contributions 3<sup>rd</sup> International conference on proton transfer reaction mass spectrometry and its applications*, A. Hansel, T.D. Märk (eds), Innsbruck University Press, **2007**, p. 156.  
 [8] Colin X., Verdu J., Polymer degradation during processing, *C.R. Chimie*, **2006**, 9, p. 1380.



M. Heninger



J. Leprovost



L. Courthaudon



H. Mestdagh

**Michel Heninger** est président directeur général, et **Julien Leprovost** est ingénieur application chez AlyXan<sup>1</sup>. **Laurent Courthaudon** est directeur d'AlyTech<sup>2</sup>. **Hélène Mestdagh** est enseignant-chercheur et **Joël Lemaire** est chargé de recherche CNRS, au Laboratoire de Chimie Physique à Orsay<sup>3</sup>.



J. Lemaire

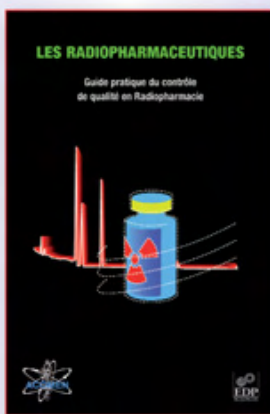
<sup>1</sup> AlyXan, Bât. 207B, Université Paris Sud, 91405 Orsay Cedex. Courriel : michel.heninger@alyxan.fr  
<sup>2</sup> AlyTech Centre Hoche, 3 rue Condorcet, 91260 Juvisy-sur-Orge.  
<sup>3</sup> Laboratoire de Chimie Physique (UMR 8000), Université Paris Sud, 91405 Orsay Cedex.

## Guide pratique du contrôle de qualité en Radiopharmacie

Il s'agit d'un guide professionnel pratique pour les utilisateurs de radiopharmaceutiques.

Cette deuxième édition sur le contrôle de qualité des médicaments radiopharmaceutiques, quatorze ans après la publication de la première édition par l'ACOMEN (Action Concertée en Médecine Nucléaire), s'avérait nécessaire. Les raisons en sont multiples : la législation sur la pratique de la radiopharmacie a été mise en place dans les établissements de santé, de nouveaux acteurs sont apparus (radiopharmaciens, préparateurs en pharmacie hospitalière), de nouveaux produits ont vu le jour et certaines réglementations ont changé.

Le but de l'ouvrage et l'esprit dans lequel il a été revu, modifié et corrigé restent cependant identiques : apporter une aide pratique au moyen de techniques éprouvées et testées et constituer un support utile pour les



personnes en charge de ces activités, notamment les nouveaux venus en radiopharmacie.

Les radiopharmaceutiques, produits chimiques utilisés en médecine nucléaire, sont de plus en plus présents dans le monde médical : diagnostic, traitements, épidémiologie. Leur utilisation nécessite donc des connaissances en aval, mais aussi des conseils pour leur manipulation (conditionnement, transport, utilisation, conservation) ; la question de la contamination concernant ces produits radioactifs est également essentielle.

Ce guide pratique présente un mode d'emploi complet et exhaustif de ces substances, là où les fournisseurs de produits n'offrent que des informations partielles et spécifiques à leurs produits.

Il intéressera les préparateurs, manutentionnaires, fabricants, et, bien entendu, les médecins.

Le Dr. Yves Barbier a coordonné cet ouvrage, sous l'égide de l'ACOMEN du Sud de la France.

Paru le 19 mars 2009 / 978-2-7598-0354-5 / 344 pages / 32 € TTC

[www.edpsciences.org](http://www.edpsciences.org)



**BON DE COMMANDE**  
 à renvoyer à :  
 EDP Sciences - BP 112  
 91944 Les Ulis Cedex A

Nom / Prénom : \_\_\_\_\_  
 Adresse : \_\_\_\_\_  
 Tél : \_\_\_\_\_  
 Code Postal : \_\_\_\_\_ Ville : \_\_\_\_\_ Pays : \_\_\_\_\_

**Paiement au choix :**  par chèque à l'ordre d'EDP Sciences (à joindre à la commande)  
 par carte bancaire :  Visa  Eurocard  American Express  
 N° de carte : \_\_\_\_\_  
 Date d'expiration : \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_ CCV (3 derniers chiffres au dos de la carte) : \_\_\_\_\_

Date: \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_  
 Signature: \_\_\_\_\_

Titre	Prix unitaire				Quantité	Total
Guide pratique du contrôle de qualité en Radiopharmacie	32 €	X _____			= _____ €	
Frais de port*	1 livre	2 livres	3 livres	4 livres	5 livres ou plus	+ _____ €
France métropolitaine	+ 4 €	+ 5 €	+ 6 €	+ 7 €	Gratuit	
DOM et Europe	+ 7 €	+ 9 €	+ 11 €	+ 13 €		
TOM et reste du monde	+ 9 €	+ 12 €	+ 15 €	+ 18 €		
<b>TOTAL GÉNÉRAL</b>						= _____ €

\*Aucune commande ne pourra être expédiée sans ajout des frais de port.

AC\_Avr09

# La datation des eaux souterraines

## Importance des échanges de carbone lors de l'infiltration des eaux vers la nappe

Marina Gillon, Florent Barbecot, Christelle Marlin et Élisabeth Gibert

**Résumé** Une meilleure gestion des ressources en eau souterraine repose en partie sur la connaissance de son taux de renouvellement. Les isotopes radioactifs, tel le carbone 14 présent dans le carbone dissous dans l'eau, sont habituellement utilisés pour le mesurer. Cet article montre l'étude réalisée à l'aide des isotopes stables du carbone sur deux aquifères sableux (l'un carbonaté, l'autre non), qui a permis d'identifier et de quantifier les échanges entre les différentes phases en présence.

**Mots-clés** Isotopes naturels, carbone 13 et carbone 14, zone non saturée, CO<sub>2</sub>, carbonates, eaux souterraines.

**Abstract** **Groundwater dating: importance of isotopic and geochemical exchanges during the water infiltration**  
A best knowledge and management of the groundwater resource requires a better estimate of their residence time in aquifers. Radioactive isotopes, such the carbon 14 present in the dissolved carbon in water, are essential data for this calculation. A study realized with carbon stable isotopes on two sandy sites (carbonate and non-carbonate systems) is described in this article, highlighting the geochemical and isotopic interactions between the carbon phases.

**Keywords** Environmental isotopes, carbon 13 and carbon 14, unsaturated zone, CO<sub>2</sub>, carbonates, groundwater.

Le problème de la raréfaction des ressources en eau impose la mise en place de stratégies et de gestions des systèmes aquifères\*. Dans ce contexte, il est impératif d'améliorer nos connaissances sur le taux de renouvellement des ressources en eau souterraine. Ce taux peut être déduit du temps de séjour de l'eau souterraine, qui est habituellement mesuré grâce aux isotopes radioactifs, tel

le carbone 14 présent dans le carbone dissous dans l'eau. En effet, le carbone 14 se désintègre au cours du temps suivant une loi exponentielle (période de désintégration du carbone 14 de 5 730 ans) [1]. La mesure des teneurs en carbone 14 (reportées sous forme d'activité\*,  $A_m$ ) du carbone dissous permet alors de retrouver le temps de séjour de l'eau à partir de la loi de décroissance radioactive

### Glossaire

Les termes suivis d'un astérisque\* dans le texte sont définis ci-dessous.

**$\delta^{13}\text{C}$**  : par convention, la teneur isotopique en carbone 13 d'un échantillon est exprimée par l'écart des rapports isotopiques  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  de l'échantillon et du standard international (valeur de référence) considérés. Généralement faibles, les différences sont rapportées au standard et exprimées en part pour mille. Le matériau de référence actuel, « Vienna-PDB », est caractérisé par un rapport des abondances en carbone 13 et carbone 12 égal à 0,011237 [1].

$$\delta^{13}\text{C}(\text{‰ vs V-PDB}) = \left( \frac{\left( \frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{échantillon}}}{R_s} - R_s \right) \times 1000$$

où  $R_s$  est le rapport isotopique  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  du standard V-PDB (= 0,011237).

L'unité est ‰ vs V-PDB, noté ‰ par simplification dans le texte.

**Aquifère** : formation géologique perméable, contenant de l'eau en quantités exploitables (source : glossaire international d'hydrologie sur <http://webworld.unesco.org/water/ihp/db/glossary/glu/HINDFR.HTM>).

**Activité  $^{14}\text{C}$**  : les teneurs en carbone 14 sont reportées sous forme d'activité ( $A$ ) et s'expriment en pCM (pourcentage de

carbone moderne). Une activité de 100 pCM correspond à 13,6 désintégrations par minute par gramme de carbone.

**CITD** : carbone inorganique total dissous.

**Eau de recharge** : elle correspond à la fraction d'eau de pluie qui s'infiltré dans la zone non saturée et rejoint la nappe d'eau sous-jacente.

**Fractionnement isotopique** : au cours de réactions physico-chimiques, les rapports d'abondance des isotopes du carbone ne sont pas conservés entre réactif et produit de la réaction. Par exemple, lors de la mise en solution du CO<sub>2</sub> dans l'eau, le carbone dissous est enrichi en carbone 13 par rapport au CO<sub>2</sub> dont il est issu. Le fractionnement isotopique est noté  $\epsilon$ . Entre le CO<sub>2</sub> et le carbone dissous, il est noté  $\epsilon_{\text{CITD-CO}_2}$ .

**Nappe** : elle est constituée de l'eau souterraine mobilisable de la partie de l'aquifère saturée d'eau [19].

**Signature isotopique** : ce terme englobe les expressions  $\delta^{13}\text{C}$  pour le carbone 13 et l'activité  $^{14}\text{C}$  pour le carbone 14.

**Stress hydrique** : le stress hydrique exprime l'inadéquation entre les besoins en eau d'une plante ou de micro-organismes et la quantité d'eau mobilisable dans les sols (par exemple en période de sécheresse).

**Zone non saturée** : partie supérieure de l'aquifère dans laquelle se trouve une phase gazeuse, en plus des phases liquides et solides. L'eau de pluie doit traverser cette zone avant d'atteindre la nappe.

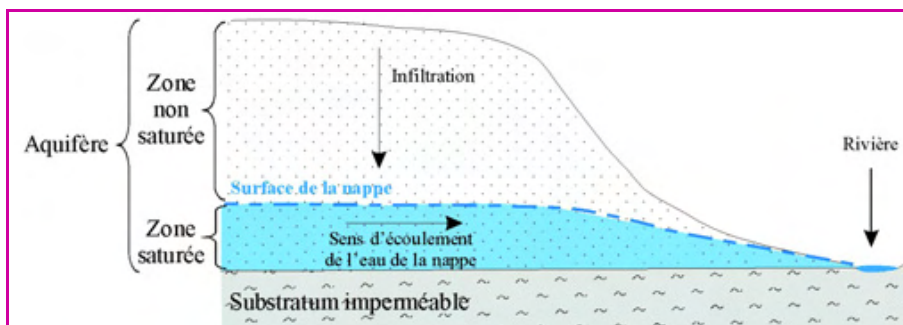


Figure 1 - Schématisation d'un aquifère.

$$t = -\frac{1}{\lambda_{14}} \ln \left[ \frac{A_m}{A_0} \right].$$

Ce calcul requiert la connaissance de l'activité en carbone 14 initiale  $A_0$  du carbone dissous lors de l'arrivée de l'eau à la nappe\*, ce qui est un facteur limitant de la méthode [2]. Lors de l'infiltration à la nappe, l'essentiel de la minéralisation de l'eau de recharge\* se fait dans la zone non saturée\* (figure 1). Lorsque l'aquifère n'est pas carbonaté, la minéralisation de l'eau souterraine en carbone est acquise par la seule mise en solution du  $CO_2$  produit par les plantes et l'activité en carbone 14 coïncide avec celle de ce  $CO_2$  biogénique. Dans un aquifère carbonaté, la mise en solution de carbonates anciens (dans lesquels le carbone 14 est devenu indétectable) dans les eaux souterraines vieillit artificiellement l'eau. L'activité en carbone 14 ne représente plus alors un temps de séjour de l'eau mais celui d'un mélange des carbones issus du  $CO_2$  biogénique de la zone de recharge et des carbonates solides. Des modèles permettent de corriger cet effet de vieillissement en considérant que la signature isotopique\* ( $\delta^{13}C^*$  et activité en carbone 14) du carbone dissous résulte d'un équilibre partiel entre le  $CO_2$  du sol (le premier mètre de la zone non saturée) et la matrice carbonatée [3-6]. Cependant, ces modèles ne tiennent pas compte de la composition isotopique initiale du carbone dissous lorsque l'eau arrive à la nappe, c'est-à-dire globalement à la base de la zone non saturée. Mal connus, les échanges isotopiques en zone non saturée ne sont pas pris en compte dans les modèles, alors qu'ils représentent une part importante dans l'acquisition et l'évolution de



De la ressource en eau souterraine à leur gestion durable (source de la vallée de Chaudefour).  
© BRGM/Jean-François Pasquet.

la minéralisation de l'eau en carbone de l'atmosphère vers la nappe.

Dans cet article, l'évolution des  $\delta^{13}C$  et de l'activité en carbone 14 du  $CO_2$  et de la matrice carbonatée avec la profondeur est étudiée en zone non saturée afin d'identifier et de quantifier les échanges entre les phases en présence, et d'en comprendre l'impact sur le  $\delta^{13}C$  et l'activité en carbone 14 du carbone inorganique dissous. Pour que l'approche soit la plus représentative possible, nous nous intéressons à deux aquifères sableux, milieux naturels homogènes et les plus isotopes : un aquifère non carbonaté (sables de Fontainebleau, Yvelines) et un aquifère carbonaté (sables astiens, Hérault), qui par comparaison, donnent accès au transfert du  $CO_2$  seul en zone non saturée ou à l'effet tampon des carbonates solides additionné au transfert du  $CO_2$ . Dans cette optique, nous utilisons les isotopes stables du carbone (carbone 13 et carbone 12) qui sont d'excellents outils pour étudier les échanges entre les phases carbonées en zone non saturée.

### Composition isotopique du $CO_2$ des sables de Fontainebleau : marqueur de la signature isotopique du carbone dissous

Dans les sables de Fontainebleau (figure 2 [7-8]), le carbone est présent sous deux formes :

- le  $CO_2$  gazeux, essentiellement produit dans le sol par respiration racinaire et par dégradation de la matière organique. À partir de 50 cm de profondeur, les teneurs en carbone organique sont trop faibles (< 1 %) pour que la production de  $CO_2$  par dégradation de matière organique soit significative ;
- le carbone inorganique total dissous de l'eau (CITD\*), dérivant du  $CO_2$  produit dans le sol.

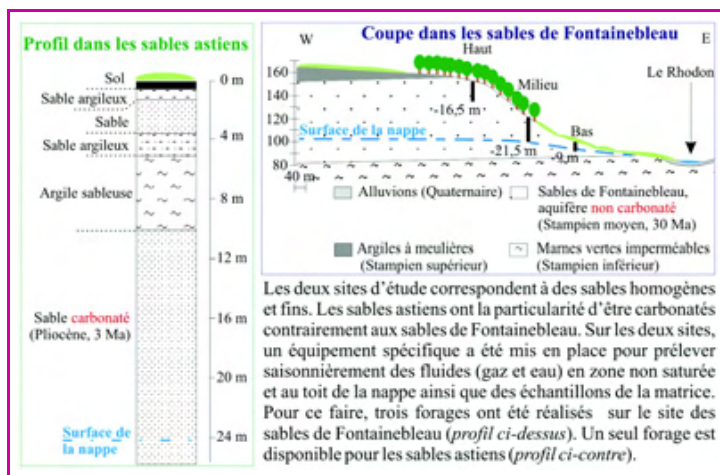


Figure 2 - Présentation des sites d'étude [7-8].

La zone non saturée de l'aquifère des sables de Fontainebleau est un site propice à l'étude des échanges géochimiques entre ces deux formes de carbone.

Les  $\delta^{13}C$  du  $CO_2$  se situent dans une gamme de - 22 à - 27 ‰ (figure 3), caractéristiques d'un sol couvert de plantes à cycle photosynthétique de type C3 [9-10]. Ils

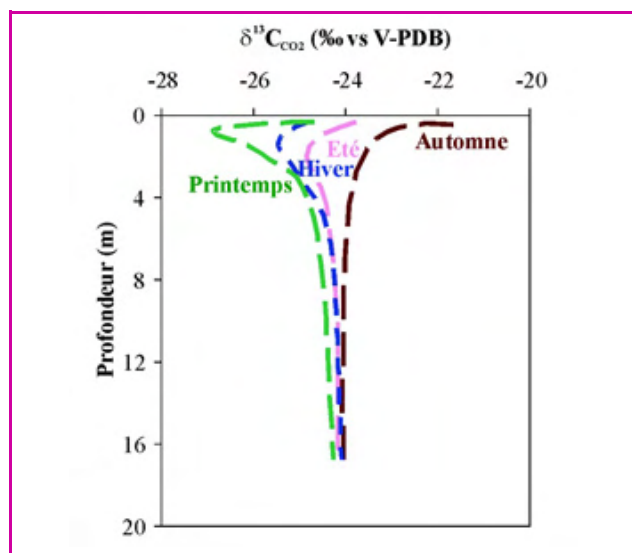


Figure 3 - Principales tendances décrites par le  $\delta^{13}\text{C}$  du  $\text{CO}_2$  de la zone non saturée des sables de Fontainebleau en fonction de la profondeur, d'avril 2004 à décembre 2005.

Les  $\delta^{13}\text{C}$  présentent une plus grande variabilité entre 0 et 4 m de profondeur.

présentent une variabilité saisonnière, plus importante en surface qu'en profondeur : dans les premiers mètres (0-4 m), ils varient de -27 à -22 ‰, alors qu'en profondeur leur variabilité est dix fois plus faible, entre -24 et -24,5 ‰. Les valeurs les plus négatives sont obtenues en hiver et au début du printemps.

La sensibilité des plantes et des bactéries aux changements saisonniers de température et de teneur en eau [9, 11] peut rendre compte des variations de  $\delta^{13}\text{C}$  observées dans les premiers mètres de la zone non saturée. Farquhar *et al.* ont montré que la discrimination  $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$  lors de l'assimilation du  $\text{CO}_2$  par la plante varie avec la température et le stress hydrique\* [9]. Le stress hydrique affectant le  $\delta^{13}\text{C}$  du  $\text{CO}_2$  rejeté par les feuilles [12], une influence similaire peut être attendue pour le  $\text{CO}_2$  rejeté par les racines [13]. De plus, suivant l'évolution saisonnière des types de populations bactériennes, le substrat à dégrader change, modifiant le  $\delta^{13}\text{C}$  du  $\text{CO}_2$  produit [14].

Le transport du  $\text{CO}_2$  vers l'atmosphère et à travers la zone non saturée se fait principalement par diffusion [15]. Modéliser la diffusion du  $\text{CO}_2$  dans la zone non saturée nécessite de connaître le coefficient de diffusion de ce gaz. Afin d'avoir un coefficient représentatif du site d'étude, des mesures ont été réalisées *in situ* (figure 4). Une valeur de  $2,5 \cdot 10^{-6} \pm 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  a été trouvée. Par comparaison, le coefficient de diffusion obtenu à l'aide des équations proposées par Millington et Quirk [16-17] et Moldrup *et al.* [18] se situe dans une gamme entre  $0,5 \cdot 10^{-6}$  à  $4,0 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour des porosités pleines d'air de 20 à 25 % et totale de 40 % à 13 °C.

Le  $\delta^{13}\text{C}$  mesuré sur le carbone inorganique dissous de la nappe de Fontainebleau est d'environ -20 ‰. Le carbone inorganique de l'eau est très proche de l'équilibre isotopique avec le  $\text{CO}_2$  de la zone non saturée au facteur de fractionnement\* près ( $\epsilon_{\text{CITD-CO}_2} = 3,6 \text{ ‰}$  à 11 °C et pour un pH de 6,4).

Dans les sables de Fontainebleau, l'eau de recharge de la nappe se minéralise en carbone par la mise en solution du  $\text{CO}_2$  biogénique dans la zone non saturée. Ce  $\text{CO}_2$  biogénique est essentiellement produit par la dégradation de

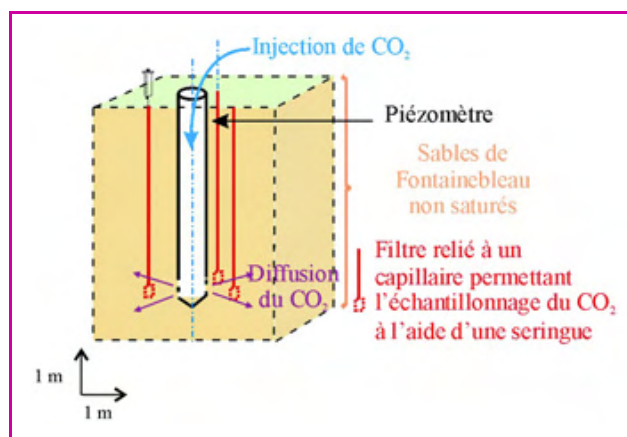


Figure 4 - Représentation schématique de l'équipement expérimental mis en place pour la détermination du coefficient de diffusion dans les sables de Fontainebleau.

Le piézomètre est crépiné uniquement sur les 50 derniers centimètres. Pour l'expérience et contrairement à son utilisation habituelle, il n'atteint pas la nappe. Le  $\text{CO}_2$  est injecté dans le piézomètre et diffuse à travers les sables. La mesure des pressions partielles de  $\text{CO}_2$  au cours du temps, en différents points (filtres rouges), permet de déterminer le coefficient de diffusion du  $\text{CO}_2$  dans ces sables.

matière organique et par la respiration racinaire entre 0 et 50 cm de profondeur, avant d'être transporté par diffusion sur toute la zone non saturée jusqu'à la nappe ou vers l'atmosphère.

## Évolution isotopique du $\text{CO}_2$ et des carbonates dans les sables astiens : marqueur des échanges entre l'eau, le gaz et la matrice carbonatée

Dans les sables astiens (figure 2), le carbone, présent sous forme gazeuse ( $\text{CO}_2$ ) et dissoute dans l'eau, est également contenu dans la matrice solide de l'aquifère. Ce site permet donc d'approcher les échanges géochimiques et isotopiques entre les carbonates et le carbone inorganique dissous de l'eau en plus de ceux associés au  $\text{CO}_2$  biogénique.

Dans le premier mètre de la zone non saturée, principale zone de production de  $\text{CO}_2$ , le  $\delta^{13}\text{C}$  du  $\text{CO}_2$  est égal à  $-23,8 \pm 0,5 \text{ ‰}$ , valeur caractéristique d'un sol couvert de plantes à cycle photosynthétique de type C3 [9]. Le  $\text{CO}_2$  s'enrichit progressivement en carbone 13 avec la profondeur de  $-23,8 \text{ ‰}$  à environ  $-22,0 \pm 0,5 \text{ ‰}$  à 22 m de profondeur (figure 5a). Cet enrichissement démontre l'importance des échanges isotopiques entre le gaz et la matrice. En effet, les carbonates de la matrice sont d'origine marine, leur  $\delta^{13}\text{C}$  est plus élevé que celui d'un  $\text{CO}_2$  d'origine biogénique. Il est égal à  $0 \pm 5 \text{ ‰}$  [1]. Par échange avec les carbonates de la matrice, on explique l'enrichissement observé pour le  $\text{CO}_2$ . Ces échanges se font par l'intermédiaire de la phase aqueuse (figure 6). Un enrichissement en carbone 13 du carbone inorganique dissous est donc attendu avec la profondeur. L'eau de la nappe présente un  $\delta^{13}\text{C}$  égal à  $-13,1 \pm 0,2 \text{ ‰}$ , indiquant un équilibre isotopique avec le gaz de la zone non saturée à proximité de la nappe ( $\epsilon_{\text{CITD-CO}_2} = 8 \text{ ‰}$  à 13 °C et pour un pH de 7,2). En milieu carbonaté, le  $\delta^{13}\text{C}$  du carbone dissous est largement influencé par celui des carbonates, mais reste sensiblement en équilibre avec celui du  $\text{CO}_2$ .

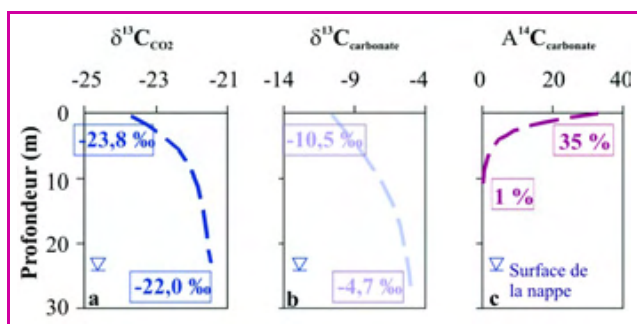


Figure 5 - Évolution de la composition isotopique du CO<sub>2</sub> (a, avril 2005) et des carbonates (b et c) dans les sables astiens en fonction de la profondeur.

Ces évolutions isotopiques témoignent des échanges entre les différentes phases : (1) l'influence des carbonates sur la phase gazeuse par un enrichissement en carbone 13 du CO<sub>2</sub> vers la profondeur (a) ; (2) l'influence du CO<sub>2</sub> sur les carbonates avec la formation de calcite secondaire. Elle se traduit par un appauvrissement en carbone 13 (b) et un enrichissement en carbone 14 (c) des carbonates de la profondeur vers la surface. Les teneurs en carbone 13 sont exprimées en δ<sup>13</sup>C, les activités en carbone 14 en pCM.

La signature isotopique (δ<sup>13</sup>C et activité en carbone 14) des carbonates est généralement considérée constante sur l'ensemble du réservoir « matrice carbonatée ». L'origine marine et l'âge des sables astiens laissent supposer un δ<sup>13</sup>C de la matrice carbonatée proche de 0 ‰ (comme vu précédemment) et une activité en carbone 14 nulle sur l'ensemble du réservoir « sables astiens ». Or sur notre site, les carbonates s'appauvrissent en carbone 13 de -4,7 à -10,5 ‰ de 25,5 m de profondeur vers la surface (figure 5b). Cette évolution reflète la présence d'une calcite dite « secondaire », en plus d'un carbonate primaire d'origine marine lié au dépôt des sables. La précipitation de cette calcite résulte des échanges entre les différentes phases carbonées de la zone non saturée (CO<sub>2</sub>, carbone dissous et carbonates). Lors de son infiltration dans le sol, l'eau de pluie, pratiquement dépourvue de carbone dissous (~ 10<sup>-5</sup> mol.L<sup>-1</sup>), se minéralise par la mise en solution de CO<sub>2</sub> biogénique et de carbonates. La dissolution de carbonates (flux (2), figure 6) s'accompagne de la reprécipitation de calcite (flux (3), figure 6). Les deux flux sont associés, mais en cas de déséquilibre, l'un domine l'autre. Ils ne sont égaux que lorsqu'un équilibre chimique existe entre l'eau et la calcite. La calcite secondaire, qui précipite (flux (3), figure 6), a un δ<sup>13</sup>C qui reflète celui du carbone inorganique dissous dans l'eau (au facteur de fractionnement près). Elle est appauvrie en carbone 13 par rapport au carbonate marin d'origine, en raison de l'influence du CO<sub>2</sub> biogénique, appauvri en carbone 13, sur le carbone inorganique dissous. Le δ<sup>13</sup>C des carbonates est alors modifié par rapport à celui d'origine, traduisant un mélange entre le carbonate primaire et cette calcite secondaire néoformée. Les abondances relatives du carbone 13 sont corroborées par celles du carbone 14. En effet, l'activité en carbone 14 des échantillons de carbonates augmente de 1 à 35 pCM (pourcentage de carbone moderne), de 12 m de profondeur à la surface (figure 5c), conséquence d'un apport de carbone plus jeune, d'origine biogénique, lors de la précipitation de la calcite secondaire.

L'évolution des signatures isotopiques (δ<sup>13</sup>C et activité en carbone 14) des carbonates des sables astiens rend compte d'un mélange entre deux pôles de carbonates : une calcite primaire (carbonate de la matrice non altérée de δ<sup>13</sup>C de 0 ± 5 ‰ et une activité <sup>14</sup>C de 0 pCM) et une calcite secondaire (néogénèse carbonatée, de δ<sup>13</sup>C et activité en

carbone 14 représentatifs du CO<sub>2</sub> de la zone non saturée au fractionnement près).

En différenciant ces deux pôles de mélange par leurs abondances relatives en carbone 13 et carbone 14, il est possible d'estimer un taux de précipitation de calcite secondaire, variant entre 0,1.10<sup>-8</sup> et 1,0.10<sup>-8</sup> mol.an<sup>-1</sup> par gramme de roche.

Dans l'aquifère des sables astiens, la présence de carbonates a un impact direct sur l'évolution du δ<sup>13</sup>C et de l'activité en carbone 14 du CO<sub>2</sub> et du carbone dissous dans la zone non saturée de la surface vers la nappe. En effet, la mise en solution de carbonate primaire enrichit le carbone dissous en carbone 13 (et respectivement l'appauvrit en carbone 14). Parallèlement, suite aux échanges isotopiques entre le CO<sub>2</sub> et le carbone dissous, le CO<sub>2</sub> s'enrichit en carbone 13 (et respectivement s'appauvrit en carbone 14), subissant indirectement l'influence du carbonate primaire. Le CO<sub>2</sub> biogénique continuellement produit dans le sol constitue une source de carbone appauvrie en carbone 13 et enrichie en carbone 14 qui permet de limiter l'influence isotopique de la dissolution du carbonate primaire à la fois sur le carbone dissous et le CO<sub>2</sub>. Le carbone dissous, et donc la calcite secondaire, seront appauvris en carbone 13 (respectivement enrichie en carbone 14) par rapport à la calcite primaire. Cette évolution marque l'influence du CO<sub>2</sub> biogénique sur la matrice carbonatée (figure 6).

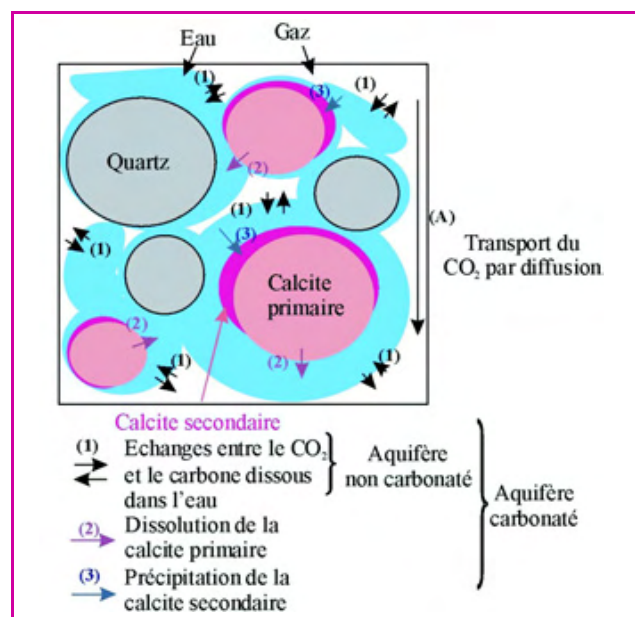


Figure 6 - Différents échanges entre l'eau, le gaz et les carbonates dans la zone non saturée.

La dissolution de la calcite primaire (δ<sup>13</sup>C ~ 0 ‰) enrichit le carbone dissous en carbone 13 (flux (2)). Des échanges isotopiques entre le carbone dissous et le CO<sub>2</sub> induisant un équilibre isotopique entre les deux phases favorisent l'enrichissement du CO<sub>2</sub> en carbone 13 (flux (1)). Parallèlement, la mise en solution du CO<sub>2</sub> biogénique appauvrit le carbone dissous en carbone 13 (flux (1)). La calcite secondaire, en équilibre avec le carbone dissous (flux (3)), sera alors plus appauvrie en <sup>13</sup>C que le carbonate primaire. La matrice carbonatée évoluera alors vers une signature isotopique plus appauvrie en carbone 13 et de la même façon plus riche en carbone 14 (carbone jeune apporté par le CO<sub>2</sub> biogénique).

## Conclusions

L'objectif de cet article était de montrer et de quantifier les échanges entre les différentes phases carbonées de la zone non saturée (CO<sub>2</sub>, carbone dissous et carbonates). En effet, ces échanges sont responsables de la signature

isotopique initiale ( $\delta^{13}\text{C}$  et activité en carbone 14) des eaux souterraines, donnée indispensable à la détermination du temps de séjour des eaux dans un aquifère au moyen de la mesure de l'activité en carbone 14. Ce temps de séjour est un atout majeur pour notre compréhension du fonctionnement des réservoirs d'eau souterraine. L'étude menée sur deux types d'aquifères sableux, l'un carbonaté, l'autre non, permet de montrer qu'il existe en zone non saturée une variabilité saisonnière du terme de production du  $\text{CO}_2$ , et une variabilité spatiale liée à la diffusion du gaz et à l'interaction du  $\text{CO}_2$  avec la ou les autres phases carbonées en présence (le carbone inorganique dissous et la matrice quand l'aquifère est carbonaté). Dans le cas des sables de Fontainebleau, le coefficient de diffusion a été déterminé expérimentalement sur le terrain ( $2,5 \cdot 10^{-6} \pm 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ). Les  $\delta^{13}\text{C}$  des différentes phases carbonées de la zone non saturée ( $\text{CO}_2$ , carbone dissous, carbonates s'ils sont présents) rendent compte des échanges entre les trois phases qui coexistent : l'enrichissement en carbone 13 du  $\text{CO}_2$  témoigne de l'influence de la phase carbonatée sur la phase gazeuse via le carbone dissous ; l'appauvrissement en carbone 13 de la matrice, résultat de la précipitation d'une calcite secondaire, témoigne de l'influence de la phase gazeuse sur la phase carbonatée. Les activités en carbone 14 corroborent ces résultats. Si l'impact de la matrice sur le  $\delta^{13}\text{C}$  et l'activité en carbone 14 du carbone inorganique dissous est connu, nous avons montré qu'un équilibre réciproque existait. La matrice solide participe au « temps de séjour » du carbone dans la zone non saturée.

## Références

- Clark I., Fritz P., *Environmental Isotopes in Hydrogeology*, Lewis Publisher, Boca Raton, New York, 1997.
- Fontes J.C., Chemical and isotopic constraints on  $^{14}\text{C}$  dating of groundwater, *Radiocarbon After Four Decades*, R.E. Taylor, A. Long, R.S. Kra (eds), Springer-Verlag, New York, 1992, p. 242.
- Ingerson E., Pearson F.J., Estimation of age and rate of motion of groundwater by the  $^{14}\text{C}$ -method, *Recent researches in the field of hydrosphere, atmosphere and nuclear geochemistry*, Y. Miyake, T. Koyama (eds), Tokyo, Maruzen, 1964, p. 263.
- Tamers M.A., Radiocarbon ages of groundwater in an arid zone confined aquifer, in *Isotope techniques in the hydrological cycle*, *American Geophysical Union Monograph*, 1967, 11, p. 143.
- Fontes J.C., Garnier J.M., Determination of the initial  $^{14}\text{C}$  activity of the total dissolved carbon: a review of the existing models and a new approach, *Water Resources Research*, 1979, 15, p. 399.
- Salem O., Visser J.H., Dray M., Gonfiantini R., Groundwater flow patterns in the western Lybian Arab Jamahiriya, *Arid-Zone Hydrology: Investigations with Isotope Techniques*, Vienna AIEA, 1980, p. 165.
- Afchain C., Labesse B., Fedoroff N., Penven M.J., Pomerol C., Renard M., *Carte géologique de la France au 1/50000 : Rambouillet*, BRGM, 1975.
- Arthaud F., Feist R., Alabouvette B., Ellenberger F., *Carte géologique de la France au 1/50000 : Saint-Chinian*, BRGM, 1982.
- Farquhar G.D., Ehleringer J.R., Hubick K.T., Carbon isotope discrimination and photosynthesis, *Ann. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.*, 1989, 40, p. 503.
- Descolas-Gros C., Reconstitutions des paléovégétations. Mesure de la composition en isotopes stables des végétaux, *L'Act. Chim.*, 2003, 267, p. 38.
- Risk D., Kellman L., Beltrami H., Carbon dioxide in soil profiles: production and temperature dependence, *Geophysical Research Letters*, 2002, 29(6), p. 11.
- Ghashghaie J., Duranceau M., Badeck F.W., Cornic G., Adeline M.T., Deleens E.,  $\delta^{13}\text{C}$  of  $\text{CO}_2$  respired in the dark in relation to  $\delta^{13}\text{C}$  of leaf metabolites: comparison between *Nicotiana sylvestris* and *Helianthus annuus* under drought, *Plant, Cell and Environment*, 2001, 24, p. 505.
- Palta J.A., Gregory P.J., Drought affects the fluxes of carbon to roots and soil in  $^{13}\text{C}$  pulse-labelled plants of wheat, *Soil Biol. Biochem.*, 1997, 29(9/10), p. 1395.
- Andrews J.A., Matamala R., Westover K.M., Schlesinger W.H., Temperature effects on the diversity of soil heterotrophs and the  $\delta^{13}\text{C}$  of soil-respired  $\text{CO}_2$ , *Soil Biology & Biochemistry*, 2000, 32, p. 699.
- Thorntson D.C., Weeks E.P., Haas H., Fischer D.W., Distribution of gaseous  $^{12}\text{CO}_2$ ,  $^{13}\text{CO}_2$  and  $^{14}\text{CO}_2$  in the sub-soil unsaturated zone of the western US great plains, *Radiocarbon*, 1983, 25(2), p. 315.
- Millington R.J., Quirk J.M., Transport in porous media, *Trans. Int. Congr. Soil Sci.* 7<sup>th</sup>, vol. 1, Madison WI. 14-24 août, F.A. Van Baren (ed), Elsevier, Amsterdam, 1960, p. 97.
- Millington R.J., Quirk J.M., Permeability of porous solid, *Trans. Faraday Soc.*, 1961, 57, p. 1200.
- Moldrup P., Olesen T., Rolston D.E., Yamaguchi T., Modeling diffusion and reaction in soil: VII. Predicting gas and ion diffusivity in undisturbed and sieve soils, *Soil Sci.*, 1997, 162, p. 632.
- Castany G., *Hydrogéologie Principes et Méthodes*, Dunod, Paris, 1998.



M. Gillon



F. Barbecot



C. Marlin



E. Gibert

**Marina Gillon** est docteur en géochimie, **Florent Barbecot**, maître de conférences, **Christelle Marlin**, professeur, et **Élisabeth Gibert**, chargée de recherches, au laboratoire Interactions et Dynamique des Environnements de Surface (IDES), Orsay\*.

\* Laboratoire IDES, UMR 8148, CNRS-Université Paris Sud-11, bât. 504, 91405 Orsay Cedex.  
Courriels : marinagillon@hotmail.com, florent.barbecot@u-psud.fr, christelle.marlin@u-psud.fr, elisabeth.gibert@u-psud.fr

<http://culturesciences.chimie.ens.fr>

Le site CultureSciences-Chimie est conçu pour assurer une formation scientifique de haut niveau, accessible à tout utilisateur, en particulier aux enseignants.

Ce site constitue un centre de ressources pour enseigner la chimie, en lien direct avec l'avancement des connaissances au sein des laboratoires de recherche.

**Alors vite à vos souris !**

# Faut-il abandonner les poids atomiques standards ?

La question se pose à cause de l'étendue des compositions isotopiques des éléments

Étienne Roth

À la mise sous presse, nous apprenons le décès d'Étienne Roth, survenu le 19 mars. La carrière de ce formidable scientifique remonte à l'année 1946, aux origines du Commissariat à l'Énergie Atomique, dont il a été un collaborateur infatigable jusqu'aux derniers jours. L'Actualité Chimique perd un ami et nous perdons tous un chercheur particulièrement original et fécond dans le domaine de la chimie physique et de l'utilisation des isotopes stables. Étienne Roth nous a envoyé l'article qui suit – son dernier article – en octobre 2008 et en a soigné les détails depuis, avec le soin qu'on lui connaissait.

**Résumé** La conception d'« un » poids atomique par élément a évolué après la découverte des isotopes stables qui obligea à considérer les poids atomiques des éléments comme la moyenne des masses des isotopes, pondérée par leurs abondances. Les différences d'abondances isotopiques maintenant observées entre des spécimens d'éléments polyisotopiques différencient leurs poids atomiques. Ces différences jointes au problème du calcul des incertitudes attachées aux poids atomiques standards conduisent à proposer l'abandon de la notion de standard et une nouvelle présentation des éléments dans les tables de Mendeleïev. L'utilisation des deltas pour établir les poids atomiques d'échantillons « normaux » dont le fractionnement dépend des lois classiques est signalée.

**Mots-clés** **Poids atomiques standards, incertitudes, abondances isotopiques, deltas, fractionnements indépendants de la masse, applications.**

**Abstract** **Are standard atomic weights outlived? The spread of isotopic abundances raise the question**  
It is shown that when stable isotopes were discovered the concept of "the" atomic weight of an element had to comply with the fact that atomic weights were the mean of isotopic masses averaged according to their abundances. Today observed differences between samples belonging to polyisotopic elements lead to differences in their atomic weights. These differences, together with the way uncertainties are assigned to them, lead to reconsider the concept of standard atomic weights and the way elements are presented in periodic tables. Calculations of atomic weights of "normal" samples (i.e. following a mass-dependent fractionation law) from their deltas are mentioned. Examples of data obtained from non-mass-dependent fractionations are given in an appendix.

**Keywords** **Standard atomic weights, uncertainties, isotopic abundances, deltas, mass-independent fractionations, consequences.**

## Poids atomiques et abondances isotopiques

On pense encore trop souvent que les poids atomiques sont des constantes fondamentales et connues avec une précision croissante grâce aux progrès des mesures. Il aura fallu près d'un siècle après la découverte des isotopes stables pour que les mesures de leurs abondances montrent que ni l'une ni l'autre de ces idées n'était justifiée.

La découverte des isotopes stables ne remet pas en cause le caractère de constante fondamentale des poids atomiques, mais permet d'expliquer des anomalies de la table de Mendeleïev. L'existence des isotopes de l'oxygène créa le problème de deux échelles de mesure. On obtint ensuite une meilleure précision sur les poids atomiques en remplaçant les mesures chimiques par des mesures physiques combinant abondances isotopiques et masses

des nuclides. Ces progrès mirent en évidence des variations naturelles de ces abondances et les variations correspondantes des poids atomiques.

La Commission de l'IUPAC (CAWIA) [1] a adopté pour poids atomiques standards des éléments les médianes des valeurs extrêmes connues, assorties d'incertitudes couvrant à la fois l'étendue des variations naturelles et les incertitudes de mesure.

Les mesures de rapports de teneurs isotopiques peuvent faire apparaître de nouveaux extrêmes, donc entraîner des variations significatives, bien que souvent très petites, des poids atomiques standards. Or le nombre de ces mesures ne fait que croître car elles sont utilisées en géochimie, en environnement, en climatologie, etc., où elles ont montré leur grand intérêt. L'étude relativement récente des fractionnements isotopiques *indépendants de la masse* élargit encore leurs possibilités, dont quelques exemples sont donnés dans l'encadré 1.



C'est pour pallier ces difficultés que la proposition d'abandonner les poids atomiques standards et de faire figurer dans les tables les extrêmes relevés a été faite. Elle a les avantages importants exposés plus loin et vient à propos.

Les poids atomiques des éléments mononucléidiques ne seraient pas affectés.

### Rôle de l'isotopie des éléments stables jusqu'à la découverte des isotopes de l'oxygène

La découverte des isotopes stables du néon par Thomson en 1912, puis celle de nombreux autres par Aston qui en mesura les masses avec le premier spectrographe de masse [2], permit d'expliquer des anomalies apparentes de

la classification périodique. Le meilleur exemple en fut l'attribution du poids atomique 35,5 du chlore à un mélange des isotopes 35 et 37. La *figure 1* montre une démonstration spectaculaire de l'effet produit par la substitution du deutérium à l'hydrogène dans l'eau.

À la précision des déterminations des abondances isotopiques par la mesure de l'intensité des raies du spectrographe, aucune variation n'était décelée, en dehors du cas connu et expliqué de l'isotopie entre les éléments stables et les éléments radioactifs ou leurs descendants. Aucune séparation isotopique en laboratoire ne semble avoir été tentée à cette époque malgré l'étude théorique de Lindemann et Aston [3]. *Que les poids atomiques des éléments fussent des constantes de la nature ne fut pas mis en cause.*

#### Encadré 1

#### Phénomènes naturels induisant des variations d'abondances isotopiques indépendantes de la masse

J. Savarino et E. Roth – jsavarino@lgge.obs.ujf-grenoble.fr

Les premiers fractionnements isotopiques naturels d'isotopes stables indépendants de la masse ont été observés par Clayton en 1973 dans des météorites. Initialement, il les crut dus à des phénomènes nucléaires. En 2001, d'autres fractionnements indépendants de la masse, sur le soufre 36, furent attribués par H. Omoto à des actions bactériennes. Mais J. Farquhar montra que le même effet se manifestait en sens inverse sur le soufre 33, et il donna l'interprétation acceptée de réactions photochimiques sélectives sur du SO<sub>2</sub> dans l'atmosphère primitive, peu dense, de la Terre.

Isotope	Origine des échantillons	$\Delta \cdot 10^3$	Phénomène impliqué	Réf.
<sup>33</sup> S <sup>36</sup> S	Pyrites archéens Sulfates volcaniques S <sub>2</sub> F <sub>10</sub> photolysé	- 3 à + 8	Composition de l'atmosphère terrestre primitive, photooxydation du sulfure dans la stratosphère	[1]
<sup>17</sup> O	Dans l'atmosphère et la stratosphère O <sub>3</sub> , O <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , CO, N <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, Aérosols de sulfate et de nitrate	- 0,7 à + 50	Réactions photochimiques dans l'atmosphère et la stratosphère	[2]
<sup>17</sup> O	Nitrates atmosphériques	25 à 44	Oxydation de l'azote par l'ozone (mécanisme de transfert)	[3]
Quelques isotopes de chacun des éléments polyisotopiques entre Zr et Lu	Minerais d'uranium issus de 17 dépôts séparés vieux de 2*10 <sup>9</sup> ans autour de la carrière Oklo au Gabon	+/- plusieurs milliers (par exemple, quelques isotopes peuvent simplement manquer)	Mécanisme d'une réaction nucléaire naturelle	[4]
Isotopes de Hg	Sol, tissu (chair), MeHg photolysé	+ 5	Spin nucléaire et effet de volume nucléaire Méthylation microbienne ?	[5]

#### Références

- [1] a) Baroni M., Thiemens M.H., Delmas R.J., Savarino J., Mass-independent sulfur isotopic compositions in stratospheric volcanic eruptions, *Science*, **2007**, 315, p. 84 ; b) Savarino J., Romero A., Cole-Dai J., Bekki S., Thiemens M.H., UV induced mass-independent sulfur isotope fractionation in stratospheric volcanic sulfate, *Geophys. Res. Lett.*, **2003**, 30, p. 2131, doi:10.1029/2003GL018134 ; c) Bains-Sahota S.K., Thiemens M.H., A mass-independent sulfur isotope effect in the nonthermal formation of sulfur fluoride (S<sub>2</sub>F<sub>10</sub>), *J. Chem. Phys.*, **1989**, 90, p. 6099.
- [2] a) Thiemens M.H., Mass-independent isotope effects in planetary atmospheres and the early solar system, *Science*, **1999**, 283, p. 347 ; b) Brenninkmeijer C.A.M., Janssen C., Kaiser J., Röckmann T., Rhee T.S., Assonov S.S., Isotope effects in the chemistry of atmospheric trace compounds, *Chem. Reviews*, **2003**, 103, p. 5125.
- [3] a) Morin S., Savarino J., Bekki S., Gong S., Bottenheim J.W., Signature of Arctic surface ozone depletion events in the isotope anomaly (on <sup>17</sup>O) of atmospheric nitrate, *Atmos. Chem. Phys.*, **2007**, 7, p. 1451 ; b) Michalski G., Scott Z., Kabling M., Thiemens M.H., First measurements and modeling of  $\Delta^{17}\text{O}$  in atmospheric nitrate, *Geophys. Res. Lett.*, **2003**, 30, p. 1870, doi:10.129/2003GL017015.
- [4] a) Ruffenach J.C., Hagemann R., Roth E., Isotopic abundances measurements a key to understanding the Oklo phenomenon, *Z. Naturforsch.*, **1980**, 35a, p. 171 ; b) Bergquist B.A., Blum J.D., Mass-dependent and -independent fractionation of Hg isotopes by photoreduction in aquatic systems, *Science*, **2007**, 318, p. 417, doi:10.1126/science.1148050 ; c) Ghosh S., Xu Y.F., Humayun M., Odom L., Mass-independent fractionation of mercury isotopes in the environment, *Geochemistry Geophysics Geosystems*, **2008**, 9, doi:10.1029/2007GC001827.
- [5] Jackson T.A., Whittle M.D., Evans M.S., Muir D.C.G., Evidence for mass independent fractionation of the stable isotopes of mercury by natural processes in aquatic ecosystems, *Applied Geochemistry*, **2008**, 23, p. 547, doi:10.1016/j.apgeochem.2007.12.013.



Figure 1 - Dans un b cher d'eau ordinaire, le glaçon d'eau ordinaire (densité 0,91) flotte tandis que le glaçon d'eau lourde (densité 1,01) coule (démonstration de l'auteur).

### La découverte des isotopes de l'oxygène entraîne la formation de deux échelles de poids atomiques

Les poids atomiques étaient initialement calculés en déterminant chimiquement dans un composé la quantité de l'élément étudié relativement à celle de l'élément servant de base à l'échelle des poids atomiques. L'atome d'hydrogène avait été préconisé comme base parce que, selon Prout, il servait à construire tous les autres. Mais on savait depuis Thenard qu'il est plus facile de faire ces comparaisons avec l'oxygène [4], et celui-ci fut choisi comme base.

En 1929, Giauque et Johnson découvrirent par des méthodes optiques à côté de l'isotope principal  $^{16}\text{O}$ , les isotopes  $^{17}\text{O}$  et  $^{18}\text{O}$ , de teneurs respectives d'environ  $4 \times 10^{-4}$  et  $2 \times 10^{-3}$ , que Aston n'avait pas détectés. Les physiciens décidèrent alors de prendre l'isotope  $^{16}\text{O}$  comme base de l'échelle des poids atomiques au lieu du poids atomique de la molécule d'oxygène [5] qui servait de base aux mesures chimiques. C'était un progrès pour les mesures des éléments mononuclidiques.

Mais les poids atomiques des éléments polyisotopiques sont la moyenne des masses de leurs isotopes, pondérée par leurs abondances. Les mesures de celles-ci furent longtemps trop imprécises pour fournir une moyenne utilisable. Les déterminations chimiques plus précises restèrent donc longtemps utilisées. On pouvait convertir des poids atomiques « chimiques » en poids atomiques « physiques » en les multipliant par 1,000275, poids

atomique de la molécule d'oxygène dans l'échelle basée sur l'isotope 16.

*On eut donc simultanément une échelle chimique et une échelle physique des poids atomiques, ce qu'ent rina l'IUPAC en 1932.*

### Incertitudes sur les poids atomiques dues aux variations naturelles des abondances isotopiques

Au congrès de chimie Solvay de 1947, Frédéric Joliot avait dit : « Les nombreuses études de la composition isotopique des atomes des éléments chimiques contenus dans l'écorce terrestre ont montré que cette composition, à de rares exceptions près [6], est constante dans des limites très voisines pour chaque élément, quelle que soit l'origine de celui-ci et la combinaison moléculaire dont il est extrait [7]. »

La découverte d'une différence de poids atomique entre l'oxygène de l'air et celui de l'eau, par Malcom Dole en 1935, avait été sans conséquence pour les tables. La conviction que les poids atomiques étaient des constantes de la nature était si forte que, pour ne pas inciter à en douter, Wichers, président de la commission des poids atomiques en 1949, voulut que leurs valeurs fussent données dans les tables par des nombres dont l'incertitude ne porterait que sur une unité du dernier chiffre.

En 1951, un rapport de Marble fit suivre le poids atomique du soufre d'une incertitude qui incluait ce qui était dû à l'intervalle dans lequel variait sa composition isotopique.

### L'unification des échelles

Avec le perfectionnement des mesures des abondances isotopiques, les poids atomiques d'environ quarante des soixante-deux éléments polyisotopiques furent établis par la méthode physique. En 1957, Nier proposa pour unifier les deux échelles d'utiliser l'isotope 12 du carbone comme base. L'idée enthousiasma Mattauch [8] qui en fut l'ardent propagateur chez les physiciens. La proposition avait deux avantages : comme les échelles basées sur l'oxygène, l'échelle basée sur  $^{12}\text{C}$  donnait à tous les éléments des poids atomiques proches de leur nombre de masse [9], et les comparaisons de poids atomiques étaient faciles, à cause du grand nombre de composés carbonés.

En 1960, l'IUPAC et l'IUPAP [10] décidèrent d'exprimer les poids atomiques dans l'échelle où l'isotope du carbone de nombre de masse 12 recevait exactement le poids atomique 12. Les changements d'échelle furent acceptés d'autant plus facilement qu'ils ne favorisaient ni les physiciens qui devaient multiplier leurs valeurs par 1,000 042, ni les chimistes qui durent multiplier les leurs par 1,000 318.

Un rapport exprimant dans cette échelle les poids atomiques des éléments naturels, d'origine terrestre et ne présentant pas de fractionnement anormal [11] fut demandé à Wichers et Cameron en 1961. Ils r vis rent toutes les valeurs antérieures, utilisèrent largement les déterminations physiques et attachèrent des incertitudes à six éléments dans une « Table of Relative Atomic Weights ». En 1979, la table devint la TSAW (« Table of Standard Atomic Weights » [12]), table des poids atomiques standards, dont on voit la disposition dans le tableau I [13].

  partir de 1975, la CAWIA a publié, en même temps que les TSAW, les compositions isotopiques des éléments dans

Tableau I - Disposition de la « Table of Standard Atomic Weights » (TSAW).

Les incertitudes portent sur la dernière décimale. Le béryllium est connu avec précision parce qu'il est mononuclidique. g signale l'existence d'anormaux dus à des événements géologiquement exceptionnels ; m l'existence d'échantillons de composition isotopique modifiée artificiellement ; r indique qu'il existe un domaine de variation des poids atomiques naturels.

Número atomique	Nom	Symbole	Poids atomique	Incertainité	Annotations
1	hydrogène	H	1,00794	7	g m r
2	hélium	He	4,002602	2	g m r
3	lithium	Li	6,941	2	g m r
4	béryllium	Be	9,012182	3	
5	bore	B	10,811	7	g m r

les TICE (« Table of Isotopic Composition of the Elements »). La commission prit le sigle CIAAW [14]. Dans le format du tableau II (voir p. 35), les TICE donnent les intervalles de variation des abondances isotopiques de chaque isotope, leurs meilleures valeurs pour un échantillon unique et les valeurs correspondant aux poids atomiques standards.

On trouve l'étude des plages de variation des abondances isotopiques et des poids atomiques suivant l'origine des échantillons dans un rapport de la CIAAW [15] dit SNIF (*Selected Natural Isotopic Fractionations*). Selon la loi des fractionnements physico-chimiques [16], les éléments normaux [17] légers subissent les plus fortes variations d'abondances isotopiques, parce que les différences relatives de masse entre leurs isotopes sont les plus fortes.

La figure 2 tirée du SNIF montre dans le cas de l'oxygène les différences de poids atomiques entre échantillons de provenances diverses. Elles résultent des différences d'abondances isotopiques, données en deltas (voir encadré 2).

Un élément « anormal », dit indépendant de la masse, est caractérisé par les différences  $\Delta$  [18] entre les deltas mesurés et les deltas dépendant de la masse [19]. Les nombreux cas d'indépendance de la masse trouvés depuis plus de dix ans [20] en sciences de la Terre fournissent des informations non seulement sur des processus archéens, comme lors de leur découverte, mais sur des phénomènes actuels, dont certains sont signalés dans l'encadré 1.

## Utilisations des poids atomiques et des mesures de masses

Les poids atomiques sont le plus couramment utilisés pour convertir les moles en masses ou réciproquement, notamment en analyse d'impuretés. Ainsi, d'après les concentrations molaires obtenues par la dilution isotopique et l'utilisation des poids atomiques, des teneurs en cuivre de  $0,449 \pm 0,00062$  microgrammes par kilo, qui sont en accord à 0,45 % avec des déterminations gravimétriques directes, ont été établies [21].

Pour certains éléments, la précision de la conversion en masse du nombre d'atomes ou de molécules fournie par l'analyse par dilution isotopique est limitée par les précisions sur leurs poids atomiques. En 2002, sur huit éléments, celles-ci étaient encore moins bonnes que le dix millième, et pour environ six étaient à peine meilleures ; d'où l'intérêt d'améliorer la précision sur les poids atomiques pour pouvoir atteindre, dans les analyses, celles des mesures gravimétriques qui restent les meilleures, quand elles sont possibles.

POIDS ATOMIQUE DE L'OXYGÈNE DE VSMOW :  $A_r(O) = 15,9994(3)$

### Valeurs utilisées pour le calcul

Isotope	Masse atomique	Abondance dans VSMOW
$^{16}\text{O}$	15,994 914 6223(25) u	99,762 06(5) %
$^{17}\text{O}$	16,999 131 50(22) u	0,037 90(9) %
$^{18}\text{O}$	17,999 1604(9) u	0,200 04(5) %

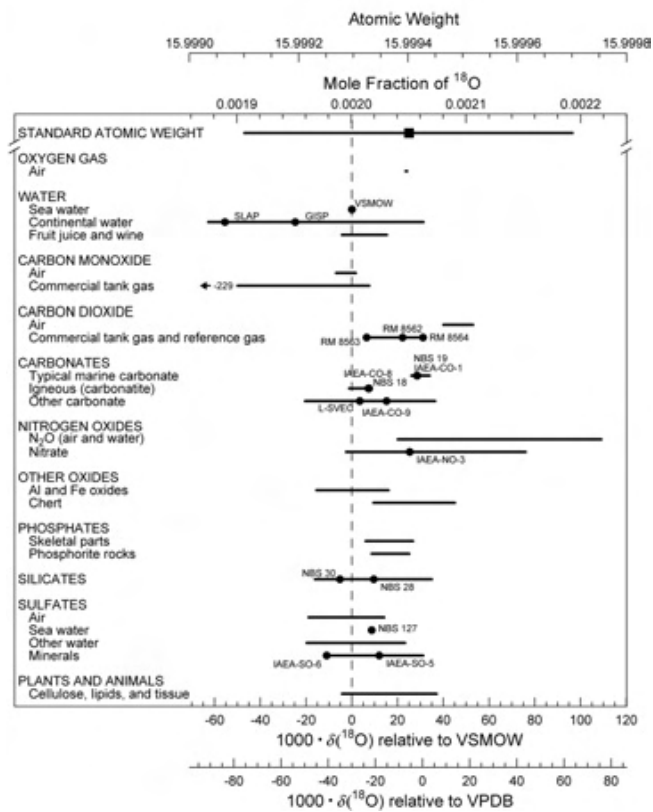


Figure 2 - Différences de poids atomiques dans le cas de l'oxygène.

Poids atomique standard, deltas  $\delta$  dans les échelles basées sur l'oxygène de VSMOW et sur l'oxygène de VPDB, teneurs molaires d'oxygène 18, poids atomiques d'oxygènes de diverses provenances.

Les échantillons VSMOW et VPDB distribués par le laboratoire de l'AIEA à Vienne servent d'origine aux échelles actuelles et reproduisent aussi fidèlement que possible les échantillons de SMOW\* (Standard Mean Ocean Water) et PDB (Belemnite de Peedee) qui étaient à l'origine des échelles initiales mais dont les stocks sont épuisés.

Ar(E) est l'écriture recommandée par l'IUPAC pour le poids atomique de l'élément E. u est le symbole de l'unité de masse atomique.

\*H. Craig introduisit les  $\delta$  dans le cas de l'oxygène. Il prit pour base un échantillon d'eau de mer qu'il estima représentatif et appela SMOW.

### Encadré 2

#### Définition des deltas

Les deltas ( $\delta$ ) sont définis par  $\delta = (R_e/R_r - 1)$  où  $R_e$  est le rapport des teneurs de deux isotopes de l'échantillon e, et  $R_r$  le rapport des teneurs des mêmes isotopes dans un échantillon qui sert de référence. Les  $\delta$  étant de l'ordre du pour mille, on utilise en général, comme dans la figure 1, la quantité :

$$1000 \delta = 1000 (R_e/R_r - 1).$$

Leur premier intérêt est de permettre la comparaison d'échantillons par des mesures de rapports de rapports qui éliminent pratiquement les erreurs systématiques. De plus, si le poids atomique d'un échantillon de référence et son delta sont connus simultanément, il est possible de calculer le poids atomique de tout autre échantillon « normal » de l'élément à partir de son delta et de sa composition isotopique. L'échantillon de delta et d'abondance isotopique connus sera de préférence celui qui sert d'origine aux  $\delta$ .

Enfin, des mesures de masse d'une précision de l'ordre du ppm, obtenues grâce à une spectrométrie de masse particulière, conjuguées avec des éluions chromatographiques, contribuent à l'identification de protides de poids moléculaires de milliers de daltons [22].

La connaissance des poids atomiques avait servi à établir la place d'éléments dans la classification périodique ; elle pourrait contribuer à le faire encore dans le cas de certains transuraniens en complément des informations déduites des filiations radioactives.

La mesure extrêmement précise du poids atomique d'un échantillon de silicium est utilisée dans le cadre ambitieux d'un projet en cours pour améliorer la précision de la constante d'Avogadro à mieux que  $10^{-7}$  près [23]. Si une telle précision était obtenue, le kilogramme, actuellement matérialisé par un artefact, pourrait être redéfini comme étalon par la masse d'un nombre d'atomes spécifiés.

## Incertitudes

Les incertitudes limitent le nombre de chiffres significatifs avec lesquels les poids atomiques standards sont établis, mais surtout font adopter une valeur standard qui n'est pas la meilleure pour des échantillons bien connus.

En effet, depuis 1969, la CAWIA a attaché aux poids atomiques des tables une incertitude unique combinant les variations des compositions isotopiques et les incertitudes de mesure bien qu'elles soient de nature et d'ampleur différentes. La médiane des valeurs extrêmes mesurées devint le poids atomique de l'élément. Cette médiane n'a pas toujours la valeur la plus fréquemment rencontrée ; elle peut même ne correspondre à celle d'aucun échantillon réel : ce fut le cas pour l'hydrogène.

De plus, les variations des compositions isotopiques n'obéissant à aucune répartition statistique, toutes les valeurs comprises à l'intérieur des incertitudes sont également plausibles sous réserve de renseignements particuliers sur l'échantillon étudié.

L'apparition asymétrique de nouvelles valeurs extrêmes de compositions isotopiques modifie leur valeur médiane, donc le poids atomique standard et son incertitude, souvent de façon peu significative. Ainsi, l'incertitude sur le poids atomique standard du nickel (58,6934) était évaluée à 2 sur le dernier chiffre en 2002 et à 4 en 2007. De telles modifications ont été critiquées comme non significatives.

De nombreux essais furent faits pour pallier les difficultés de la règle actuelle, en jouant sur le nombre de chiffres significatifs à retenir, tant pour la valeur médiane que pour les incertitudes ; ils n'ont pas apporté de réponse unanimement approuvée.

La *figure 2* montre que l'incertitude sur le poids atomique standard de l'oxygène est très supérieure à celles sur les poids atomiques d'échantillons d'origine ou de nature chimique connues qui sont d'un ou plusieurs ordres de grandeur plus faibles. En général, sans atteindre la précision ou l'exactitude ultime, de meilleurs poids atomiques même de très faibles échantillons deviennent accessibles par des mesures de deltas, s'ils sont normaux, sinon en mesurant aussi les  $\Delta$ . Connaître l'origine d'un échantillon et/ou son delta permet un choix du poids atomique plus utile et précis que le poids atomique standard [24].

Rien n'est évidemment à modifier pour les poids atomiques de la vingtaine d'éléments mononuclidiques qui sont identiques aux masses atomiques de leurs nuclides [25].

## Une solution aux difficultés : abandonner les valeurs standards des poids atomiques

Plusieurs membres de la CIAAW proposent de ne plus publier pour les éléments de valeur standard affectée d'incertitude, et de donner à la place les valeurs extrêmes connues des poids atomiques [26]. Cette proposition peut être combinée comme sur la *figure 3* avec celle de Holden [27] qui définit une valeur représentative qui ne serait qu'un exemple puisque la distribution des compositions isotopiques dans la nature n'étant ni uniforme ni centrée sur un maximum, toutes les valeurs comprises entre les extrêmes sont supposées également probables.

3
OXYGÈNE
15.999 376
15.9991 – 15.9997

Figure 3 - L'oxygène dans la table « isotopique » de Mendeleïev envisagée.

Le chiffre 3 est le nombre d'isotopes stables de l'oxygène, 15.999 376 le poids atomique représentatif, 15.9991 et 15.9997 les valeurs extrêmes de ce poids relevées sur la *figure 2*. La valeur représentative est ici la valeur calculée à partir des abondances isotopiques de la meilleure mesure de composition isotopique de l'oxygène d'un échantillon normal [29].

On utiliserait donc de meilleures valeurs que celles des poids atomiques standards, en précisant le domaine de composition isotopique des échantillons par des mesures de delta, l'expérience, ou la consultation de la littérature du SNIF lorsque l'élément y figure.

Si on ne pouvait apporter ces précisions, pour des échantillons provenant de collections par exemple, on calculerait leur poids atomique comme actuellement.

Enfin, la disparition du poids atomique standard entraînerait celle des très petites variations discutables, car un changement des valeurs des poids atomiques extrêmes n'aurait d'influence ni sur le poids atomique, ni sur l'incertitude retenus pour un échantillon.

Les TICE se simplifieraient puisque la dernière colonne du *tableau II* disparaîtrait.

## Conclusion

Abandonner les poids atomiques standards amène à utiliser pour les échantillons de provenance géographique ou de nature chimique connues des valeurs plus probables en utilisant les données de publications comme celles de la CIAAW, ou des calculs à partir de mesures de deltas.

La nouvelle présentation des tables périodiques des éléments proposée en *figure 3* pallierait la difficulté qu'il y a à interpréter les incertitudes affectant les poids atomiques standards.

De plus, la mise en évidence des valeurs extrêmes trouvées pour les poids atomiques d'éléments polyisotopiques devrait avoir l'intérêt pédagogique d'introduire tôt la notion

Tableau II - Compositions isotopiques déterminées par spectrométrie de masse (d'après [13]).

Les parenthèses sont les incertitudes sur le dernier chiffre du nombre qu'elles suivent. Les abondances isotopiques naturelles et les poids atomiques sont spécifiques de la provenance ou de la nature des échantillons.

\*VSMOW : Vienna Standard Mean Ocean Water ; IAEA : International Atomic Energy Agency ; NIST : National Institute for Standard and Technology (ex. NBS : National Bureau of Standards).

Élément	Isotope	Étendue des abondances isotopiques dans des matériaux naturels	Composition la plus précise de matériaux naturels	Distributeurs des échantillons de référence*	Composition isotopique du poids atomique standard
Oxygène	16	0,997 384 à 0,997 756	0,997 6206 (5)	VSMOW	0,997 57 (16)
	17	0,000 367 à 0,000 399	0,000 3790 (9)	(par IAEA)	0,000 38 (1)
	18	0,001 877 à 0,002 217	0,002 0004 (5)	NIST	0,002 05 (14)

d'isotopie et de mettre fin à l'idée, vivace, que tous les spécimens d'un élément ont le même poids atomique à l'intérieur des incertitudes de mesure.

Comme certaines compositions isotopiques « anormales » induisent des poids atomiques anormaux, nous avons signalé dans l'*encadré 1* (p. 31) des phénomènes qu'elles permettent d'interpréter.

## Remerciements

Cet article dérive de discussions avec les membres de la CIAAW et de leurs nombreuses publications. Ils ont inspiré la *figure 3* et fourni la *figure 2* et les données des *tableaux I et II*. Le texte a bénéficié des suggestions de Paul Rigny, des remarques de René Botter, de l'apport de Joël Savarino pour l'*encadré 1*, d'informations apportées par Pascal Bochet et par plusieurs membres de la Société Française des Isotopes Stables (SFIS) [28], et d'une relecture soignée d'Edgar Soulié.

## Notes et références

- [1] CAWIA : Commission des poids atomiques et des isotopes stables. IUPAC : Union internationale de chimie pure et appliquée.
- [2] Spectrographe de masse : appareil où les atomes ionisés, accélérés et séparés en masse par des combinaisons de champs électriques et magnétiques, produisaient des raies séparées sur des plaques photographiques. Les spectromètres de masse qui servent à mesurer les abondances isotopiques mesurent les intensités des courants d'ions par électrométrie.
- [3] Lindemann F.A., Aston J.C., The possibility of separating isotope, *Philosoph. Mag.*, **1919**, vol. 37, p. 33 et vol. 38, p. 173. Pendant la 2<sup>e</sup> Guerre mondiale, le « Manhattan Project » expérimenta les méthodes envisagées et utilisa la diffusion gazeuse pour séparer les isotopes de l'uranium.
- [4] Thenard L.J., *Traité de Chimie élémentaire théorique et pratique*, **1827**, vol. 5, p. 273.
- [5] Au début du XIX<sup>e</sup> siècle, ne pas différencier les atomes des molécules causa des difficultés hors de notre propos.
- [6] Une note mentionne les exceptions du plomb, du strontium, dues à leurs isotopes radiogéniques.
- [7] Dès 1947, Thode, chez qui je travaillais, étudiait les variations de composition isotopique du soufre en fonction de l'origine des échantillons. Urey et Nier avaient déjà étudié le carbone, l'hydrogène, etc.
- [8] Physicien de grand renom qui avait perfectionné les spectrographes de masse.

- [9] En prenant l'hydrogène égal à 1, le nombre de masse des éléments les plus lourds, partie entière du poids atomique, ne serait plus égal à leur nombre de nucléons, car la masse de l'uranium 238 deviendrait 239,8, etc.
- [10] Union internationale de physique pure et appliquée.
- [11] Un échantillon est dit *normal* s'il obéit à la loi des fractionnements isotopiques en fonction de la masse et n'appartient pas aux catégories g ou m du *tableau I*, *anormal* dans un cas contraire.
- [12] Le terme « relative » fut abandonné, comme étant implicite dans la définition des poids atomiques. Le poids atomique « standard » s'applique à tout échantillon non exceptionnel et non mesuré pour plus de précision.
- [13] Voir par exemple : de Laeter J.R. *et al.*, Atomic weights of the elements, *Pure Appl. Chem.*, **2003**, 75(6), p. 683. Nota : *Pure Appl. Chem.* (PAC) est la publication officielle de l'IUPAC.
- [14] Commission of isotopic abundances and atomic weights.
- [15] Coplen T.B. *et al.*, Isotope-abundance variations of selected elements, *Pure Appl. Chem.*, **2002**, 74(10), p. 1987.
- [16] Bigeleisen J., Mayer M.G., *J. Chem. Phys.*, **1947**, 15, p. 261.
- [17] Un échantillon est normal s'il obéit à la loi de fractionnement isotopique de Bigeleisen et Meyer et n'est pas caractérisé par un g ou un m du *tableau I*.
- [18] Les  $\Delta$  s'expriment en pour mille de deltas et sont appelés megas.
- [19] Weston Jr R.E., Anomalous or mass-independent isotope effects, *Chem. Rev.*, **1999**, 99, p. 2115.
- [20] Roth E., Mass independent isotopic separation, *Studia Universitatis Babeş-Bolyai, Physica*, **2001**, n° spécial, p. 39.
- [21] Stumpf C., Labarraque G., *Canadian J. of Anal. Sci. and Spectros.*, **2003**, 48(6), p. 343.
- [22] Pour une description détaillée de la méthode, voir : Johnson R.S., Davis M.T., Taylor J.A., Patterson S.D., *Methods*, **2005**, 35, p. 223.
- [23] Fujii K., Tanaka M., Nezu Y., Nakayama K., Fujimoto H., De Bièvre P., Valkiers S., *Metrologia*, **1999**, 36, p. 455.
- [24] Les différences entre les valeurs des *tableaux I et II* et de la *figure 3* sont dues à des mesures plus ou moins récentes.
- [25] Les mesures des masses atomiques ont été perfectionnées jusqu'en 2003, principalement par Wapstra.
- [26] Coplen T.B., Holden N.E., Roth E., Wieser M.E., *What is the Standard Atomic Weight of an Element?*, à paraître.
- [27] Holden N., Development of an isotopic periodic table for the educational community, *Chemistry Int.*, juillet-août **2008**, p. 24.
- [28] La SFIS peut fournir des renseignements bibliographiques sur les isotopes stables ainsi que sur les travaux et les laboratoires les utilisant (<http://sfis.snv.jussieu.fr>). Ndlr : en collaboration avec la SFIS, un numéro thématique « Les isotopes stables » a été publié en août-sept. 2003.
- [29] Nier A.O., *Phys. Rev.*, **1950**, 77, p. 789.



### Étienne Roth

Ancien directeur au Commissariat à l'Énergie Atomique et professeur honoraire au Conservatoire National des Arts et Métiers.

# Les concepts thermodynamiques

## Le point de vue du chimiste

Hervé Lemarchand

**Résumé** Le cursus de chimie est particulièrement bien adapté à une présentation des concepts de base de la thermodynamique. Dans un système réactif en effet, la définition d'un état thermodynamique n'est plus limitée à celle d'un état d'équilibre. En élargissant la notion de « processus élémentaire », introduite naturellement dans l'enseignement de la chimie, il est possible de reconnaître toute évolution à l'échelle thermodynamique comme le résultat de l'accumulation d'un très grand nombre de processus élémentaires de différentes sortes ; on peut toujours en extraire un jeu de processus linéairement indépendants. La séparation de ces processus en deux classes : processus internes et processus d'échange, conduit à distinguer deux familles de variables d'état : variables conservatives et variables internes. Il devient ensuite facile d'énoncer les deux premiers principes. Ce mode de présentation a différents avantages. En particulier, il permet de comparer les effets des différents processus sur l'évolution et de distinguer les processus les plus probables des plus rares. Cette distinction est à la base d'un grand nombre d'approximations permettant de décrire un système thermodynamique avec le minimum de variables macroscopiques après élimination des variables les plus rapides.

**Mots-clés** **Principes thermodynamiques, espace des phases, processus élémentaire, approximation des états quasi-stationnaires, élimination adiabatique.**

**Abstract** **Thermodynamic concepts: point of view of the chemist**  
Course of chemistry is particularly well adapted to a presentation of thermodynamic basic concepts. In a reactive system indeed, the definition of a thermodynamic state is not any more limited to that of an equilibrium state. By widening the concept of "elementary process", introduced naturally into a course of chemistry, it is possible to identify any evolution on a thermodynamic scale as the result of the accumulation of many different elementary processes; one can always extract a set of linearly independent processes. The separation of these processes in two classes: internal and exchange processes, results in distinguishing two families of state variables: conservative and internal variables. It becomes then easy to state the first two principles. This mode of presentation has various advantages. In particular, it allows to compare the effects of the different processes on the evolution and to distinguish the most probable processes of the rarest ones. This distinction is at the base of a great number of approximations making it possible to describe a thermodynamic system with the minimum of macroscopic variables after elimination of the fastest variables.

**Keywords** **Thermodynamic principles, phase space, elementary process, steady-state approximation, adiabatic elimination.**

La thermodynamique est une discipline charnière entre physique, chimie, sciences de la Terre et sciences du vivant. Sa portée est considérable et incontestable, pourtant son apprentissage s'est toujours avéré difficile.

Les bases de la thermodynamique axiomatique sont généralement présentées dans le cours de physique [1]. La première difficulté est de définir les « états » du système observé à l'échelle macroscopique. À ce niveau élémentaire, on ne décrit que les « états d'équilibre ». La grandeur thermodynamique « entropie » est définie comme une fonction des états d'équilibre. Ceci rend difficile l'interprétation de l'énoncé le plus général du deuxième principe selon lequel l'entropie d'un système isolé tend à croître au cours de l'approche de l'équilibre, c'est-à-dire quand le système traverse une suite d'états hors d'équilibre. La difficulté pédagogique est de définir les états hors d'équilibre intermédiaires. Les phénomènes physiques les plus simples dont le système peut être le siège pendant qu'il approche l'état d'équilibre sont les phénomènes de transport (de masse, d'énergie, de quantité de mouvement).

Dans un état intermédiaire, la densité des différentes grandeurs transportées n'est pas la même aux différents points. Pour donner une image acceptable d'un état intermédiaire, on imagine de diviser momentanément le système en un grand nombre de cellules juxtaposées, séparées par des parois interdisant tout transport [2]. L'état considéré est alors identifié à l'état d'équilibre que l'on observerait si l'on maintenait suffisamment longtemps ces parois imperméables. L'état intermédiaire est ainsi défini par toutes les valeurs des grandeurs transportées dans les différentes cellules dont le nombre est en principe infiniment grand.

On rencontre des situations beaucoup plus simples dans le cours de chimie. Des milieux réactifs, qui traversent une suite d'états fondamentalement hors d'équilibre, peuvent tout de même être décrits par un petit nombre de variables. C'est le cas de tout système homogène et uniforme, siège d'une transformation chimique, ou même de tout système sous deux phases ou plus, siège de phénomènes de transition de phase et de réactions chimiques.

## Les états d'un système en réaction

Pour les raisons invoquées précédemment, il paraît avantageux de définir un état macroscopique dans un sens plus large que celui qu'on donne à un état d'équilibre. On admettra qu'un *état thermodynamique* est complètement caractérisé par un jeu minimum de variables macroscopiques dont les valeurs initiales suffisent pour prévoir les valeurs à tout instant postérieur. L'échelle de description recouvre ainsi exactement celle pour laquelle les équations de la cinétique macroscopique sont applicables : équations de van't Hoff pour la cinétique chimique ou aussi équation de Fourier, de Fick... pour les phénomènes de transport. Pour un système réactif homogène et uniforme, les variables d'état sont en nombre limité et chaque état peut être représenté par un point dans un espace de dimension finie. L'espace des variables d'état est appelé *espace des phases* (généralisation de l'espace des variables position et quantité de mouvement en mécanique). La *figure 1* donne un exemple de représentation des états accessibles à un système réactif contenant trois espèces : un monomère A, un dimère A<sub>2</sub> et un trimère A<sub>3</sub>. On suppose que ces espèces sont soumises à des réactions chimiques qui conservent toutes le nombre d'entités A.

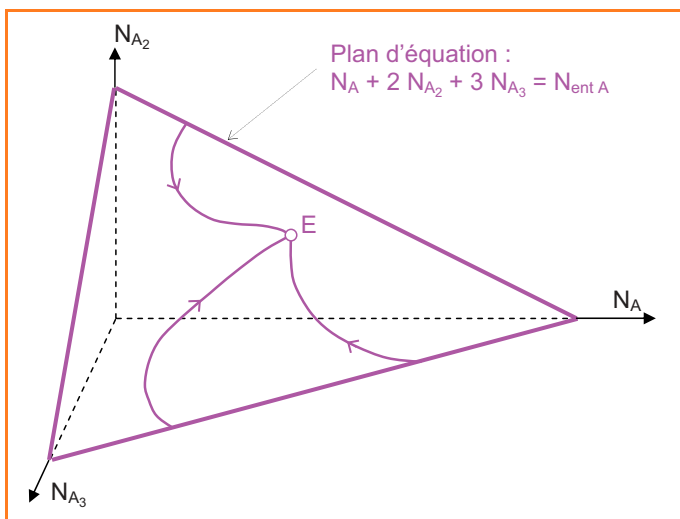


Figure 1 - Les états d'un système chimique à trois composants.

Les variables d'état sont les nombres de molécules du monomère A ( $N_A$ ), du dimère A<sub>2</sub> ( $N_{A_2}$ ) et du trimère A<sub>3</sub> ( $N_{A_3}$ ). Le monomère A est la seule espèce supposée indestructible. Le nombre total d'entités A ( $N_{ent A}$ ) est donc conservé pendant l'évolution. Tous les états accessibles se trouvent ainsi situés sur la famille de points dont les trois coordonnées sont liées par une seule relation linéaire :  $N_A + 2 N_{A_2} + 3 N_{A_3} = N_{ent A}$ , c'est-à-dire sur un plan. Ce plan est fixé par la quantité totale de matière présente. Sur ce plan, les trajectoires issues de différents états initiaux tendent toutes vers le même état d'équilibre E.

## Les processus élémentaires

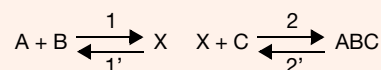
D'une façon générale, l'évolution d'un système à l'échelle macroscopique peut être conçue comme résultant de l'accumulation d'un grand nombre de processus élémentaires. Il s'agit d'un concept familier au chimiste cinéticien et qui a été généralisé par Joel Keizer [3]. Sous sa forme généralisée, le processus élémentaire se définit comme un événement-modèle, à l'échelle microscopique, qui est censé provoquer instantanément des variations corrélées (et très petites) de plusieurs variables extensives. L'ensemble des processus élémentaires, considérés comme les causes microscopiques de l'évolution observée à une échelle macroscopique, ne constitue jamais qu'un modèle possible pour expliquer l'évolution à cette échelle. Un

modèle peut souvent être amélioré, en particulier lorsqu'on souhaite affiner l'échelle de description.

Les étapes élémentaires constituant un mécanisme chimique sont des exemples typiques de processus élémentaires. L'événement microscopique caractérisant une étape élémentaire au sens strict est la collision réactive. Mais l'échelle adoptée pour décrire une transformation chimique homogène permet souvent de limiter l'inventaire des causes de l'évolution à un petit nombre de processus, dont on ne retient que le bilan des effets qu'ils produisent. L'événement associé à un tel processus ne peut plus alors être identifié à une simple collision réactive entre molécules. Un exemple très simple de réduction du nombre de processus responsables d'une transformation chimique, utilisant l'*approximation des états quasi-stationnaires* [4], est donné dans l'*encadré*. Le principe de cette réduction du nombre de

### Approximation des états quasi-stationnaires

Un milieu homogène et uniforme, formé initialement en mélangeant les trois espèces réactives A, B et C, est supposé contenir, à un instant quelconque, quatre espèces majoritaires A, B, C et l'espèce stable résultant de leur combinaison, ABC. Il contient de plus une espèce minoritaire X, constituée par la réunion des atomes de A et de B. Les étapes élémentaires que l'on peut invoquer pour expliquer la transformation sont les suivantes :



les étapes (1') et (2') étant les opposées des deux premières.

On suppose connues les fréquences avec lesquelles chacune de ces quatre étapes se produisent. Soit  $r_1$  la différence entre le nombre d'étapes (1) et le nombre d'étapes (1') par unité de temps et  $r_2$  la même grandeur pour le couple (2)/(2'). Les vitesses avec lesquelles évoluent les nombres de molécules de chaque espèce sont :

$$\begin{aligned} dN_A/dt &= -r_1 ; dN_B/dt = -r_1 ; dN_C/dt = -r_2 ; \\ dN_{ABC}/dt &= r_2 ; dN_X/dt = r_1 - r_2 \end{aligned}$$

L'approximation des états quasi-stationnaires pour la variable  $N_X$  consiste à faire l'hypothèse que l'espèce X est très instable, c'est-à-dire que les étapes (1') et (2) qui la consomment sont beaucoup plus probables que les autres. Cela revient à considérer que la variable  $N_X$  évolue bien plus rapidement que les quatre autres. Plus précisément, au bout d'une durée  $\Delta t$  après l'instant  $t$ , les variables  $N_A$ ,  $N_B$ ,  $N_C$  et  $N_{ABC}$  ont pratiquement gardé les valeurs qu'elles avaient à  $t$ , alors que la variable  $N_X$  a atteint une valeur très proche de la valeur stationnaire à laquelle elle n'accéderait rigoureusement que si  $N_A$ ,  $N_B$ ,  $N_C$  et  $N_{ABC}$  étaient maintenues infiniment longtemps à leurs valeurs acquises à  $t$ . La durée  $\Delta t$  apparaît comme infiniment courte à l'échelle de l'évolution de  $N_A$ ,  $N_B$ ,  $N_C$ ,  $N_{ABC}$ , mais très grande à l'échelle de l'évolution de  $N_X$ . La valeur quasi-stationnaire de  $N_X$  est une fonction de  $N_A$ ,  $N_B$ ,  $N_C$ ,  $N_{ABC}$ , donnée par la condition de stationnarité de  $N_X$  :  $dN_X/dt = 0$ , soit :

$$r_1(N_A, N_B, N_X) - r_2(N_X, N_C, N_{ABC}) = 0.$$

Cette relation algébrique impose à tout moment à la variable rapide  $N_X$  d'être une fonction déterminée des variables lentes  $N_A$ ,  $N_B$ ,  $N_C$  et  $N_{ABC}$ . Elle est appelée *relation d'élimination adiabatique*.

Accepter cette approximation, c'est accepter qu'à tout moment  $r_1$  et  $r_2$  prennent la même valeur, et par conséquent, que les vitesses d'évolution des nombres de particules des espèces majoritaires sont données par :

$$-dN_A/dt = -dN_B/dt = -dN_C/dt = dN_{ABC}/dt = r_1 = r_2$$

Ces relations sont exactement celles que l'on écrirait si l'évolution des quatre espèces majoritaires avait pour seules causes les processus symbolisés par  $A + B + C \longrightarrow ABC$  ou les processus opposés. L'inventaire des causes de l'évolution est ainsi limité à un seul type de processus.

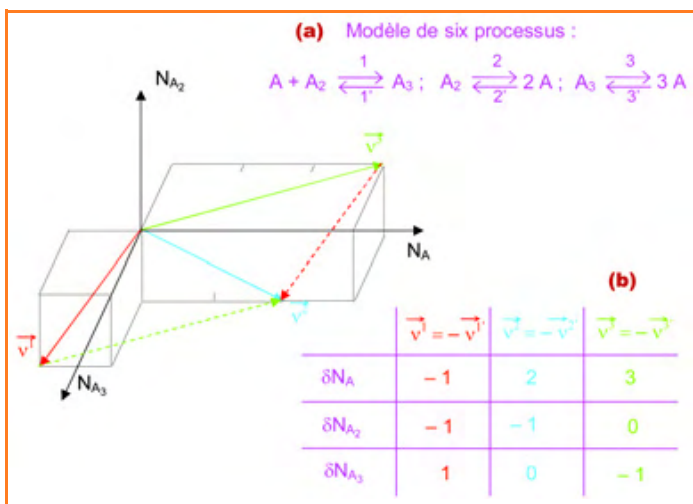


Figure 2 - Processus élémentaires.

Dans le modèle proposé, le système décrit par les trois variables  $N_A, N_{A_2}, N_{A_3}$  évolue sous l'effet des six processus symbolisés par les équations (a). L'effet de chaque processus est représenté par un vecteur de l'espace des phases à trois dimensions. Les vecteurs des processus (1), (2) et (3) sont dessinés ; ceux des processus (1'), (2') et (3') sont leurs opposés. Les composantes des trois vecteurs dessinés sont données dans le tableau (b). On vérifie facilement que ces trois

vecteurs sont liés par une relation :  $\vec{v}^2 = \vec{v}^1 + \vec{v}^3$ . Les points représentant tous les états parcourus sont donc contenus dans un espace vectoriel à deux dimensions, sous-tendu par exemple par les deux vecteurs linéairement indépendants  $\vec{v}^1$  et  $\vec{v}^3$ . Il s'agit du plan déjà identifié figure 1.

variables dynamiques exploite une différence importante d'ordre de grandeur entre les vitesses d'évolution des différentes variables.

Le processus élémentaire s'interprète donc comme un élément de la liste des différentes causes que l'on retient dans la description de l'évolution à une échelle donnée. Plus l'échelle de description est fine, plus le nombre de processus élémentaires invoqués est grand. Même lorsque les processus s'identifient tous à des collisions réactives entre molécules, on peut toujours concevoir une échelle de description plus fine, qui séparerait par exemple un ensemble de molécules de même nature en plusieurs catégories suivant leur vitesse ou leur degré d'excitation, multipliant ainsi le nombre de variables d'état.

Dans l'espace des phases, chaque processus élémentaire a pour effet de déplacer le point représentatif de l'état d'une quantité vectorielle caractéristique du processus. La figure 2 montre les vecteurs associés aux processus élémentaires que l'on peut invoquer pour rendre compte de l'évolution du milieu réactif contenant les trois isomères A, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>.

L'ensemble des vecteurs processus élémentaires retenus dans un modèle est rarement un système de vecteurs linéairement indépendants. En recherchant un jeu de vecteurs linéairement indépendants, on définit une base de l'espace des processus, espace réduit dans lequel évolue le système. La différence entre la dimension de l'espace de toutes les variables et celle de l'espace des processus donne le nombre de relations de conservation existant en permanence entre toutes les variables. Cette analyse permet aussi naturellement d'établir ces relations de conservation (pas seulement d'en connaître le nombre). Dans l'exemple du système des trois isomères étudié précédemment, la relation de conservation unique est :

$$N_A + 2 N_{A_2} + 3 N_{A_3} = \text{constante.}$$

## Différentes classes de variables d'état

Dès que l'on a choisi un modèle de processus élémentaires pour rendre compte au mieux de l'évolution d'un système dont on contrôle les échanges avec l'extérieur, un premier jeu de variables d'état s'impose : l'ensemble des M variables extensives qui subissent les effets des processus. Il est souvent utile de reconstruire un second jeu complet de M variables en isolant toutes les combinaisons linéaires des variables du premier jeu qui ne se trouvent modifiées qu'à cause des échanges avec l'extérieur (et se conserveraient donc si le système était isolé). La première étape pour y parvenir consiste à distinguer deux catégories parmi tous les processus du modèle. D'un côté les processus internes, ceux qui se produisent au sein du système (typiquement les processus chimiques). De l'autre côté, les processus d'échange, qui se produisent entre le système et l'extérieur, et qui sont caractérisés par deux propriétés : 1° lorsqu'ils provoquent une variation d'une variable extensive du système, ils provoquent une variation exactement opposée de la même variable du milieu extérieur, et 2° ils provoquent tous une variation de la variable énergie. La figure 3 résume les propriétés de ces deux catégories de processus en donnant un exemple de processus interne et les trois exemples les plus courants de processus d'échange.

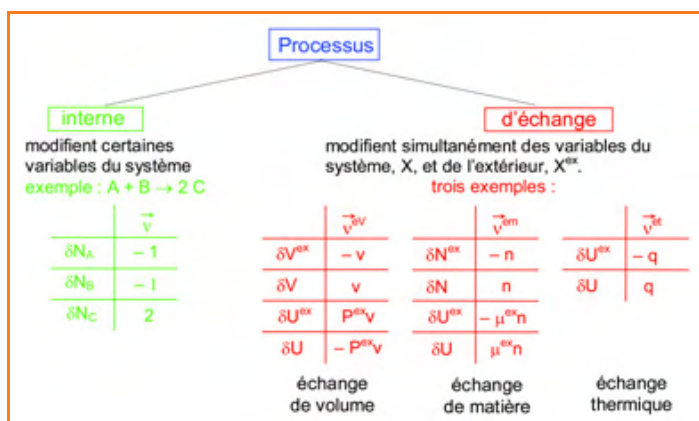


Figure 3 - Les deux catégories de processus.

Les processus internes les plus typiques sont les réactions chimiques. Les composantes du vecteur associé ont pour valeurs absolues les nombres stœchiométriques de l'équation de réaction ; ils sont positifs pour les produits et négatifs pour les réactifs. Parmi les processus d'échange, on compte toujours le processus d'échange thermique dont l'originalité est de ne provoquer que des variations d'énergie. Pour les deux autres exemples cités, il faut souligner les relations imposées entre les variations, dans le milieu extérieur, du volume (-v) et de l'énergie ( $P^{ex}v$ ), d'une part, de la quantité de matière (-n) et de l'énergie ( $-\mu^{ex}n$ ), d'autre part. Ces relations ne sont fixées que si l'échange est suffisamment bien contrôlé pour que les paramètres intensifs pression et potentiel chimique du constituant échangé soient bien définis dans le milieu extérieur.

La seconde étape consiste à extraire du jeu des vecteurs processus internes un système de vecteurs linéairement indépendants définissant ainsi une base de l'espace des processus internes. Si le nombre J de ces processus internes indépendants est inférieur à M, on en déduit (M - J) combinaisons linéaires des M variables initiales qui se conserveraient en l'absence d'échange et qu'on appelle variables conservatives extensives ou variables d'échange : X. Le jeu de variables d'état est complété par J nouvelles variables extraites du jeu initial, qui ne sont pas conservatives et qui peuvent varier sous l'effet des processus internes. On les appelle variables internes : λ. La figure 4 résume la manière de construire les deux jeux de variables complémentaires à partir de l'analyse



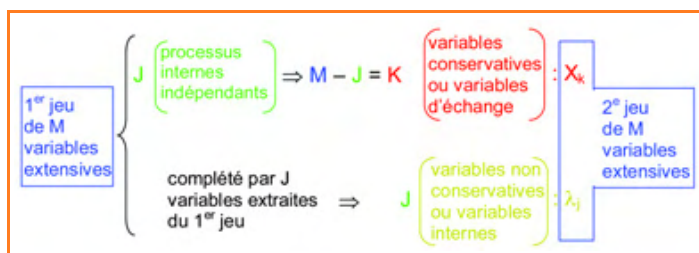


Figure 4 - Analyse des processus internes.

En recherchant un ensemble de  $J$  processus internes indépendants, on découvre  $(M - J) = K$  variables conservatives extensives  $X_k$ . Le jeu des  $M$  variables d'états est complété par  $J$  variables internes  $\lambda_j$ . La propriété caractéristique d'une variable  $X_k$  est d'être insensible à l'effet d'un processus interne. Une variable  $\lambda_j$  n'a pas de propriété aussi stricte ; elle subit les effets d'au moins un processus interne mais elle peut aussi éventuellement se trouver modifiée par un processus d'échange.

des processus internes. Les propriétés distinctes de ces deux types de variables ont des conséquences importantes sur les expressions de leur vitesse d'évolution. La vitesse d'une variable  $\lambda$  peut contenir deux contributions, l'une traduisant les effets des processus internes et l'autre les effets éventuels des processus d'échange :  $d\lambda/dt = d_i\lambda/dt + d_e\lambda/dt$ . La vitesse d'une variable  $X$  ne contient jamais qu'une seule contribution :  $dX/dt = d_eX/dt$ .

## Énoncé des principes

Dans le cadre ainsi construit, l'énoncé des deux premiers principes de la thermodynamique est très simple.

Le *premier principe* reconnaît l'énergie  $U$  comme l'une des grandeurs d'échange. Son contenu essentiel est en fait d'affirmer que cette grandeur est une variable indépendante, c'est-à-dire dont les variations ne sont pas nécessairement corrélées à celle d'une autre variable extensive, ceci grâce à l'existence postulée du processus d'échange thermique qui ne modifie que l'énergie (du système et de l'extérieur).

Le *deuxième principe* postule l'existence de la fonction entropie  $S$ , reconnue comme fonction d'état, c'est-à-dire fonction à la fois des  $X_k$  et des  $\lambda_j$ . Sa propriété caractéristique se traduit par une vitesse de variation dont la composante interne,  $d_iS/dt$ , appelée *vitesse de création d'entropie*, est nécessairement positive ou nulle.

Il faut souligner que la fonction d'état entropie  $S$ , dont on postule l'existence dans le deuxième principe, ne s'identifie pas à la fonction qui exprime l'entropie des états d'équilibre couramment utilisée en thermodynamique classique où les seuls états parfaitement définis sont les états d'équilibre. La relation entre ces deux fonctions entropie s'établit de la manière suivante. Tout état d'équilibre peut être considéré comme l'état final d'évolution d'un système isolé, donc sans échange, c'est-à-dire dont toutes les variables  $X_k$  sont fixées. Selon le deuxième principe, parmi tous les états accessibles au système lorsque les  $\lambda_j$  varient sous l'effet des processus internes (à  $\{X_k\}$  constants), celui qui a la plus grande entropie ne peut être l'origine d'aucune évolution et est donc l'état d'équilibre. La valeur de l'entropie dans cet état est notée  $S^{eq}$ . Quand on change les valeurs choisies pour  $X_k$ , cette entropie d'équilibre change de valeur et c'est cette fonction  $S^{eq}(\{X_k\})$  qui constitue la fonction entropie définie en thermodynamique classique. Lorsque les variables  $X_k$  se réduisent à  $U$ ,  $V$  et  $n$  (énergie, volume et nombre de moles d'un constituant), la différentielle de cette fonction permet de définir les grandeurs intensives  $T$ ,  $P$  et  $\mu$  :

$$dS^{eq} = (1/T)dU + (P/T)dV - (\mu/T)dn.$$

Dans le contexte présenté, les états thermodynamiques sont assimilés aux états décrits par des lois cinétiques macroscopiques, même si la thermodynamique, par essence, ignore les formes explicites que doivent prendre ces lois. Les principes de la thermodynamique peuvent être vus comme un cadre imposé à ces lois cinétiques lorsqu'elles sont établies empiriquement.

## La variété d'équilibre

Les seuls états parfaitement définis en thermodynamique classique sont les états d'équilibre. Dans l'espace de tous les états, ils forment une famille particulière, appelée *variété d'équilibre*, que l'on peut identifier simplement : pour chaque choix de l'ensemble  $\{X_k\}$ , on détermine un état d'équilibre (celui de plus grande entropie) ; la famille de tous les états d'équilibre obtenus en donnant à l'ensemble  $\{X_k\}$  toutes les valeurs possibles forme la variété d'équilibre. C'est sur cette variété d'équilibre qu'ont lieu les *transformations quasi statiques* qui jouent un rôle important dans les raisonnements de thermodynamique classique (mais qui ne sont plus essentielles dans cette présentation élargie des états thermodynamiques). La *figure 5* donne des images simples de la variété d'équilibre dans un espace à trois dimensions dans deux cas distincts : celui où les trois variables d'état sont réparties en deux variables internes et une variable d'échange et celui où il n'existe qu'une variable interne pour deux variables d'échange.

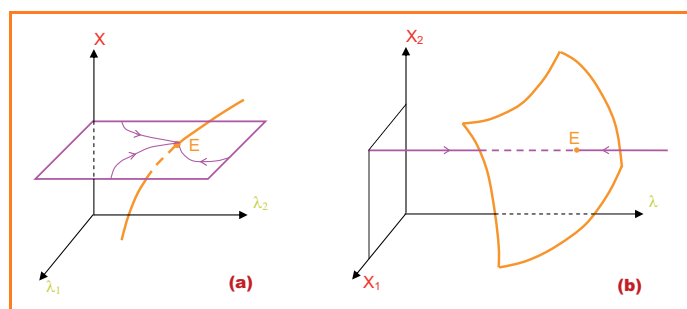


Figure 5 - Deux exemples de variété d'équilibre.

(a) Ligne d'équilibre paramétrée par une seule variable  $X$ . Pour un choix de  $X$ , les états accessibles sont tous sur un plan horizontal et les trajectoires sur ce plan convergent vers un état d'équilibre situé sur la ligne d'équilibre. (b) Surface d'équilibre paramétrée par deux variables  $X_1$  et  $X_2$ . Pour un choix de  $(X_1, X_2)$ , les états accessibles sont tous sur une droite horizontale et les trajectoires sur cette droite tendent vers le point d'équilibre situé sur la surface d'équilibre.

## Contraintes thermodynamiques, potentiels thermodynamiques

L'évolution d'un milieu réactif en interaction avec l'extérieur est décrite par un système d'équations différentielles – ou schéma cinétique – exprimant par exemple les vitesses de chacun des processus, processus internes et processus d'échange. Idéalement, on souhaite contrôler les processus d'échange pour que l'évolution soit décrite exclusivement par les équations différentielles exprimant les vitesses des processus internes, les seuls qui soient propres au système. On cherche donc à définir des contraintes extérieures qui permettent d'éliminer les vitesses des processus d'échange du schéma cinétique global. S'il existe  $J$  processus internes indépendants pour  $M$  variables, le schéma cinétique doit se réduire à  $J$  équations différentielles et les contraintes qui permettent cette

réduction doivent donc imposer  $K = (M - J)$  relations entre ces variables. On peut concevoir deux cas extrêmes qui permettent cette réduction.

Le premier cas consiste simplement à ignorer les processus d'échange, les considérant comme infiniment peu probables, c'est-à-dire de vitesse négligeable. La contrainte correspondante est celle du système isolé. Les  $K$  relations entre variables expriment alors simplement la conservation des variables d'échange  $X_k$ . Sous cette contrainte, la fonction  $(-S)$ , appelée *néguentropie*, décroît constamment pendant l'évolution d'après le deuxième principe. On dit que cette fonction est un potentiel thermodynamique pour cette contrainte. Sa plus petite valeur sur l'ensemble des états autorisés par cette contrainte est atteinte en un état à partir duquel aucune évolution n'est possible, donc en un état d'équilibre.

Le deuxième cas extrême consiste à n'autoriser un processus d'échange que si sa vitesse est au contraire infiniment grande. Le principe de l'élimination de la vitesse de ce processus du schéma cinétique est alors exactement le même que celui de l'approximation des états quasi-stationnaires présenté dans l'*encadré* (p. 37). On suppose par exemple que le seul processus d'échange très facile autorisé est un processus d'échange thermique. En un intervalle de temps  $\Delta t$  très court à l'échelle d'évolution des autres processus, cet échange thermique conduit le système dans l'état stationnaire qu'il atteindrait si tous ces autres processus avaient été bloqués très longtemps. Cet état est donc l'état d'équilibre qu'atteindrait le système sous le seul effet des échanges thermiques. Il est caractérisé par la condition de maximum d'entropie pour l'ensemble du système et de l'extérieur. Si le milieu extérieur, dont on a déjà supposé qu'il est séparé du système par une paroi infiniment bonne conductrice de la chaleur, n'est soumis qu'à ce seul processus d'échange thermique et possède une quantité infinie d'énergie lui permettant de retrouver instantanément son état d'équilibre après chaque échange, on dit qu'il constitue un *réservoir d'énergie* ou *thermostat*. Dans ce cas, sa température  $T_{\text{res}}$  est définie à tout instant pendant l'échange et la condition de maximum d'entropie de l'ensemble {système, réservoir} s'écrit simplement :

$$\delta S/\delta U - \delta S_{\text{res}}/\delta U_{\text{res}} = 0 \text{ ou } \delta S/\delta U = 1/T_{\text{res}}$$

La contrainte ainsi définie est celle du système isotherme. Dans l'ensemble des  $K$  relations de conservation des variables  $X_k$ , la conservation de l'énergie est remplacée par la relation  $\delta S/\delta U = 1/T_{\text{res}}$ . Il est facile de construire une fonction d'état qui décroît constamment pendant l'évolution sous cette contrainte. La vitesse de variation de  $S$  sous l'effet de l'échange thermique s'exprime en effet par :

$$d_e S/dt = \delta S/\delta U \cdot dU/dt = (1/T_{\text{res}}) \cdot dU/dt$$

On en déduit par différence la vitesse de création d'entropie dont le deuxième principe impose le signe :

$$d_i S/dt = dS/dt - (1/T_{\text{res}}) \cdot dU/dt \geq 0.$$

La fonction  $(U/T_{\text{res}} - S)$  aussi bien que la fonction  $(U - T_{\text{res}}S)$ , appelée énergie libre et notée  $F$ , décroît donc constamment et est un potentiel thermodynamique sous cette contrainte. On peut concevoir d'autres contraintes associées à d'autres potentiels thermodynamiques en définissant de nouveaux réservoirs avec lesquels le système peut échanger volume ou matière.

## Avantages de cette présentation

Cette présentation des bases de la thermodynamique peut être proposée dès le premier cycle universitaire [5]. En étendant le concept d'état thermodynamique à tous les états décrits par les lois cinétiques macroscopiques, il est plus facile de comprendre les caractéristiques exclusives des états d'équilibre parmi tous les autres. En faisant jouer un rôle prioritaire aux processus élémentaires, on peut redonner à la notion d'état d'équilibre thermodynamique l'interprétation d'équilibre dynamique introduite dans les cours de chimie élémentaire. L'état d'équilibre est caractérisé par une fréquence de tout processus exactement égale à celle du processus opposé. Cette interprétation microscopique recouvre exactement la définition macroscopique de l'état d'équilibre qui rassemble deux propriétés : une propriété de stationnarité de toutes les variables d'état et une propriété d'absence d'échange d'aucune sorte à travers tout élément de surface du système. Cette dernière propriété est nécessaire pour exclure les états stationnaires de non-équilibre observés dans certains systèmes en interaction permanente avec le milieu qui l'entoure. Elle va de soi quand on adopte la définition microscopique puisque tout échange à travers un élément de surface définit un processus qui, à l'équilibre, doit être exactement compensé par le processus opposé.

Cette présentation a aussi l'avantage de souligner le lien entre la cinétique et la thermodynamique en proposant un cadre conceptuel commun.

Enfin, elle souligne le rôle fondamental de l'*approximation adiabatique* permettant de réduire un schéma cinétique, tant dans les raisonnements de cinétique que dans les raisonnements de thermodynamique.

Dans le cadre de cette approximation, les variables contrôlées par les processus les moins probables (variables lentes) sont seules décrites par des équations différentielles exprimant leurs vitesses. Les variables contrôlées par les processus les plus probables (variables rapides) sont liées en permanence aux variables lentes par les relations dites relations d'élimination adiabatique. Ces relations expriment la condition d'équilibre sous le seul effet des processus les plus probables, les variables lentes étant supposées bloquées.

L'approximation adiabatique est celle qu'il faut invoquer pour expliquer le fonctionnement d'un « réservoir ». C'est elle aussi qui autorise la réduction du nombre d'étapes d'un mécanisme chimique. En particulier, chaque fois qu'un mécanisme chimique est présenté comme décrivant les étapes d'une unique réaction de bilan, il est sous-entendu que l'on peut en extraire une variable plus lente que les autres, ce qui autorise à réduire ce modèle réactionnel à une seule étape. Si les conditions de cette approximation ne sont pas garanties, le mécanisme considéré ne peut plus être associé à une équation-bilan unique. D'une façon plus générale, l'approximation adiabatique est à la base de l'hypothèse de la thermodynamique chimique qui considère que les grandeurs thermodynamiques d'un mélange réactif peuvent être confondues avec les grandeurs d'équilibre du même mélange dont les réactions auraient été bloquées. Plus fondamentalement enfin, cette approximation permet de comprendre que l'évolution d'un système à très grand nombre de degrés de liberté mécaniques puisse être suivie, à l'échelle de la thermodynamique, par un nombre très réduit de variables macroscopiques.

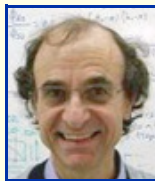
## Remerciements

Cet article rassemble quelques idées élaborées au cours des nombreuses séances de préparation de deux ouvrages maintenant assez anciens, l'un sur la dynamique chimique et l'autre sur la thermodynamique de la chimie [6]. Je souhaite remercier les quatre acteurs de ces discussions, Christian Vidal pour le premier ouvrage, François Guyot, Laurent Jousset et Ludovic Jullien pour le second.

## Références

- [1] Bruhat G., *Cours de physique générale – Thermodynamique*, 6<sup>e</sup> édition, Masson, 1968.  
 [2] Landsberg P.T., *Thermodynamics*, Interscience Publishers, 1961.  
 [3] Keizer J., *Statistical Thermodynamics of Nonequilibrium Processes*, Springer-Verlag, 1987.  
 [4] Voir par exemple Atkins P.W., *Physical Chemistry*, 4<sup>th</sup> edition, Oxford University Press, 1990.

- [5] Lemarchand H., *Thermodynamique chimique : les fondements*, Bréal, 2003.  
 [6] Vidal C., Lemarchand H., *La réaction créatrice*, Hermann, 1988 ; Lemarchand H., Guyot F., Jousset L., Jullien L., *Thermodynamique de la chimie*, Hermann, 1999.



### Hervé Lemarchand

est professeur à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris et à l'Université Pierre et Marie Curie\*. Il a reçu le **Prix 2007 de la division Enseignement-Formation de la Société Chimique de France**.

- \* Laboratoire de Physique Théorique de la Matière Condensée, Université Pierre et Marie Curie, Boîte 121, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05.  
 Courriel : hele@iptmc.jussieu.fr

**L'Union des professeurs de physique et de chimie et la Société Chimique de France**  
 Un pont entre l'enseignement et la recherche

**ADHÉREZ à l'UDPPC**

**DÉCOUVREZ NOS ACTIVITÉS**  
<http://www.udppc.asso.fr>

**ENVOYEZ DES ARTICLES**  
[lebup.secretaire@udppc.asso.fr](mailto:lebup.secretaire@udppc.asso.fr)

**PARTICIPEZ AU CONGRÈS DES PROFESSEURS DE PHYSIQUE ET DE CHIMIE**  
 Toulouse  
 24-27 octobre 2009

**ABONNEZ-VOUS AU BULLETIN « Le Bup » & CONSULTEZ BUPDOC SUR LA TOILE**  
<http://udppc.asso.fr/bupdoc/>

**Pour nous contacter**  
<http://www.udppc.asso.fr/>  
[secretariat.national@udppc.asso.fr](mailto:secretariat.national@udppc.asso.fr)

**Siège social et courrier**  
 42, rue Saint-Jacques - CS 60504 - 75237 PARIS CEDEX 05  
 Le site de l'UDPPC (adhésion et abonnement à partir du site)  
<http://www.udppc.asso.fr/>  
 Secrétariat administratif (adhésion et abonnement)  
 Tél. / Fax : 01 40 46 83 80

Union des professeurs de physique et de chimie

57<sup>e</sup> Congrès des Professeurs de Physique et de Chimie  
 du 24 au 27 octobre 2009  
 Toulouse

# La chimie française vers les mécanismes réactionnels (1800-1930)

Loïc Leclercq

Cet article est dédié au professeur Michel Bataille, à l'occasion de sa retraite de la chaire de chimie organique de l'Université d'Artois.

Remarque : les conventions d'époque sont utilisées dans cet article.

**Résumé** Cet article retrace l'histoire de l'arrivée des mécanismes réactionnels en France. Apparus au cours du XX<sup>e</sup> siècle (1920-1945 pour l'Angleterre), ils finiront par être utilisés pour décrire la réactivité moléculaire. Néanmoins, en France, leur arrivée s'inscrit en deux principales étapes : la première, entre 1880 et 1930, correspondant aux mécanismes pré-électroniques, et la seconde, postérieure aux années 60, correspondant à la partie impliquant l'électronique (non traitée ici). Leur difficile percée provient à la fois du retard des chimistes français pris vis-à-vis de la théorie atomique au cours du XIX<sup>e</sup> siècle, et également d'un point de vue « réductionniste » basé sur le rationalisme (positivisme). Cependant, les mentalités et les conceptions des Français vont évoluer jusqu'à repenser les rôles respectifs de la théorie et de l'expérience.

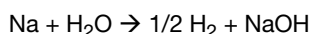
**Mots-clés** Mécanisme, atomes, équivalents, chimie électronique, énergétisme.

**Abstract** French chemistry towards mechanism of organic reactions (1800-1930)

This article describes the arrival history of electronic reactional mechanisms in France. Appeared in the course of the first quarter of the XX<sup>th</sup> century (1920-1945 in England), they will end up being used to describe molecular reactivity. However, in France, they arrived in two steps: the first, between 1880 and 1910, corresponding to pre-electronic mechanisms, and the second, in the 60's, corresponding to the party implicating electronics (untreated here). Their difficult breakthrough comes, at the same time, from the delay taken by French chemists with the atomic theory during the XIX<sup>th</sup> century, and also from a "reductionistic" point of view based on rationalism (positivism). However, French chemist's mentalities and conception are going to evolve until reconsider the respective roles of theory and experience in chemistry.

**Keywords** Mechanism, atoms, equivalents, electronic chemistry, energetic, history.

A fin d'imaginer les avancées de demain, il est toujours utile de comprendre comment nous sommes arrivés aux théories que nous utilisons actuellement comme références. Il est important de mentionner que, depuis l'Antiquité, l'une des premières questions des philosophes fut la description de la matière et de ses transformations. La question est fort complexe car elle fait appel à deux approches qui peuvent être considérées comme contradictoires. En effet, tout dépend du niveau où se place l'observateur : s'il est centré sur la seule observation de la transformation, l'approche est macroscopique ; une autre approche existe cependant, cette fois centrée sur l'imagination de particules constitutives (atomes) formant la matière, qui peuvent rentrer en réaction : l'approche est cette fois nanoscopique. Cependant, il a fallu franchir un certain nombre d'obstacles pour réaliser la synthèse entre ces deux points de vue. Aujourd'hui, tout chimiste reconnaît dans l'écriture suivante, l'action de l'eau sur le sodium :



L'équation chimique se lit à la fois au niveau macroscopique (*i.e.* réaction entre l'eau et le métal sodium) et au niveau nanoscopique (*i.e.* réaction entre les particules constituant les éléments mis en présence). En passant des alchimistes vers les chimistes, diverses représentations vont se succéder [1]. Ainsi, la théorie atomique est tantôt adulée, tantôt fustigée. Le début du XIX<sup>e</sup> siècle est marqué par la

réapparition des atomes qui vont cependant devoir faire face à la théorie des équivalents. En France plus qu'ailleurs, la théorie atomique va perdurer et entraver l'apparition des mécanismes réactionnels électroniques. Le but de cet article est de replacer dans le contexte de l'époque la difficile percée des mécanismes réactionnels en chimie organique au cours de la période 1880-1930. Mais pour bien comprendre l'origine et les problèmes rencontrés par les chimistes français dans l'adoption des mécanismes, l'étude de la période 1800-1900 est également nécessaire. Ainsi, le présent article s'articule en quatre parties. Les deux premières rappelleront respectivement les problèmes théoriques qui ont divisé les chimistes au cours du XIX<sup>e</sup> siècle et l'apparition des concepts clés pour la description des mécanismes pré-électroniques. La troisième, couvrant la période s'étalant de 1880 à 1910, permettra de mieux cerner l'approche pré-électronique des mécanismes en France. Enfin, la dernière partie mentionnera l'apparition des mécanismes dits électroniques dans la communauté scientifique internationale (1900-1930) et le scepticisme des Français à leur égard.

## Le XIX<sup>e</sup> siècle : la structure de la matière en question

La théorie des équivalents, créée entre 1777 et 1802 par Carl-Friedrich Wenzel (1740-1793) et Jeremias Benjamin

Richter (1762-1807), est basée sur la théorie des sels. Richter montre que les quantités de bases nécessaires à la neutralisation du même poids d'acide renferment la même quantité d'oxygène. Par conséquent, il existe un rapport massique entre la quantité d'oxygène et celle d'acide. La théorie des équivalents est ensuite redéfinie en 1814 par William Hyde Wollaston (1766-1828), comme la quantité pondérale d'un corps qui s'unit à un gramme d'hydrogène (par exemple 8 g d'oxygène s'unissent avec 1 g d'hydrogène pour former de l'eau). Jusque-là, dans cette théorie, les différents corps chimiques étaient officiellement considérés comme formés de substances élémentaires palpables, sans faire cependant référence aux atomes.

« L'idée que la matière n'est pas un continu homogène, envisager qu'à échelle assez fine elle doit se résoudre en une multitude de petits éléments, remonte aux origines de la pensée scientifique et l'esprit subtil des penseurs de la Grèce antique l'avait tout naturellement rencontrée » [2]. En 1808, John Dalton (1766-1844) introduit une représentation atomique en se basant sur la théorie des équivalents de Wollaston [3]. Il propose de représenter les atomes par des cercles qui possèdent une marque distinctive au centre : l'hydrogène à l'aide d'un point, l'azote une barre, le carbone est rempli de noir (en référence au charbon), etc. (figure 1). Les corps composés sont représentés par leurs atomes constitutifs (figure 1). Bien que très astucieux, la place prise par ces schémas est importante sur le papier. Jöns Jakob Berzelius (1779-1848) propose alors d'utiliser des lettres pour les représenter – les initiales des noms latins : H pour l'hydrogène, K pour le *Kalium* (potassium), Sb pour le *Stibium* (antimoine), etc. Ainsi, grâce à Berzelius, la formule de l'eau devient HO. Pour Dalton, HO signifiant alors : une fois un gramme d'hydrogène et une fois huit grammes d'oxygène, ce qui correspondait à un atome d'hydrogène pour un atome d'oxygène.

Pour Dalton, qui publie également une table de poids atomiques, le poids de l'atome d'hydrogène est pris comme référence unitaire. On peut faire remarquer que ces poids atomiques sont assez proches de la réalité pour les petites masses, mais s'en écartent pour les plus élevés [3]. Les

atomes représentent les portions suivant lesquelles les corps se combinent, les poids atomiques se confondent alors avec les équivalents.

Le problème et l'origine de la séparation des atomes et des équivalents vont venir de la définition des poids moléculaires et de l'introduction d'une autre définition des équivalents par Louis Joseph Gay-Lussac (1778-1850). Ce dernier parle cette fois en volume (pour les gaz) : pour l'eau, on a une combinaison de deux volumes d'hydrogène pour un volume d'oxygène [4]. L'écriture de l'eau devient alors H<sup>2</sup>O qui signifiait donc en équivalents : deux fois un gramme d'hydrogène et une fois seize grammes d'oxygène. On arrive ainsi, pour une même molécule, à deux formules qui traduisent les différentes façons de les obtenir, mais nullement la structure moléculaire de l'eau ! De plus, Berzelius, reprenant les travaux de Gay-Lussac, prend pour le poids atomique de l'hydrogène le poids d'un volume de ce gaz, le poids d'un volume d'oxygène étant représenté par 100. C'est ainsi que les deux notions vont se séparer. Mais la théorie de Dalton reste couramment utilisée ou confondue avec les équivalents jusqu'à la controverse des « atomes doubles ».

Les atomes doubles sont également introduits par Berzelius. Il admet que l'hydrogène ou le chlore sont formés par des atomes doubles, unis deux à deux et indissolubles, afin de représenter l'équivalent de ces gaz observés par Gay-Lussac. Ainsi selon lui, l'eau renferme un atome d'oxygène uni à un atome double d'hydrogène et l'acide chlorhydrique renferme un atome double d'hydrogène uni à un atome double de chlore. En un mot, aucune combinaison de l'hydrogène ou du chlore ne renferme moins de deux atomes de ces éléments. Les poids atomiques des éléments gazeux représentent alors les poids atomiques relatifs en volumes et pour certains gaz de deux atomes. Cependant, si les principes de Berzelius sur les poids atomiques constituent une réelle avancée, les atomes doubles l'ont conduit à des considérations inexactes. Par exemple, une molécule d'eau renferme deux atomes d'hydrogène et un atome d'oxygène ; mais deux atomes d'hydrogène s'unissent à deux atomes de chlore. Dans cette dernière combinaison, y a-t-il la formation d'une seule molécule, comme le voulait Berzelius ? Non, car la simple juxtaposition des éléments est une erreur. En effet, il ne rapporte pas les corps au même volume de vapeur, et tandis qu'il écrivait l'eau H<sup>2</sup>O égale à deux volumes, l'acide chlorhydrique, qu'il notait H<sup>2</sup>Cl<sup>2</sup>, était représenté par quatre volumes de vapeur. Ainsi, si les équivalents de l'acide chlorhydrique représentent donc des atomes, il convient de prendre pour leurs poids atomiques des nombres doubles de ceux que Berzelius avait fixés d'après la considération des volumes. Cette notion d'atomes doubles entraîne le rejet de la théorie atomique dès 1840. Christian Gmelin (1792-1860) fut le premier à la rejeter car, comme le rapporte Louis-Édouard Grimaux (1835-1900) : « s'il y a des atomes doubles dont les atomes simples ne sont pas connus, il faut rejeter les poids atomiques de ces atomes simples ; et comme le poids de ces atomes doubles est celui des équivalents, revenons à la notation en équivalents [de Wollaston] » [5]. Les formules de l'eau et de l'acide chlorhydrique redeviennent ainsi HO et HCl. Les atomes, disait-on, ne sont en définitive qu'une hypothèse ; les équivalents sont une réalité basée sur des rapports massiques. C'est le début du positivisme : se borner aux faits, rien qu'aux faits. La position positiviste sera notamment incarnée par Berthelot en France. En effet, bien que plus empirique et plus pragmatique, la théorie des équivalents ne

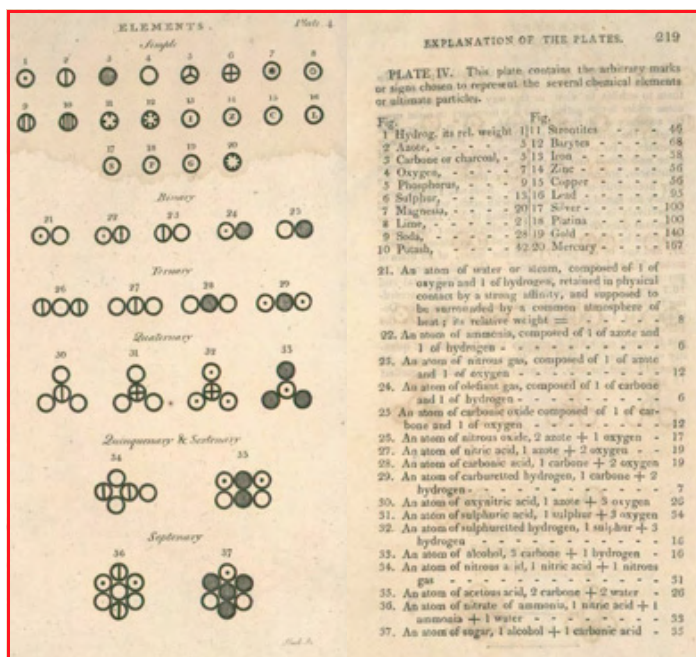


Figure 1 - Notation atomique de Dalton [3].

## Encadré 1

### Équivalents et atomes : des points de vue irréconciliables ?

#### Équivalentistes

- point de vue réductionniste
- poids équivalents expérimentaux
- aucune hypothèse sur la structure du composé analysé
- symbolisme représentant les poids équivalents (interprétation des résultats bruts)
  - expérimentation
  - inductivisme

#### Atomistes

- interprétation
  - connaître la structure intime
- hypothèse sur la structure de la matière (atomes, molécules)
- symbolisme représentant la réaction et les modifications dans la structure atomique
  - modélisation
  - constructionnisme

#### Exemple de l'eau oxygénée

16 g d'oxygène + 1 g d'hydrogène  
si les équivalents sont pris par rapport à l'eau HO (H = 1 et O = 8), on obtient : HO<sup>2</sup>  
si l'on prend l'eau oxygénée comme référence, la formule de l'eau oxygénée sera HO et celle de l'eau H<sup>2</sup>O...

L'équation des atomistes traduit la réaction au niveau macroscopique et microscopique :  
$$H_2 + O_2 = H_2O_2$$

nécessite aucune hypothèse quant à la structure de la matière par rapport à la théorie atomique (poids atomiques).

Cependant, depuis 1866, la théorie des équivalents était de nouveau « abandonnée en Angleterre, en Allemagne, en Italie, en Belgique [mais] est conservée dans l'enseignement officiel en France [où elle] est encore généralement professée » [4]. La notation atomique ne sera enseignée qu'à partir de 1893 dans l'enseignement secondaire et seulement plusieurs années après pour le supérieur. Ainsi en 1890, la théorie atomique ne fait toujours pas l'unanimité en France ! Le pays recèle un grand nombre d'anti-atomistes dans toutes les branches de la chimie, mais principalement en chimie organique. La lutte opposait les atomistes – Charles Adolphe Wurtz (1817-1884), Charles Friedel (1832-1899), Alfred Naquet (1834-1916), Paul Schützenberger (1829-1897), Armand Gautier (1837-1920), etc. – à des chimistes tels que Henri Sainte-Claire Deville (1818-1881) qui n'admettaient « ni les atomes, ni les molécules », et surtout Marcellin Berthelot (1827-1907) qui ne trouvait dans cette théorie qu'« un système ingénieux et contesté », reprochant à son collègue Wurtz de croire aux atomes comme si on pouvait les voir [6] (encadré 1). Et pourtant : « il y a vingt-cinq siècles peut-être, sur les bords de la mer divine, où le chant des aèdes venait à peine de s'éteindre, quelques philosophes enseignaient déjà que la Matière changeante est faite de grains indestructibles en mouvement incessant, Atomes que le Hasard ou le Destin auraient groupés au cours des âges selon les formes ou les corps qui nous sont familiers » [7]. Convaincu que la science peut seulement révéler des rapports entre phénomènes, Berthelot veut en rester aux équivalents qui seuls, à ses yeux, résultent de l'expérience (positivisme). Les efforts de Cannizzaro et des autres, qui permirent de rallier une majorité de chimistes organiciens à la notation atomique, n'eurent aucune influence sur Berthelot qui maintient la notation en équivalent jusqu'à la fin du XIX<sup>e</sup> siècle en France... Ainsi, Victor Grignard (1871-1935) rapporte qu'il lui fut impossible d'obtenir des renseignements sur la notation atomique pendant ses études [8]. Le monopole de l'enseignement des équivalents et la censure dans l'enseignement supérieur étaient si grands que, pour institutionnaliser l'enseignement de la notation atomique, les rares défenseurs du système alternatif – Wurtz et Charles Lauth (1836-1913) – utilisent la création de l'École de physique et de chimie industrielle de Paris

ouverte en 1882. Cette dernière, sponsorisée par des industriels parisiens et le Conseil municipal de la ville de Paris, fut fondée en raison de l'annexion par l'Empire allemand de l'Alsace-Lorraine où était établie l'École de chimie de Mulhouse, l'une des plus prestigieuses écoles françaises de chimie de l'époque [9].

L'atome n'a pas encore tout à fait vaincu les équivalents qu'une autre lutte se dessine contre les tenants de l'énergétisme. Voici ce qu'en disait Pierre Maurice Marie Duhem (1861-1916) : « ce qu'il y a d'essentiel dans la véritable énergétique c'est qu'elle n'a besoin de recourir à aucune hypothèse » [10]. En effet, à partir des années 1880, les travaux des physiciens sur l'énergie furent exploités par de nouvelles disciplines, comme la physico-chimie et la thermodynamique chimique, auxquelles les noms de Jacobus Henricus van't Hoff (1852-1911), Josiah Willard Gibbs (1839-1903) et Wilhelm Ostwald (1853-1932) sont restés attachés. Vers la fin du XIX<sup>e</sup> siècle, la physique se trouve impliquée dans une crise. En effet, l'évolution de la physique s'était faite, jusque-là, à partir d'une vision mécaniste du monde (modèle Newtonien). Plusieurs découvertes, la thermodynamique, la théorie cinétique des gaz et la théorie électromagnétique remirent ce modèle en question. Ostwald en Allemagne, ou Duhem en France, créent l'énergétisme (théorie qui faisait de l'énergie le concept fondamental à partir duquel tous les autres devaient être dérivés) afin d'unifier les différentes branches de la physique. L'énergétisme ne considérait la matière que comme un épiphénomène et conduisait à en nier l'existence. Ainsi en 1896, Friedel, qui préface le *Traité de chimie organique d'après les théories modernes*, retrace les péripéties ultimes de la théorie atomique face à l'énergétisme. En fait, cette préface est une réponse à un article d'Ostwald ayant pour titre « *La déroute de l'atomisme contemporain* » [11] dans lequel il dit : « impensable que dans l'oxyde de fer, le fer et l'oxygène existent encore quoique toutes leurs propriétés soit différentes. » Friedel répond : « Dans une réaction chimique, les divers corps réagissent entre eux et disparaissent en se fondant en une masse douée de diverses formes d'Énergie. C'est un non-sens que de prétendre que dans l'oxyde de fer, par exemple, le fer et l'oxygène n'existent plus, bien que la nouvelle substance obtenue n'ait plus de comparaison avec ses éléments constitutifs. Ce n'est là qu'une faiblesse de nos connaissances actuelles et de nos moyens qui fait que nous ne pouvons retirer de la « matière » que ce que nous y avons apporté, sous forme de fer et d'oxygène... Le fer dans l'oxyde de fer n'est plus du fer métallique, pas plus que l'oxygène n'est de l'oxygène gazeux ; tous deux en s'unissant, ont dégagé [de l'énergie], qui a fait des deux corps une matière nouvelle, [prête] à se résoudre en ses constituants, si on lui restitue l'énergie perdue... La manière la plus simple d'exprimer ses relations est celle employée par tous les chimistes... celle des atomistes » [12].

Ce qui manque toujours, c'est la distinction nette entre atome et molécule. Ainsi en 1860, Friedrich August Kekulé von Stradonitz (1829-1896) recense dix-neuf façons d'écrire l'acide acétique (figure 2) [13]. Kekulé et Karl Weltzien (1813-1870) organisent alors le premier congrès international de chimie de Karlsruhe les 3, 4 et 5 septembre 1860. Wurtz s'associe à ses collègues allemands pour l'organiser [14]. Certains chimistes confirmés refusent d'y participer tels Justus Liebig (1803-1873) et Friedrich Wöhler (1800-1882).

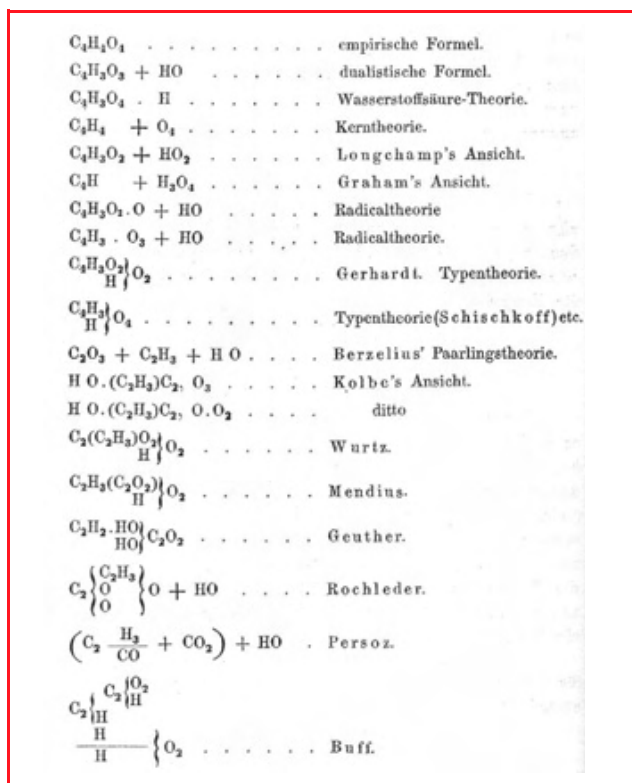
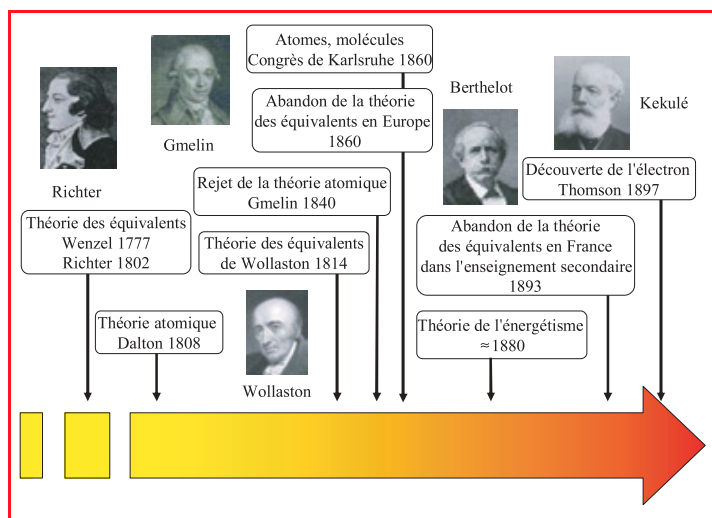


Figure 2 - Les dix-neuf formules de l'acide acétique recensées par Kekulé [13].

Durant ce congrès, il n'y a pas eu de grandes avancées, mais Stanislao Cannizzaro (1826-1910) distribua un fascicule, initialement prévu pour ses étudiants et basé sur les travaux d'Amedeo Avogadro (1776-1856), qui explique la différence entre atomes et molécules et qui marqua la plupart des participants. Ce congrès donna à Dimitri Ivanovitch Mendeleïev (1834-1907) l'idée de sa classification. Les concepts d'atomes et de molécules sont clarifiés grâce au congrès de Karlsruhe (figure 3). En marge de ces considérations théoriques, des concepts clés pour l'étude ultérieure des mécanismes vont faire leur apparition au cours du XIX<sup>e</sup> siècle.



## L'arrivée de concepts clés au XIX<sup>e</sup> siècle : liaisons et réactivité

En 1828, Wöhler brise la barrière entre les composés inorganiques et les substances organiques – i.e. synthèse de l'urée (composé organique) par chauffage du cyanate d'ammonium (composé minéral) [15]. Malgré le fait que certains chimistes lui aient objecté que l'urée est un produit excrété, et par conséquent un déchet, le résultat de cette synthèse montre clairement qu'il est possible d'obtenir par une voie synthétique un produit provenant du règne animal. La chimie organique, ainsi née, va connaître un développement fulgurant au cours du XIX<sup>e</sup> siècle. Mais au fait, comment sont maintenus les atomes dans une molécule, par quelle « force » (liaison chimique) ?

Tentant d'expliquer l'électrolyse de l'eau, Humphrey Davy (1778-1829) suppose que les particules d'hydrogène entrant dans la composition de l'eau sont attirées par le pôle négatif de l'électrolyseur qui repousse les particules d'oxygène qui sont alors attirées par le pôle positif [16]. Ces idées vont permettre à Berzelius de développer en 1819 une théorie électrochimique élaborée qui affirme que les composés chimiques sont faits de composants chargés négativement et positivement : c'est la théorie dualistique [16]. La liaison chimique, qui était décrite jusque-là par la mécanique Newtonienne, passe vers un modèle « électrique » – c'est la naissance de la liaison ionique, qui sera cependant revisitée au début du XX<sup>e</sup> siècle par Joseph John Thomson (1856-1940) et Walther Ludwig Julius Kossel (1888-1956) [17]. Liebig élabore une méthode pour doser le carbone et l'hydrogène dans les composés organiques [18]. Le concept est ensuite étendu à l'azote par Jean-Baptiste Dumas (1800-1884) et Auguste Laurent (1807-1853) [19]. Ces différentes découvertes donnent naissance à la théorie des types (proche des concepts modernes de groupes fonctionnels).

L'origine de la liaison de valence est due à Dumas et Laurent (1833-1840). Ils formulent la théorie de substitution après avoir observé que certains hydrogènes peuvent être remplacés par une quantité équivalente de chlore. Compte tenu de la polarité respective de ces deux éléments, la théorie de Berzelius est alors mise à mal. Le modèle de la liaison ionique ne permet donc pas d'expliquer la plupart des faits de la chimie organique. En 1852, Edward Frankland (1825-1899) parle de « capacité de saturation ». Chaque élément a ainsi une certaine capacité d'échange avec les autres éléments. En 1858, Kekulé émet le principe que les composés organiques sont constitués par des enchaînements d'atomes de carbone, ayant échangé entre eux une ou plusieurs unités de saturation (quatre saturations pour le carbone, figure 4) [20]. Entre 1858 et 1864, il développe sa théorie de la valence.

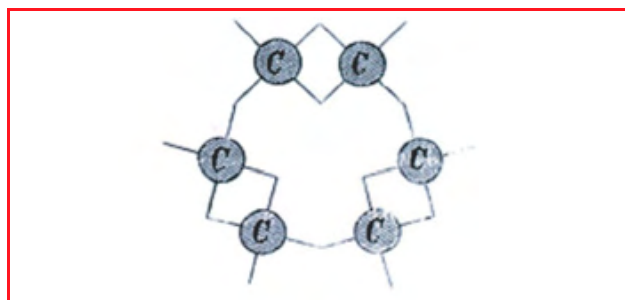


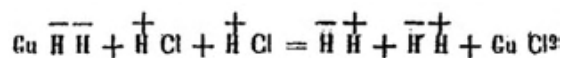
Figure 4 - Le benzène selon Kekulé [13].

Figure 3 - Théorie des équivalents et théorie atomique (1800-1900).

Le dernier type de liaison, la liaison de coordination, est découverte par Alfred Werner (1866-1919), qui montre que des ions ou des molécules peuvent s'associer pour former des édifices moléculaires appelés complexes. À la fin du XIX<sup>e</sup> siècle, on connaît donc trois types de liaisons : la liaison ionique, la liaison covalente et la liaison par coordination.

En parallèle de la notion de liaison chimique présentée précédemment, le problème de la « réactivité » moléculaire commence à être envisagé et la notion de radical est peu à peu introduite. Ainsi, en 1815, Gay-Lussac étudie les composés de la série du cyanogène. Il se rend compte que dans toutes ses expériences, il y a un CN qui reste inchangé : c'est le radical cyanogène [21]. En 1832, Wöhler et Liebig isolent le benzaldéhyde et observent qu'en le faisant réagir, le groupement C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O reste inchangé : c'est le radical benzoyle [22]. En 1834, Liebig constate que l'éther et l'éthanol ont une partie commune : le radical éthyle. En 1835, Dumas ajoute à la liste le radical méthyle. Ainsi, en 1839, Charles Frédéric Gerhardt (1816-1856) émet sa théorie des résidus ; lors d'une réaction chimique, il y a deux étapes : séparation des groupes atomiques (phase de séparation), et réarrangement des fragments pour former une nouvelle molécule (phase de copulation *via* des résidus) [23].

La théorie électrochimique de Berzelius va également permettre d'introduire la notion de polarité dans certaines réactions : « l'hydrogène de l'hydrure de cuivre montre une si grande tendance à s'unir à l'hydrogène de l'acide chlorhydrique par la raison qu'il se trouve dans ces deux combinaisons dans un état de polarité opposé. L'hydrogène est positif par rapport à l'hydrogène de l'hydrure de cuivre » [24] :



Cependant, des problèmes dus à la structure moléculaire bloquent toute élaboration de théories relatives à la réactivité : c'est le cas des molécules possédant des doubles liaisons. C'est en 1861 que Johann Josef Loschmidt (1821-1895) introduit le concept de double et de triple liaison (figure 5) [25].

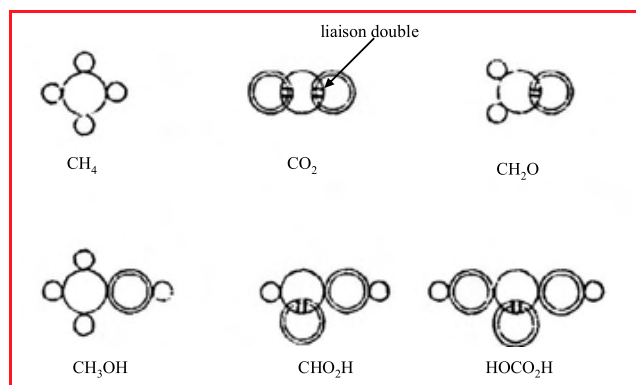


Figure 5 - Représentation moléculaire selon Loschmidt [25].

D'autres notions sont aussi développées : on parle de « lacunes » restantes sur le carbone (Kekulé), d'« atomicités latentes » (Frankland), d'« atomicité résiduelle » (Henry Armstrong (1848-1937)). La situation est telle que, vers 1880, des chimistes préfèrent ignorer ces considérations : toutes les « liaisons » sont simples ! Ce n'est qu'en 1899 que

Friedrich Karl Johannes Thiele (1865-1918) présente sa théorie de la valence partielle et tente une explication de la réactivité des molécules conjuguées : une double liaison étant la superposition d'une liaison simple et d'une liaison partielle « délocalisable », ce qui reprend la notion de « lacunes » restantes sur le carbone, introduite précédemment par Kekulé (figure 6) [26].

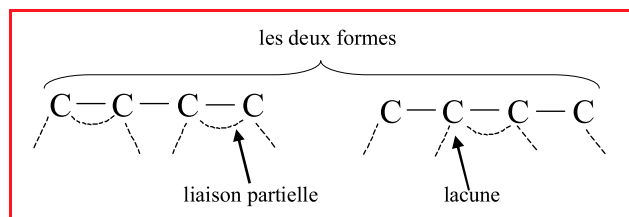


Figure 6 - Liaisons doubles dans le buta-1,3-diène selon Thiele [26].

Les concepts de liaison et de réactivité commencent donc à faire leur apparition au cours du XIX<sup>e</sup> siècle (figure 7). Ainsi, à l'aube du XX<sup>e</sup> siècle, la lutte entre atomes, équivalents et énergétisme touche à sa fin et la notion de mécanisme réactionnel va alors pouvoir être développée...

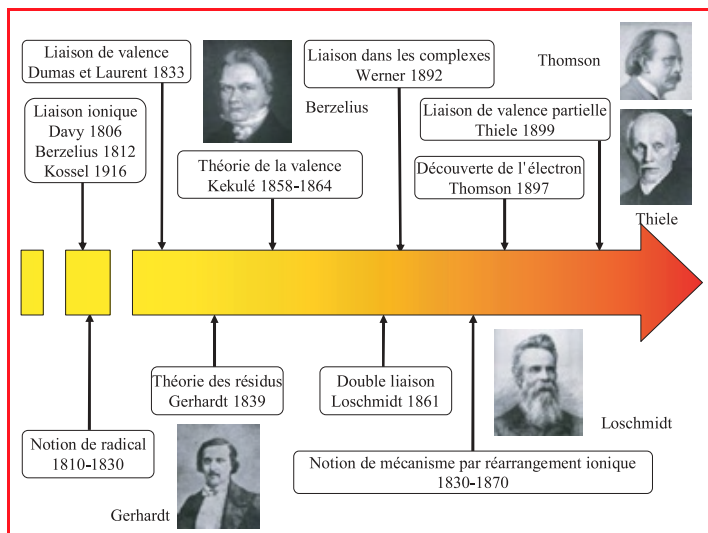


Figure 7 - Apparition des concepts clés pour l'étude des mécanismes pré-électroniques (1800-1900).

### 1880-1910 : triomphe des atomes et première approche des mécanismes réactionnels

« Les chimistes perçoivent chaque jour plus clairement les avantages de l'hypothèse atomique et de la notation qui en découle, et finalement les partisans de la notation des équivalents doivent de guerre lasse abandonner la lutte » [27]. Nous avons rappelé précédemment que Wurtz et Friedel sont tous deux des atomistes convaincus. À partir de 1890, l'un de leurs élèves, Auguste Béhal (1859-1941), va introduire la notation et la théorie atomique dans l'enseignement supérieur de l'École supérieure de pharmacie de Paris. « Après la célèbre querelle des équivalents et des atomes ou ceux-ci devaient triompher, la chimie organique, déjà renouée dans ses principes, devait prendre un développement considérable. C'est Wurtz, émule



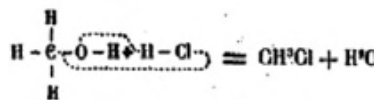
de Gerhardt et élève de Dumas, qui, puissamment, donna à ce mouvement l'impulsion [...] dont A. Béhal est le dernier représentant, animé de la chaleur d'une lutte qui avait soulevé des passions ardentes, voyait dans la chimie organique une illustration magnifique de la théorie atomique et une preuve péremptoire de la réalité des atomes » [28]. En 1896, Béhal sort le *Traité de chimie organique d'après les théories modernes* qui entraîna, avec l'évolution du contexte scientifique, la chute des derniers tenants de la théorie des équivalents. Toutefois, il est important de noter que la notation atomique est aussi adoptée par Naquet ou Gautier dans les manuels d'enseignement universitaire français et en recherche grâce aux articles de la Société chimique de Paris. Cependant, les deux notations cohabitent toujours aussi bien dans les universités que chez les éditeurs, entraînant une confusion chez les étudiants.

Le *Traité* d'Auguste Béhal fut une véritable « bible » de la chimie organique durant la première moitié du XX<sup>e</sup> siècle, d'autant que deux autres éditions viendront l'actualiser : en 1901-1902 avec Eugène Choay (1861-1942) et en 1909-1911 avec Amand Valeur (1870-1927). Voici ce qu'en dit Friedel dans la Préface : « M. Béhal, qui a eu le mérite d'introduire le premier la notation atomique, et ce qui vaut mieux, les idées atomiques dans l'enseignement de l'École de Pharmacie, et qui est non seulement un chercheur plein d'entrain, mais un chercheur habile et heureux, a su donner à son [Traité], ce double caractère théorique et pratique » [12]. La forte personnalité de Béhal va lui permettre de convertir au « culte » de la chimie de nombreux jeunes internes en pharmacie [27], mais aussi les aînés comme le célèbre professeur Dastre, ancien élève de Claude Bernard qui « depuis la faculté des Sciences, vient timidement s'asseoir sur les gradins élevés de l'amphithéâtre, pour écouter le Professeur Béhal » [27]. Son empreinte est alors tellement forte qu'il devient le chef d'une école de pensée et l'on surnomme ses étudiants les « Béhaliens ». Il dirigea entre autres les travaux de Raymond Delaby (1891-1958), Ernest Fourneau (1872-1949), Charles Moureu (1863-1923), Marcel Sommelet (1877-1952) et Marc Tiffeneau (1873-1945) [27].

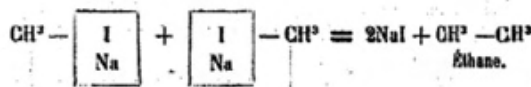
Pour faciliter la compréhension des faits et leurs enchaînements, Béhal va également utiliser de nouveaux symboles et « une nouvelle représentation qui sont alors les nouveaux outils » du chimiste organicien [27]. « [...] il serait vain et illusoire de supprimer les hypothèses et les symboles qui servent en chimie à enchaîner les faits, à représenter les transformations, à soutenir la mémoire, sans mettre en place quelque chose de plus satisfaisant. Ces hypothèses et ces symboles ont été chaque jour des guides fidèles dans la découverte de faits nouveaux, et personne ne pourrait contester l'action puissante qu'ils ont exercée pour le progrès de la chimie » [12].

Les mécanismes décrits par Béhal sont inspirés de la théorie de la valence et de la théorie des résidus. Chaque mécanisme est basé sur un processus de ruptures et de formations de liaisons. En plus de rappeler et d'élargir les notions d'intermédiaires réactionnels (isolables ou non), utilisés déjà en 1877 par son maître Friedel [29], Béhal décompose chaque mécanisme, dit complexe, en une somme de mécanismes élémentaires. Cette chimie mécanistique pré-électronique est appelée aujourd'hui vulgairement « chimie au lasso », terme introduit par Turks [30]. Pourtant, jusque dans les années 1965, les mécanismes et le symbolisme de Béhal seront utilisés dans de nombreux ouvrages de chimie organique, notamment par d'anciens étudiants [28, 31].

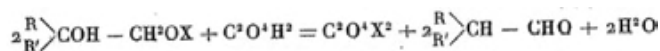
Pour mieux comprendre, regardons quelques-uns des mécanismes de Béhal. Dans le cas d'une réaction de substitution, « l'hydrogène de l'acide chlorhydrique se combine avec l'alcool pour donner de l'eau, et le chlore univalent a pris la place de l'alcool [12] », soit sous forme de schéma :



Voici le mécanisme de la réaction de Wurtz selon Béhal : « le sodium, en enlevant un atome d'iode au méthane iodé, donne naissance à un reste  $\text{CH}_3^-$  univalent ; celui-ci, ne pouvant exister à l'état de liberté [seul], sature sa valence libre par un autre reste  $\text{CH}_3^-$  et l'on obtient ainsi l'éthane [12] », soit sous forme de schéma :



L'une des forces de Béhal est de considérer les deux mécanismes précédents comme des mécanismes élémentaires qui vont servir de base aux mécanismes complexes comme cette synthèse, dite réaction de Béhal et Sommelet [32]. Publié en 1904, l'article mentionne une nouvelle voie d'accès aux aldéhydes branchés (ou aldéhydes *iso*) que seule la méthode de Darzens permettait alors d'obtenir. Le bilan de cette réaction s'écrit selon Béhal (X représente un alcoyle ou un résidu aromatique monovalent) :



Le mécanisme, proposé par Béhal et son étudiant Sommelet, est le suivant : « les acides permettent la déshydratation du monoéther d' $\alpha$ -glycol, qui, par perte d'une molécule d'eau, se transforme en éther oxyde d'un alcool vinylique ; l'eau réagit alors sur ce dernier pour former un hémiacétal qui passe alors sous sa forme stable d'aldéhyde » [32].

L'approche de Béhal permet donc de faciliter l'enseignement par l'utilisation d'un symbolisme, même si le mécanisme est la plupart du temps parfaitement empirique. Il convient de noter que cette contribution de Béhal n'est absolument pas connue. Par exemple, c'est à Tiffeneau que l'on attribue l'introduction des mécanismes réactionnels pré-électroniques à partir de 1906 [33]. Ce dernier ne fait qu'utiliser la méthode enseignée par son professeur (Béhal). L'œuvre de Béhal continuera donc par le biais de ces étudiants. Tiffeneau étudiera par exemple les réactions de migration [34], qu'il rationalisera en 1907 en utilisant les termes de « capacité d'affinité » et d'« aptitude migratoire ». Il distinguera également les termes « état de transition » et « intermédiaire » [33]. Les chimistes formés par Béhal vont, tout comme Tiffeneau, utiliser cette méthode de rationalisation des observations expérimentales qui perdurera en France jusqu'en 1965 dans la plupart des manuels universitaires.

À la fin du XIX<sup>e</sup> siècle, de nombreux phénomènes radiatifs font leur apparition : i) les rayons cathodiques de William Crookes (1832-1919) apparaissent comme composés de projectiles électrisés négativement ; ii) les rayons X de Wilhelm Conrad Röntgen (1845-1923), électriquement neutres et très pénétrants ; iii) les rayons

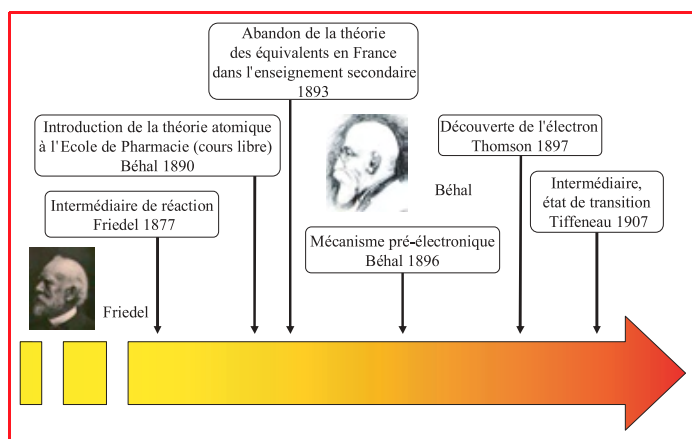


Figure 8 - Apparition des mécanismes pré-électroniques en France (1880-1910).

« uraniques » émis par un sel d'uranium, découverts en 1896 par Henri Becquerel (1852-1908). Cette dernière découverte va achever de clore le débat sur « l'existence » de l'atome. À peine la grande controverse entre atomistes et anti-atomistes est enfin close, qu'arrive la découverte d'un Anglais : celle de l'électron en 1897 par Thomson (1856-1940), en se basant sur les hypothèses de Crookes et Jean-Baptiste Perrin (1870-1942) (figure 8) [35]. L'électron va révolutionner la notion de réactivité chimique au début du XX<sup>e</sup> siècle.

### Approche cinétique et électronique des mécanismes : le doute des Français (1900-1930)

Au début du XX<sup>e</sup> siècle, la structure de la matière ne faisant plus de doute, le problème de la réactivité chimique peut être envisagé avec la découverte de l'électron. L'histoire de la chimie électronique commence à l'aube du XX<sup>e</sup> siècle avec la découverte des principaux intermédiaires réactionnels. En 1899, Julius Stieglitz (1867-1937) publie l'idée d'un carbocation [36]. Dès 1901, James Flack Norris (1871-1940) et Friedrich Kehrman (1864-1929) observent des solutions stables du cation triphénylméthylum [37] et Moses Gomberg (1866-1947) le radical trityle (figure 9) [38].

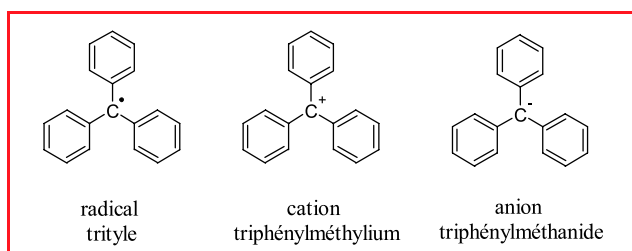


Figure 9 - Quelques intermédiaires.

Enfin, les carbènes sont proposés dès 1903 par Eduard Buchner (1860-1917) et Stephan Hediger, lors de la réaction de  $N_2CHCO_2Et$  sur le benzène [39]. En 1907, Reginald William Lane Clarke et Arthur Lapworth (1872-1941) publient l'idée d'un carbanion et un mécanisme pour la réaction de condensation du benzaldéhyde en présence d'ions cyanure [40]. En 1912, Hermann Staudinger (1881-1965) et Otto Kupfer montrent que le diazométhane forme le carbène  $CH_2$  [41].

Parallèlement, l'étude des mécanismes, basée sur des études cinétiques, commence à être publiée par l'École anglaise : James Walker (1863-1935), Lapworth [42], Nevil Vincent Sidgwick (1873-1952)... [43]. Les effets électroniques, l'encombrement stérique (Kehrman et Victor Meyer (1848-1897) [44]) et la stéréochimie sont des concepts clés qui vont, avec les théories de la liaison chimique, de la résonance, des réarrangements et de l'aromaticité, permettre l'élaboration des mécanismes.

Au début du XX<sup>e</sup> siècle, des progrès sont réalisés par Joseph Achille Le Bel (1847-1930) et Gilbert Newton Lewis (1875-1946) dans la description du déplacement nucléophile en terme moléculaire [45]. Dès 1911, Niels Henrik David Bohr (1885-1962) applique la théorie quantique au modèle planétaire d'Ernest Rutherford (1871-1937). En 1916, Lewis et Kossel développent la règle de l'octet. La même année, Lewis décrit l'idée de la liaison chimique. Elle sera revisitée en 1919 par Irving Langmuir (1881-1957).

Dans les années 1920, avec la généralisation des techniques physico-chimiques (cinétique et spectroscopie moléculaire), les idées de déplacements des électrons, pour expliquer les mécanismes des réactions, sont introduites par les Anglais Thomas Martin Lowry (1874-1936), Christopher Kelk Ingold (1893-1970) et Robert Robinson (1886-1975) (figure 10) [46-47].

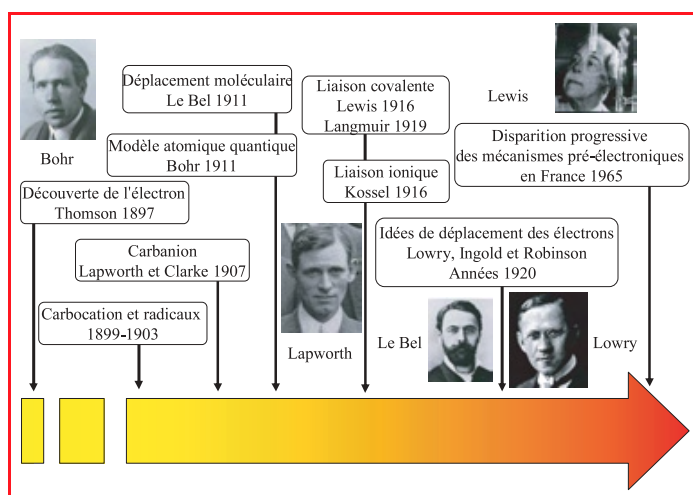


Figure 10 - Évolution des nouvelles théories sur la réactivité moléculaire (1900-1930).

Quelques aspects de leurs travaux peuvent être soulignés : l'étude de la stéréochimie des molécules, le développement du concept de mésomérie, l'introduction systématique de techniques physico-chimiques d'étude des molécules, la description des mécanismes des réactions d'élimination et de substitution [46]. Parallèlement, aux États-Unis, Robert Sanderson Mulliken (1896-1986) propose des interprétations mathématiques de la liaison chimique [48]. Ils ouvrent la voie de la chimie quantique qui va permettre de comprendre la structure des molécules organiques mais surtout leurs réactivités. Cependant, les réelles applications n'arriveront que plus tard avec Kenichi Fukui (1918-1998), Robert Burns Woodward (1917-1979) et Rold Hoffmann (1937-), puis avec les méthodes *ab initio* (1960-1980).

En France, malgré ces développements considérables en Europe, et principalement chez nos voisins anglais, l'intérêt pour la chimie électronique était pratiquement

inexistant [46]. Par exemple, les théories de Lewis et Langmuir à propos de la valence n'y font pas grande impression. Bien qu'elles soient également contestées dans leurs pays d'origine, elles sont complètement ignorées en France. L'origine de cette désaffection pour les nouvelles théories peut s'expliquer par plusieurs raisons :

- Les stigmates de la controverse entre atomes et équivalents ont conduit à une désaffection des étudiants pour la chimie. En effet, l'enseignement « local » de la théorie atomique, sur la seule décision de l'enseignant, entraîne une cohabitation des deux langages. Elle oblige les étudiants à jongler entre les deux théories et les deux notations. En 1876, le nombre total d'étudiants en sciences dans les universités françaises est de 293 (c'est le nombre d'étudiants en doctorat scientifique à l'Université de Leipzig !) [49].

- La Première Guerre mondiale va ralentir la recherche. Ce blocage s'explique entre autres par l'absence de crédit, la mobilisation des chimistes ou encore le glissement des recherches fondamentales vers une chimie appliquée (protection contre les gaz de combat par exemple). De plus, au lendemain de la guerre, les scientifiques français refusent toute collaboration avec leurs voisins allemands.

- L'omniprésence de Jean Perrin, qui avait pourtant apporté une contribution importante à la reconnaissance de l'atome au sein de la communauté scientifique française, sera un adversaire acharné de la chimie électronique et un défenseur actif de la chimie énergétique. De plus, en 1919, il élabore sa « théorie radiative » qui énonce que toute réaction est provoquée par une radiation lumineuse et que sa vitesse est déterminée par l'intensité de cette radiation [50]. Même si cette théorie n'est pas tout à fait fautive dans de très rares cas, dans le contexte de l'époque elle l'est ! [50]. Cependant, la renommée de Perrin fait que cette « théorie radiative » tient lieu de vérité chez la majorité des scientifiques français, mais pour Lowry, c'est un « phénomène imaginaire ». De plus, Perrin exerce un grand nombre de fonctions importantes qui lui permettent d'étendre sa domination, de l'université en passant par les jurys d'attribution des prix de chimie, jusqu'à la Société de Chimie Physique. En 1939, le *Journal de Chimie Physique* passe sous son contrôle, rien n'est alors publié des travaux de chimie physique moderne [46]. À l'occasion de deux meetings organisés à Paris par la Société Chimique de France et la Société de Chimie Physique, Lowry fera deux conférences sur les nouvelles théories. Cependant, Perrin n'étant ouvert à aucune de ces nouvelles théories, il continuera de défendre sa « théorie radiative » jusqu'à sa mort en 1942 [51].

- Les chimistes organiciens s'occupent de la synthèse (plutôt que de la théorie), d'autant qu'ils possèdent un ensemble d'explications sans relation avec les nouvelles théories qui leur convient tout à fait [52]. Parmi ces explications, on trouve les mécanismes de Béhal. La résistance de ces derniers est donc expliquée par le retard et l'absence de nouvelles théories en France. Ainsi, jusque dans les années 1965, les mécanismes de Béhal resteront largement enseignés à l'université et on les trouve encore à l'heure actuelle dans les cours de certains professeurs (bien qu'ils soient en voie d'extinction !).

- La politique et la gestion des universités françaises peuvent être mises en cause. La coutume de détenir de nombreuses positions académiques en même temps, le manque d'opportunités pour les jeunes chercheurs, le manque d'équipement des laboratoires et les faibles salaires des jeunes scientifiques sont des facteurs aggravants. Sur ce sujet, nous pouvons citer Jean Perrin qui s'exprime ainsi en

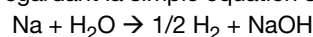
1936 : « *On fait de la Recherche en second lieu avec des appareils, mais en premier lieu avec des cerveaux, fâcheusement pourvus d'estomacs. J'avais donc cherché, et j'ai réussi à obtenir [...] le premier crédit annuel des quelques millions nécessaires à l'existence des chercheurs désignés à titre temporaire par un Comité dont la compétence devait être indiscutable* » [53]. L'absence d'un organisme de gestion de la recherche fait aussi cruellement défaut. C'est seulement le 19 octobre 1939 que le CNRS est créé, par décret du Président de la République, Albert Lebrun.

- Les chimistes de l'époque considéraient que les théories étaient comparables à des modes. Or les modes passent et d'autres suivent ! Ainsi, la majorité d'entre eux restent très attachés à leurs pratiques et sont très méfiants quant à l'usage des hypothèses (trace du positivisme prôné par Berthelot). Ce dernier cherchait à réduire la chimie aux faits et aux lois positives [54]. Les hypothèses et interprétations sont donc bannies de la chimie organique en France. En 1925, Henry Louis Le Chatelier (1850-1936), pourtant membre de l'Académie des sciences et grand chimiste, écrivait : « *que reste-il de la relativité, des isotopes et des quanta, quand on les dépouille des oripeaux dont on les a affublés ? Ce qui reste du chocolat Perron, quand on enlève les affiches dont les murs de Paris ont été couverts. C'est un chocolat comme les autres, que l'on peut manger sans inconvénient ; ce sont des hypothèses comme les autres que l'on peut prendre pour guides dans ses recherches, mais ce ne sont pas des découvertes* » [55].

- Enfin, même si certains scientifiques – Robert Lespiau (1867-1947) ou Charles Prévost (1899-1983) par exemple – étaient bien conscients de la nécessité d'introduire une approche théorique en chimie, l'utilisation d'un vocabulaire propre à la chimie française ne facilitait pas une lisibilité et une diffusion internationales. L'utilisation de ce vocabulaire « français » résulte du positivisme et d'un souci de simplification des nouvelles théories. Prenons le cas de Prévost, qui va simplifier bon nombre de notions car « les théories modernes de réactivité » exigent trop de mathématiques et physique et sont seulement applicables dans quelques champs étroits et pas forcément importants pour les étudiants [52]. Il va par exemple rechigner à enseigner des mécanismes de réaction qui ne peuvent pas être directement observés et préfère des versions « adaptées » des idées de Lapworth et Lowry. Dans les réactions ioniques, des coupures hétérolytiques sont supposées et les recombinaisons surviennent alors entre les ions de charges opposées. Toujours selon Prévost, cette « hypothèse ionique », même si elle n'explique pas tous les faits, a le grand avantage d'utiliser une langue très simple, d'être un moyen mnémotechnique et d'englober plusieurs théories empiriques. Il ne diffère pas essentiellement de la théorie moderne, dans les domaines où tous les deux sont applicables. Même s'il n'y a rien de fondamentalement mauvais dans la philosophie d'enseignement de Prévost, le fait de simplifier certaines théories entraîne une explication moins éclaircissante que la théorie originale, conduisant à bon nombre de notions inutiles. Dans les années 1950, la réputation de chimie organique française était à son niveau le plus bas [52].

## Conclusion

Chacun d'entre nous se fait une représentation claire de l'atome en regardant la simple équation suivante :



Cependant en France, un retard considérable dans le développement des mécanismes réactionnels, de la chimie électronique et de la chimie quantique est observé. Ce dernier entraîne le « déclin » de la chimie française en comparaison à la chimie allemande ou anglaise. Les causes de ce « déclin » trouvent leur origine dans la controverse entre équivalents et atomes. Le manque de synchronisation sur le reste de la chimie européenne, la politisation du pouvoir scientifique (Perrin et Berthelot par exemple) et le développement de « théories » purement françaises peuvent aussi être soulignés. Ce n'est que dans les années 1965 que les nouvelles théories, notamment électroniques, feront leur apparition dans l'enseignement de la chimie organique au sein des universités françaises (Jacques Metzger, Marc Julia et Bianca Tchoubar par exemple), mais des « poches de résistance » restent encore présentes (Antoine Willemart, René Chaux, Charles Moureu, etc.)...

## Références

- [1] Laugier A., Dumon A., D'Aristote à Mendeleïev : plus de 2 000 ans de symbolisme pour représenter la matière et ses transformations, *L'Act. Chim.*, mars 2001, p. 38.
- [2] Perrin J., *Traité de Chimie Physique. Les principes*, Gauthier-Villars, Paris, 1903.
- [3] Dalton J., *A New System of Chemical Philosophy*, 3 volumes, R. Bickerstaff, Londres, 1808.
- [4] Brown A.C., *On the theory of chemical combination*, Thèse, Université d'Édimbourg, 1861.
- [5] Grimaux E., *Équivalents, atomes, molécules*, Thèse, Faculté de médecine de Paris, 1866.
- [6] Eurin M., Guimiot G., *Chimie*, Hachette, Paris, 1959, p. 19.
- [7] Perrin J., *Les Atomes* (réédition), Gallimard, Paris, 1970.
- [8] Grignard R., *Centenaire de la Naissance de Victor Grignard 1871-1971*, Audin, Lyon, 1972, p. 30.
- [9] Shinn T., *The French Science Faculty System*, 1979, 10, p. 271.
- [10] Wojtkowiak B., *Histoire de la Chimie*, Tec & Doc, Lavoisier, Paris, 1968.
- [11] Ostwald W., La déroute de l'atomisme contemporain, *Revue générale des Sciences*, 1895, 21 et Lettre sur l'énergétique, *Revue générale des Sciences*, 1895, 24.
- [12] Béhal A., *Traité de chimie organique d'après les théories modernes*, O. Doin et Fils, Paris, 1896 et Béhal A., *Traité de chimie organique d'après les théories modernes*, O. Doin et Fils, Paris, 1909.
- [13] Kekulé A., *Lehrbuch der Organischen Chemie*, Verlag von Ferdinand, Enke, 1861, p. 58.
- [14] Leicester H.M., *The Historical Background of Chemistry*, John Wiley and Sons, 1956, p. 191.
- [15] Wöhler F., Ueber künstliche Bildung des Harnstoffs, *Ann. Phys. Chem.*, 1828, 88, p. 253.
- [16] Hudson J., *The History of Chemistry*, Chapman & Hall, New York, 1992.
- [17] a) Thomson J.J., On the structure of the atom, *Philos. Mag.*, 1904, 7, p. 237 et *Philos. Mag.*, 1913, 26, p. 792 ; b) Kossel W., Über Molekülbildung als Frage des Atombaus, *Annalen der Physik*, 1916, 49, p. 229.
- [18] Liebig J., *Manuel pour l'Analyse des Substances organiques*, traduit de l'Allemand par A.-J.-L. Jourdan, J.-B. Baillière, Paris, 1838.
- [19] a) Laurent A., Sur les chlorures de naphthaline, *Ann. Chim. Phys.*, 1833, 52, p. 275 ; b) Dumas J.B.A., Note sur la constitution de l'acide acétique et de l'acide chloracétique, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 1839, 9, p. 813.
- [20] a) Kekulé A., Ueber die s. g. gepaarten Verbindungen und die Theorie der mehratomigen Radicale, *Ann. Chem. Pharm.*, 1857, 104, p. 129 ; b) Kekulé A., Ueber die Constitution und die Metamorphosen der chemischen Verbindungen und über die chemische Natur des Kohlenstoffs, *Ann. Chem. Pharm.*, 1858, 106, p. 129 ; c) Couper A.S., Sur une nouvelle théorie chimique, *Ann. Chim. Phys.*, 1858, 53, p. 488.
- [21] Gay-Lussac L.J., Recherches sur l'acide prussique, *Ann. Chim. Phys.*, 1815, 95, p. 136.
- [22] Liebig J., Wöhler F., Untersuchungen über das Radikal der Benzoesäure, *Ann. Chem. Pharm.*, 1832, 3, p. 249.
- [23] Laurent A., *Chemical Method*, traduit par Odling W., Cavendish Society, Londres, 1855, p. 37, 204.
- [24] Propos de Wurtz cités in Grimaux E., *Équivalents, atomes, molécules*, Thèse, Faculté de médecine de Paris, 1866, p. 58.
- [25] Loschmidt J., *Konstitutionsformeln der Organischen Chemie in Graphischer Darstellung*, Verlag Wilhelm Engelmann, Leipzig, 1913.
- [26] Thiele J., Zur Kenntnis der ungesättigten Verbindungen, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 1899, 306, p. 87.
- [27] a) Duchon N., Lebert J., *Auguste Béhal de Lens à Mennecy*, Éditions Amattéis, Le Mée sur Seine, 1991 ; b) Leclercq L., Auguste Béhal : précurseur et visionnaire de la chimie organique moderne, *Rev. Hist. Pharm.*, 2007, 355, p. 329.
- [28] Grignard V., *Précis de Chimie organique*, Masson et Cie, Paris, 1937.
- [29] Bataille X., Bram G., La découverte de la réaction de Friedel et Crafts, *C. R. Acad. Sci., Chimie*, 1998, 1, p. 293.
- [30] La chimie au lasso n'est pas spécifiquement française : a) Fieser L.F., Fieser M., *Advanced Organic Chemistry*, Reinhold, New York, 1961 ; b) Edenborough M., *Organic Reaction Mechanisms. A Step by Step Approach*, Taylor and Francis, Londres, 1999.
- [31] Moureu C., Moureu H., Chovin P., *Notions fondamentales de Chimie organique*, Gauthier Villars, Paris, 1946.
- [32] Béhal A., Sommelet M., Sur une méthode de synthèse des aldéhydes, *C. R. Acad. Sci.*, 1904, 188, p. 89.
- [33] Bram G., Un maître des mécanismes réactionnels pré-électronique : Marc Tiffeneau (1873-1945), *C. R. Acad. Sci.*, 1996, 322, p. 584.
- [34] a) Tiffeneau M., Migration du groupe phényl. Structure des composés intermédiaires avec valence partielle, *C. R. Acad. Sci.*, 1906, 143, p. 684 ; b) Tiffeneau M., Sur la migration des migrations phénylique, *C. R. Acad. Sci.*, 1906, 143, p. 649.
- [35] Thomson J.J., Cathode Rays, *Phil. Mag.*, 1897, 44, p. 293 et *Nature*, 1897, 55, p. 453.
- [36] Steiglitz J., Constitution of salts of imidoethers and other carbimide derivatives, *Am. Chem. J.*, 1899, 21, p. 101.
- [37] a) Norris J.F., Non-existence of trivalent carbon, *Am. Chem. J.*, 1901, 25, p. 117 ; b) Norris J.F., Ingraham J.N., Sanders W.W., Triphenylchloromethane, *Am. Chem. J.*, 1901, 25, p. 54 ; c) Kehrman F., Wentzel F., Grundlegende Eigenschaften Kohlenstoff- und die Verfassung von triphenylmethyl, *Chem. Ber.*, 1901, 34, p. 3815 et 1902, 35, p. 622.
- [38] Gomberg M., Triphenylmethyl, ein fall von dreiwertigem kohlenstoff, *Chem. Ber.*, 1900, 33, p. 3150 et An instance of trivalent carbon: triphenylmethyl, *J. Am. Chem. Soc.*, 1900, 22, p. 757.
- [39] Buchner E., Hediger S., Benzonorcaradiene carbonsäure, *Chem. Ber.*, 1903, 36, p. 3502.
- [40] Clarke R.W.L., Lapworth A., An extension of the benzoin synthesis, *Pr. Chem. Soc.*, 1907, 23, p. 90 et *J. Chem. Soc.*, 1907, 91, p. 694.
- [41] Staudinger H., Kupfer O., Reaktionen von Methylenblau. Diazomethan, *Chem. Ber.*, 1912, 45, p. 501.
- [42] a) Lapworth A., The effect of halogens on compounds, which contain the carbonyl group, *J. Chem. Soc.*, 1904, 85, p. 30 ; b) Lapworth A., Reactions involving the addition of hydrogen cyanide to carbon compounds, *J. Chem. Soc.*, 1903, 83, p. 995.
- [43] Shorter J., Some pioneers of the kinetics and mechanism of organic reaction, *Chem. Soc. Rev.*, 1998, 27, p. 355.
- [44] a) Kehrman F., Ueber den einfluss der gegenwart von halogen-atomen und alkylresten im benzolkern auf die ersetzbarkeit des chinonsauerstoffs durch die isonitroso-gruppe, *Chem. Ber.*, 1888, 21, p. 3315 ; b) Meyer V., Ueber ein seltsames gesetz bei der esterbildung aromatischer säuren, *Chem. Ber.*, 1894, 27, p. 510 ; c) Meyer V., Sudborough J.J., Das gesetz der esterbildung aromatischer säuren, *Chem. Ber.*, 1894, 27, p. 1580.
- [45] a) Delépine M.M., *Vie et Œuvres de Joseph-Achille Le Bel*, Dupont, Paris, 1949 et Le Bel J.A., *J. Chim. Phys.*, 1911, 9, p. 323 ; b) Lewis G.N., *Valence and the Structure of Atoms and Molecules*, Chemical Catalog Co., New York, 1923, p. 113.
- [46] Nye M.J., *From Chemical Philosophy to Theoretical Chemistry*, University of California Press, Londres, 1993.
- [47] a) Lowry T.M., Studies of electrovalency. The polarity of double bonds, *J. Chem. Soc.*, 1923, 123, p. 822 ; b) Ingold C.K., Ingold E.H., The nature of the alternating effect in carbon chains. A discussion of aromatic substitution with special reference to the respective roles of polar and non-polar dissociation; and a further study of the relative directive efficiencies of oxygen and nitrogen, *J. Chem. Soc.*, 1926, p. 1310 ; c) Allan J., Oxford A.E., Robinson R., Smith J.C., The relative directive powers of groups of the forms RO and RRN in aromatic substitution, *J. Chem. Soc.*, 1926, p. 401.
- [48] Mulliken R., *Spectroscopy, molecular orbitals, and chemical bonding*, Nobel Lecture, 1966.
- [49] Rocke A.J., *Nationalizing Science Adolphe Wurtz and the Battle for French Chemistry*, MIT Press, Cambridge, 2001, p. 404.
- [50] Bataille X., Bram G., Fuchs A., Le retour de l'hypothèse radiative de Jean Perrin, *L'Act. Chim.*, nov.-déc. 1998, p. 47.
- [51] Charpentier-Morize M., *Perrin - Savant et homme politique*, Belin, Paris, 1997.
- [52] Bram G., Trong Anh N., The difficult marriage of theory and French organic chemistry in the 20th century, *J. of Molecular Structure*, 1998, 424, p. 201.
- [53] Perrin J., Discours d'investiture à la présidence de l'Académie, *C. R. Acad. Sci.*, 1936, 202, p. 19.
- [54] Berthelot M., Réponse à la Note de M. Wurtz relative à la loi d'Avogadro et à la théorie atomique, *C. R. Acad. Sci.*, 1877, 84, p. 1189.
- [55] Le Châtelier H., *Science et Industrie*, Flammarion, Paris, 1925.



### Loïc Leclercq

est maître de conférences à l'UFR Chimie du Laboratoire de Chimie Organique et Macromoléculaire (LCOM), Lille\*.

\* LCOM, Oxydation & Physico-chimie de la Formulation, Bâtiment C6, Université Lille 1, UFR Chimie, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex. Courriel : loic.leclercq@univ-lille1.fr

## Prix et nominations

## Prix ENI de la protection de l'environnement



MIL-101/G. Férey.

L'ENI, 6<sup>e</sup> compagnie pétrolière du monde, décerne chaque année trois grands prix internationaux à des chercheurs ou des institutions pour leurs contributions scientifiques remarquables dans le domaine de l'énergie et de l'environnement. C'est dans cette dernière catégorie que le jury de ce prix, composé de personnalités internationales de très haut niveau (dont deux prix Nobel), a désigné comme **lauréat 2009 Gérard Férey** (Institut Lavoisier, UMR CNRS 8180, Université de Versailles), vice-président de la SCF, pour ses travaux sur la séquestration massive du CO<sub>2</sub> et l'explication de ce phénomène. Les matériaux poreux créés par son équipe (les « MILs », pour Matériaux de l'Institut Lavoisier) ont le pouvoir de capturer à température ambiante des quantités importantes de dioxyde de carbone (400 volumes de CO<sub>2</sub> par volume de produit). Ces performances, deux fois supérieures à celles des meilleurs matériaux connus, sont dues à l'existence dans le réseau de cages très spacieuses (20 000 Å<sup>3</sup>) qui peuvent accueillir et retenir les molécules de CO<sub>2</sub>, participant ainsi à la lutte contre la pollution. Les travaux actuels de Gérard Férey et de son équipe visent à augmenter encore la taille de ces pores, et un article à paraître dans *Angewandte Chemie* en 2009 fait état de pores d'un volume de 38 000 Å<sup>3</sup>.

• Pour en savoir plus : [www.cnrs.fr/inc/communication/distinctions.htm#PrixENI](http://www.cnrs.fr/inc/communication/distinctions.htm#PrixENI)

## Un nouveau président à la FFC



**Maurice Leroy**, professeur émérite à l'École européenne de Chimie, Polymères et Matériaux (Université Louis Pasteur, Strasbourg) et ancien conseiller scientifique

du haut Commissaire à l'énergie atomique, a succédé à Armand Lattes à la présidence de la Fédération Française pour les sciences de la Chimie.

• [www.ffc-asso.fr](http://www.ffc-asso.fr)

## Recherche et développement

## Le diamant détrôné ?

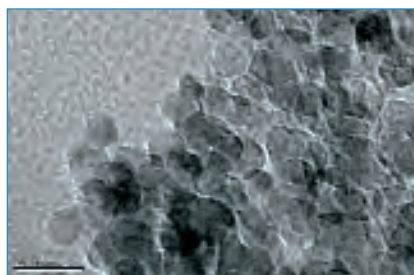


Image de microscopie électronique du nouveau matériau BC5.

Depuis longtemps, les scientifiques cherchent à comprendre l'origine de la dureté du diamant et tentent de synthétiser de nouveaux matériaux qui lui ressembleraient. Depuis plusieurs décennies, ils se placent dans des conditions extrêmes de pression et de température pour réaliser la synthèse de nouveaux matériaux ultra-durs comme le diamant ou le nitrure de bore cubique. En appliquant une pression de 20 gigapascals sur un précurseur graphitique, à une température supérieure à 2 000 K, l'équipe du Laboratoire des propriétés mécaniques et thermodynamiques des matériaux à Villetaneuse (LPMTM) vient de synthétiser un nouveau matériau, de structure analogue au diamant. Ce nouveau composé, caractérisé par de nombreuses techniques expérimentales, présente des propriétés physico-chimiques remarquables : sa dureté est comparable à celle du diamant polycristallin commercial et sa stabilité thermique est de 400 à 500 K supérieure à celle du diamant. De plus, ce matériau est conducteur électrique, ce qui permet de l'usiner facilement par électro-érosion. Ces propriétés exceptionnelles sont autant d'opportunités uniques pour de futures applications industrielles. Les chercheurs ont d'ores et déjà breveté, pour la France et l'étranger, ce nouveau composé stratégique. Il leur reste maintenant à comprendre l'origine de ses remarquables propriétés physico-chimiques.

• Pour en savoir plus : [www.cnrs.fr/inc/communication/direct\\_labos/solozhenko.htm](http://www.cnrs.fr/inc/communication/direct_labos/solozhenko.htm)

## Du plastique hautes performances pour les pompiers

Un polyéthersulfone de BASF, Ultrason®, vient de trouver un débouché peu courant. Un fabricant d'équipements de sécurité basé en

Croatie a fait appel à la variante hautement transparente de ce matériau pour la visière de son casque de pompier résistant à la chaleur extrême. Casque et visière doivent pouvoir supporter sans dommage une température de 250 °C pendant 30 minutes, et tenir dix secondes dans une fournaise de 1 000 °C ! Le casque ne pèse en outre que 1,2 kg. Il s'agit de la première application industrielle de ce nouveau type de plastique.



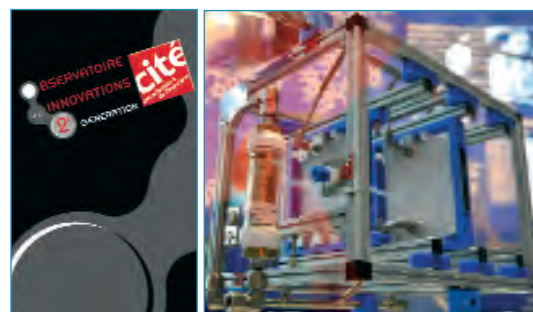
La visière du casque de pompier FIRE HT 04, fabriqué par la société PAB (Buzet, Croatie), est réalisée en Ultrason® E2010 HC. Photo BASF.

Les propriétés de cette nouvelle matière plastique – haute transparence, résistance à l'hydrolyse, aux produits chimiques et aux températures élevées, robustesse – ouvrent la voie à de nouvelles applications, comme les hublots de contrôle des appareils électroménagers.

• Source : BASF.

## La chimie au quotidien

## L'Observatoire des innovations



© CSI/Charnilagence Fonctionnement d'un microréacteur. © CSI/Jean-Pierre Attal.

Innovation et développement durable sont à l'honneur à la Cité des sciences et de l'industrie, qui invite les visiteurs à se pencher sur des innovations et à en saisir les fondements, les techniques et les perspectives. Quatre domaines d'applications sont proposés : l'efficacité énergétique, la chimie de demain, le trafic aérien et l'hydrogène, avec Siemens, l'Union des Industries Chimiques, Thales et Air Liquide. À découvrir dans l'îlot chimie : sécurité, matériaux innovants, nouvelles technologies (chimie verte, microréacteur...).

• Pour tout public, jusqu'en juin 2010. [www.cite-sciences.fr](http://www.cite-sciences.fr)

11-13 mai 2009

## SCF-BPL 2009

*Journées scientifiques de la section régionale Bretagne-Pays de Loire*

Trégastel

• <http://www.scf-bpl09.univ-rennes1.fr>

11-14 mai 2009

## Spectr'Atom 2009

Pau

• <http://www.spectratom.com>

13-15 mai 2009

## GFP2P 2009

*Journées de printemps du Groupe Français de Photochimie, Photophysique et Photosciences*

Nancy

• <http://www.sfc.fr/GrPhotochim/Grphotochim.htm#manifestations>

14 mai 2009

## Réunion du club Histoire de la chimie

Paris

Thème : Pigments et couleurs

• [elisabeth.bardez@cnam.fr](mailto:elisabeth.bardez@cnam.fr)

17-20 mai 2009

## PRIMO 15

*15<sup>th</sup> International symposium on pollutant responses in marine organisms*

Bordeaux

• <http://primo15.ism.u-bordeaux1.fr>

18-20 mai 2009

## GFSM 2009

*Applications récentes de la spectroscopie Mössbauer : de la biologie aux matériaux*

Grenoble

• <http://www-dsv.cea.fr/gfsm2009>

18-20 mai 2009

## JNOEJC 2009

*Journées nord-ouest européennes des jeunes chercheurs et Journées de l'École doctorale normande de chimie*

Mont-Saint-Aignan

• [http://ircocof.crihan.fr/V2/article.php3?id\\_article=521](http://ircocof.crihan.fr/V2/article.php3?id_article=521)

24-29 mai 2009

## Gecom-Condoord 2009

*Chimie de coordination et chimie organométallique*

Albe

• <http://gecom2009.u-strasbg.fr>

25-26 mai 2009

## XII<sup>th</sup> Cathala-Letort CO<sub>2</sub> capture and storage: from dream to reality

Lyon

• <http://www.sfgp.asso.fr>

25-28 mai 2009

## GECat'09

*Journées du Groupe d'Étude en Catalyse (GECat) et de la division Catalyse de la SCF*

Ronce-les-Bains

• <http://www.gecat.fr>

27-30 mai 2009

## 4<sup>th</sup> European molecular imaging meeting

Barcelone (Espagne)

• <http://www.dim.eu/index.php?id=1848>

3-5 juin 2009

## MIEC-JIREC

*Multimédias et informatique dans l'enseignement de la chimie et Journées de l'innovation et de la recherche dans l'enseignement de la chimie*

Mulhouse

Thème des 25<sup>e</sup> JIREC :

La sécurité au laboratoire de chimie

• <http://www.enscmu.uha.fr/jirec>

3-5 juin 2009

## Salon européen de la recherche et de l'innovation

Paris

• <http://www.seri.info>

4-5 juin 2009

## MAOPS 2009

*Microwave assisted organic and peptide synthesis*

La Grande Motte

• <http://maops.ibmm.cnrs.fr/accueil.php>

7-9 juin 2009

## Frontiers in polymer science

Mayence (Allemagne)

• <http://www.frontiersinpolymerscience.com/index.htm>

7-12 juin 2009

## XXII ICCBC

*International conference on coordination and bioinorganic chemistry*

Smolenice (Slovaquie)

• <http://www.iccbc.stuba.sk>

8-12 juin 2009

## E-MRS 2009

*European Materials Research Society spring meeting*

Strasbourg

• <http://www.emrs-strasbourg.com>

11 juin 2009

## Journée de la section régionale Rhône-Alpes

Grenoble

• [Serge.Cosnier@ujf-grenoble.fr](mailto:Serge.Cosnier@ujf-grenoble.fr)

11-12 juin 2009

## XII<sup>e</sup> Symposium de l'ICSN

*De la synthèse organique à la biologie chimique*

Gif-sur-Yvette

• <http://icsn.cborg.net>

14-19 juin 2009

## Carbon 2009

*World conference on carbon*

Biarritz

• <http://www.gfec.net/spip.php?article35>

23-26 juin 2009

## 10<sup>th</sup> Tetrahedron symposium

*Challenges in organic and bioorganic chemistry*

Paris

• <http://www.tetrahedron-symposium.elsevier.com>

28 juin-2 juillet 2009

## HPLC 2009

*34<sup>th</sup> International symposium on high-performance liquid phase separations and related techniques*

Dresdes (Allemagne)

• <http://www.hplc2009.com>

5-9 juillet 2009

## POC'09

*13<sup>th</sup> IUPAC conference on polymers and organic chemistry*

Montréal (Canada)

• <http://www.POC09.com>

2-7 août 2009

## IUPAC 42<sup>nd</sup> congress

*Chemistry solutions*

Glasgow (Royaume-Uni)

• <http://www.iupac2009.org>

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

# le dossier

**La chimie intégrative :**  
une évolution naturelle des concepts de chimie douce et de chimie supramoléculaire,  
par Rénal Backov



**l'actualité  
chimique**

publié avec le n° 319 de L'Actualité Chimique, avril 2009

## Le dossier de *L'Actualité Chimique*

- Ce dossier est publié pour sensibiliser un grand nombre de lecteurs intéressés aux développements actuels dans le domaine des sciences chimiques. Il s'appuie sur des résultats de recherches pouvant avoir d'importantes conséquences, soit dans le domaine purement scientifique, soit par leurs applications.
- Il s'adresse à un large public de scientifiques : étudiants, chercheurs, professeurs, industriels... désireux de comprendre les évolutions scientifiques, ou tout simplement curieux.

**Ce dossier est détachable : n'hésitez pas à le faire lire autour de vous !**



# La chimie intégrative

## Une évolution naturelle des concepts de chimie douce et de chimie supramoléculaire

Rénal Backov

### Résumé

De nos jours, il est demandé aux chimistes de concevoir des entités de plus en plus complexes, multi-échelles, multifonctionnelles, capables de développer un certain degré d'autonomie, à l'instar des organismes du monde du vivant. La genèse de telles architectures complexes ne peut être réalisée que par une approche transdisciplinaire des sciences chimiques. Dans ce contexte global émerge le nouveau concept de « chimie intégrative ». Cet article donne quelques exemples non exhaustifs d'architectures complexes obtenues par cette approche avant de définir cette chimie intégrative sur les plans scientifique, historique, philosophique où elle apparaît comme une évolution naturelle des concepts de chimie douce et de chimie supramoléculaire.

### Mots-clés

**Chimie douce, chimie supramoléculaire, fluides complexes, architectures hiérarchisées, polymères, nanoparticules, auto-assemblage.**

### Abstract

**Integrative chemistry: a natural evolution of the soft chemistry and supramolecular chemistry concepts**

Today chemists are required to design and conceive architectures more and more complex regarding both their nature and texture enable to develop a certain degree of autonomy, mimicking for instance biological organisms. Such complex architecture's synthetic modes shall be addressed with a strong transdisciplinary approach of chemical science. In this overall context is emerging the new concept of "integrative chemistry". This paper first provides herein non-exhaustive examples of complex architectures reached through this approach, and finally intends to define the integrative chemistry concept mainly on scientific, historical, philosophical point of views where the integrative chemistry is appearing as a natural evolution of the soft chemistry and supramolecular chemistry concepts.

### Keywords

**Soft chemistry, supramolecular chemistry, complex fluids, hierarchically organized architectures, polymers, nanoparticles, self-assembly.**

Formes et fonctionnalités sont très certainement les deux outils les plus usités au sein des schémas réactionnels propres au monde du vivant. Historiquement, les sciences chimiques se sont intéressées en premier lieu à la composition de la matière plutôt qu'à sa forme. Au XIX<sup>e</sup> siècle émergeait la notion d'isomérisation où la formule développée des molécules remplaçait rapidement la simple formule brute. De nos jours, la notion de forme revêt une importance considérable en science chimique. À titre d'exemples, on peut mentionner le cas du carbone où fullerènes et nanotubes (mono- et multifeuillets) présentent des propriétés divergeant de celles de ses formes allotropiques de base comme le graphite ou le diamant, ou bien encore la notion de « clé/serrure » observée en chimie moléculaire. Au-delà, on demande aujourd'hui aux chimistes de concevoir des entités de plus en plus complexes, multi-échelles, multifonctionnelles, capables de développer un certain degré d'autonomie, à l'instar des organismes du monde du vivant [1]. La genèse de telles architectures complexes peut être illustrée avec simplicité par la méthodologie globale décrite sur la figure 1.

En considérant la figure 1, nous constatons que l'existence d'une microstructure basée sur la connectivité de motifs moléculaires de base est la première étape constitutive d'une architecture complexe ; par ailleurs, elle en est une condition *sine qua non*. Ces motifs moléculaires

pourront être de nature variée : monomères organiques capables de se polymériser, molécules capables de s'auto-organiser aux plus grandes échelles par l'intermédiaire de liaisons faibles (précurseurs d'édifices de coordination à caractères supramoléculaires) [2a-b], alcoxydes et silanes organiquement modifiés (respectivement précurseurs métallo-organiques de sols inorganiques ou hybrides organiques-inorganiques [2c] capables de s'hydrolyser et de condenser), sels minéraux, etc.

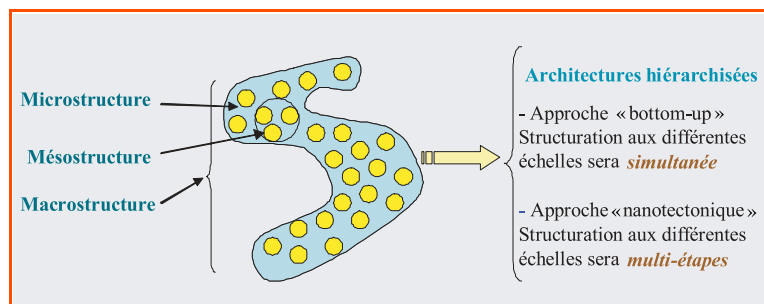


Figure 1 - Méthodologie globale de synthèses d'architectures complexes et/ou hiérarchisées.

Par définition, la microstructure correspond à l'échelle de 1 à 20 Å, la mésostructure se développe entre 20 Å et 50 nm, et la macrostructure se déploie au-delà.

Cette microstructure inorganique ou hybride organique-inorganique pourra en second lieu s'organiser à l'échelle mésoscopique de 20 angströms à une cinquantaine de nanomètres, *via* l'utilisation d'empreintes (ou de moules). Ces empreintes sont le plus souvent d'origine organique (biologique ou non) et organisées par l'intermédiaire de liaisons faibles : on parle alors de mésophases lyotropes organisées en phases lamellaires, micellaires hexagonales ou vermiculaires. Par ailleurs, ces mésophases lyotropes, qui sont des édifices supramoléculaires, peuvent être substituées par des polymères auto-organisés, par des moules polymères colloïdaux, le tout pouvant d'ailleurs être combiné. Nous comprendrons dès lors que les modes de synthèse des microstructures devront préserver les empreintes mésoscopiques organiques. Les synthèses devront donc opérer à des températures proches de l'ambiante en utilisant par exemple des procédés de « chimie douce » [3], de chimie minérale, de chimie des polymères ou de chimie supramoléculaire, ceci pour ne pas dégrader l'empreinte organique mésoscopique.

Enfin, et en considérant toujours l'illustration de la *figure 1*, micro- et mésostructures pourront s'organiser en macrostructure. Cette macrostructure émane par exemple de la texture des fluides complexes en utilisant des empreintes thermodynamiques métastables, comme les mousses ou les émulsions, des instabilités hydrodynamiques, des phénomènes de séparation de phases, etc. Ces texturations aux échelles méso- et macroscopiques pourront être modulées par l'application de champs externes, magnétique, électrique ou mécanique dans le cas d'un cisaillement imposé. En outre, il existe deux modes d'obtention d'édifices complexes par approche de « bas en haut », dite « bottom-up ». Nous pouvons premièrement considérer une approche partant de l'unité moléculaire s'organisant vers les échelles supérieures. Cette démarche pourra être substituée par une méthodologie mettant en avant l'utilisation de briques élémentaires nanométriques préconstruites qui seront organisées aux échelles supérieures dans une seconde étape : on parle alors de « nanotectonique ».

Dès lors, en intégrant les différentes approches de synthèses (organique, minérale, hybride organique/inorganique, supramoléculaire) avec la versatilité des différents modes d'organisation à différentes échelles, nous pouvons nous rendre compte du formidable potentiel de modes de construction, ou de morphosynthèse, permettant de combiner formes et fonctionnalités. La fonctionnalité (ou réactivité) émergeant soit des molécules de base utilisées – acido-basicité, complexation, reconnaissance moléculaire, etc. –, soit des formes et tortuosités imposées à l'architecture – écoulement de Darcy au sein de macropores (50 nm et au-delà), diffusion de Fick au sein de micropores (de 1 à 20 Å), dispersion au sein des mésopores (entre 20 Å et 50 nm) –, soit des topologies de surface et autres rugosités – par exemple l'effet nénuphar d'une surface nanotexturée qui minimise le mouillage d'un fluide hydrophile.

Ces approches seront donc transdisciplinaires par nature et coupleront synthèse chimique, physico-chimie des fluides complexes, physique et biologie. C'est de cette transversalité, et donc du caractère interdisciplinaire associé, qu'émane le concept de « chimie intégrative » [4]. Nous allons tout d'abord donner quelques exemples non exhaustifs de composés complexes élaborés et autres propriétés obtenues par cette approche transverse, avant de définir et positionner la chimie intégrative sur les plans scientifique, historique, philosophique, politique et didactique.

## Exemples d'architectures monolithiques alvéolaires à porosité hiérarchisée

### Mousses et structuration : une approche « bottom-up »

Les mousses sont des systèmes thermodynamiques métastables – mûrissement d'Ostwald (la pression de Laplace plus importante dans les petites bulles que dans les grandes induit une consommation du gaz des petites bulles au profit des grandes, on minimise ainsi le potentiel chimique du composé gazeux présent dans les petites bulles), coalescence (deux bulles de tailles analogues coalescent, minimisant ainsi l'énergie à l'interface air/eau) et drainage (la gravité impose un écoulement de fluide de haut en bas) détériorent leur texture – et structurées par l'intermédiaire de bords de Plateau, nœuds et films (*figure 2*). Ces mousses peuvent servir d'empreintes à un minéral en croissance. La morphologie d'une cellule d'une mousse dépend fortement de la fraction volumique en eau de celle-ci [5]. Une mousse sèche (à fraction volumique en eau faible) sera associée à une structure alvéolaire polygonale (*figure 2a*), alors qu'une mousse humide (à fraction volumique en eau élevée) sera composée de cellules sphériques (*figure 2c*). Les effets d'empreintes, associés à la courbure des bords de Plateau de mousses air-liquide, sont mis en évidence avec la *figure 2*. Dans ce travail, les bords de Plateau sont considérés comme des réacteurs où sera confinée une réaction sol-gel.

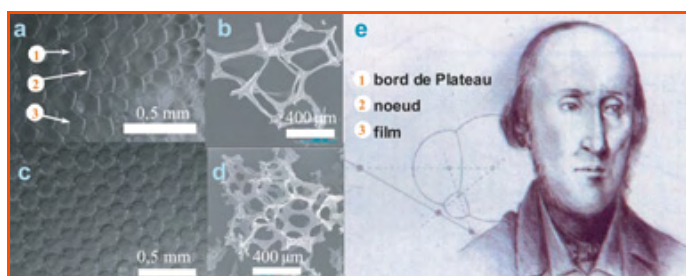


Figure 2 - a) Mousse air-liquide associée à une fraction volumique en eau de 0,038 ; b) même mousse de SiO<sub>2</sub> obtenue après réaction sol-gel confinée ; c) mousse air-liquide associée à une fraction volumique en eau de 0,192 ; d) même mousse de SiO<sub>2</sub> après réaction sol-gel confinée ; e) George Plateau, définissant la structure d'une mousse en 1873.

Nous constatons en effet qu'une mousse inorganique provenant d'une mousse air-liquide à fraction volumique en eau faible possède des formes de cellules polygonales (*figure 2b*) qui deviennent sphériques par augmentation de la fraction volumique en eau (*figure 2d*). Il est à noter que cette voie de synthèse mettant en avant une réaction sol-gel confinée au sein d'un système thermodynamique métastable est assez compliquée [5], et passe par une étape de lyophilisation (l'eau sera sublimée), sans entrer dans les détails de synthèse. En outre, la largeur des bords de Plateau est également fortement dépendante de la fraction volumique en eau d'une mousse (*figure 2, b et d*). Les diamètres des cellules peuvent être modulés à souhait en faisant varier la porosité du verre fritté permettant le bullage. Les mousses étant des thermodynamiques métastables, il est important d'utiliser un tensioactif pour stabiliser

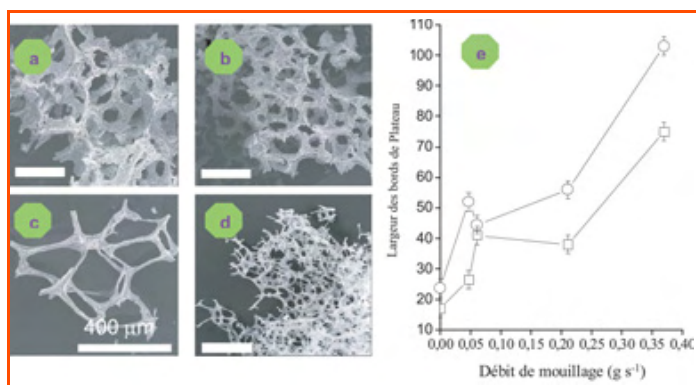


Figure 3 - Évolution de la largeur des bords de Plateau en fonction du débit de mouillage (Q) pour le même verre fritté de bullage ayant une taille moyenne de pores centrée sur  $130 \mu\text{m}$ .

Image MEB a) d'une mousse non calcinée  $\text{SiO}_2$ -TTAB obtenue avec un flux de mouillage nul (mousse sèche), b) du monolithe après calcinations à  $650^\circ\text{C}$ , c) d'une mousse non calcinée  $\text{TiO}_2$ -TTAB obtenue avec un flux de mouillage  $Q = 0,156 \text{ g}\cdot\text{s}^{-1}$  (mousse humide), et d) du monolithe après calcinations à  $650^\circ\text{C}$ ; e) évolution globale de l'épaisseur des bords de Plateau avec le flux de mouillage Q (O : largeurs des bords de Plateau avant traitement thermique, □ : après traitement thermique). TTAB : bromure de tétradécylammonium.

l'interface eau/air. Ce tensioactif organisé en phase micellaire va de plus induire, après traitement thermique, une mésoporosité co-existante au sein des bords de Plateau. Ces matériaux possèdent des surfaces internes de l'ordre de  $1000 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  dont la texture poreuse est faiblement organisée et de caractère vermiculaire (on parle de phases éponges en physico-chimie de la matière molle). Par ailleurs, en jouant sur le pH du sol pour exalter le caractère fractal du polymère inorganique en croissance, nous pouvons également minéraliser à la fois bords de Plateau et films.

Comme le souligne la figure 4, cette corrélation reste vraie lorsque lesdites mousses ont été minéralisées par réaction sol-gel envers le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) [6]. Il est ainsi toujours possible de contrôler la forme des macropores en jouant sur la fraction volumique en eau de la mousse de départ (figure 4, a et b). Pour pouvoir induire une minéralisation contrôlée des mousses de  $\text{TiO}_2$ , le sol de départ est porté dans des conditions très acides et le sol stable ainsi constitué est alors utilisé pour le procédé de moussage. Dans une seconde étape, nous ajoutons de l'ammoniaque sur les mousses ainsi réalisées avec le double objectif de déprotoner les ions oxonium qui stabilisent le précurseur hydrolysé et d'initier la condensation du polymère inorganique. Dans le cas du dodécylsulfate de sodium, les topologies des bords de

Plateau diffèrent avec le temps de vieillissement des sols précurseurs (figure 4, c et d). Cet effet est peut être dû à un effet de synergie à l'échelle mésoscopique entre la mésophase lyotrope organique qui se structure et l'architecture minérale en croissance. Cet effet de synergie s'exprime davantage lorsque le temps de vieillissement devient plus prononcé.

Au-delà du procédé de frittage adressé au matériau, les traitements thermiques induisent également l'avantage d'exalter l'organisation du squelette inorganique, en passant du  $\text{TiO}_2$  amorphe à température ambiante à la forme allotropique anatase vers  $610^\circ\text{C}$  qui, dans une dernière étape, subit une transformation allotropique où émerge la forme rutile du  $\text{TiO}_2$ . En outre, ces traitements thermiques ont pour avantage de libérer la mésoporosité (calcination des organisations micellaires imbriquées au sein du squelette inorganique). Les mésoporosités ainsi créées sont de l'ordre de  $70 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  [6a], mais peuvent aller jusqu'à  $436 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  pour l'anatase quand le sol de départ est formulé à base de copolymères en blocs non ioniques [6b].

Cette approche de morphosynthèse en partant d'entités moléculaires de base pourra être substituée par une méthodologie « nanotectonique » où des briques élémentaires nanométriques – comme par exemple des rubans de  $\text{V}_2\text{O}_5$  [7a], des nanotubes de carbone multifeuillets [7b], des billes de silice nanométriques [7c] ou bien encore des lamelles de phosphates de zirconium exfoliés [7d] – seront texturées aux grandes échelles par une empreinte de type mousse aéroliquide. Ces architectures à porosité hiérarchisée trouvent des applications comme matrices pour le développement cellulaire (squelette à base de  $\text{SiO}_2$ ), la photocatalyse et les cellules photovoltaïques (squelette à base de  $\text{TiO}_2$ ), les cathodes pour batteries lithium (squelette à base de  $\text{V}_2\text{O}_5$ ).

### Émulsions et structuration : une approche « bottom-up »

Cet axe de recherche s'articule toujours autour d'une interface entre chimie douce et matière molle. Dans ce cadre, l'empreinte macroscopique ne sera plus une mousse mais une émulsion directe concentrée (dispersion d'huile dans de l'eau). Les gouttes d'huile vont servir à créer les macrocellules alors que la réaction d'hydrolyse-condensation sera confinée dans le milieu continu aqueux. Ce procédé de synthèse a permis de réaliser les premiers HIPE (« high internal phase emulsion ») à base de silice que nous avons dénommés « Si-HIPE ». Tous les objets synthétisés ont un caractère monolithique [8]. Pour contrôler la taille des macrocellules,

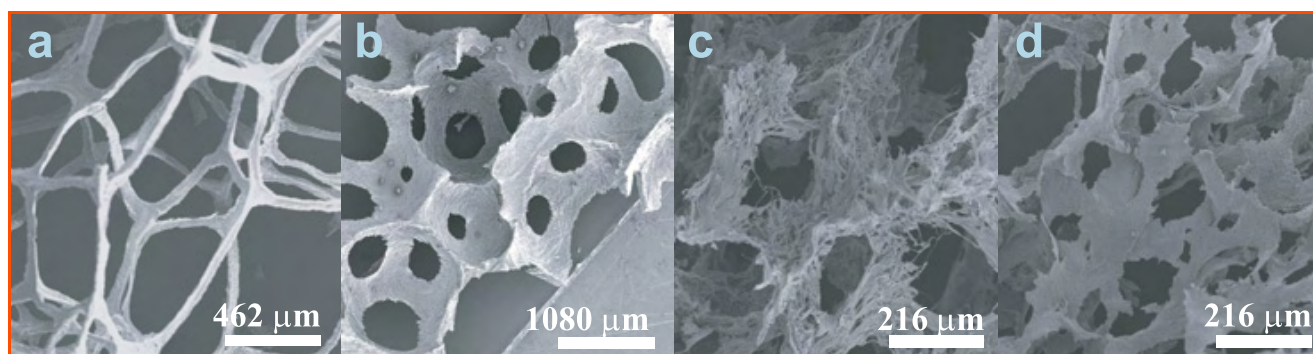


Figure 4 - Évolution des formes, tailles et topologies des bords de Plateau de mousses de  $\text{TiO}_2$ .

Mousse de  $\text{TiO}_2$  obtenue sous faible a) et forte b) fractions volumiques en eau ; c) sol précurseur à base de dodécylsulfate vieilli 20 h avant le bullage ; d) sol précurseur à base de dodécylsulfate vieilli 30 min avant le bullage. Matériaux traités thermiquement à  $500^\circ\text{C}$ . © Wiley VCH, 2005 [6a].

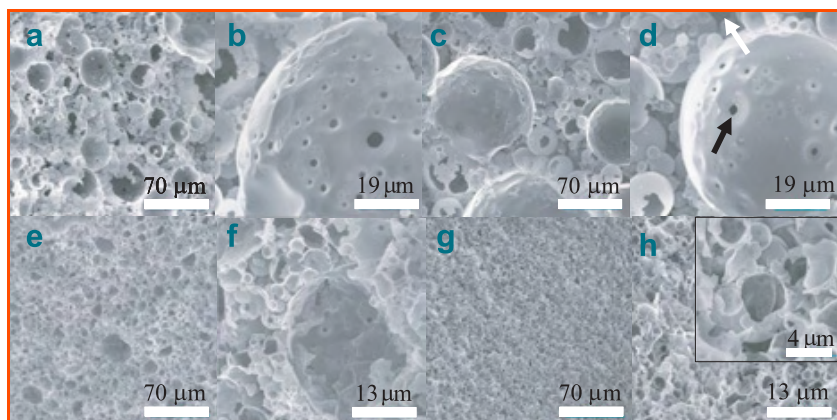


Figure 5 - Examen en microscopie électronique de différentes tailles de macropores obtenues à partir d'émulsions à fractions volumiques distinctes.

a et b)  $\rho_h = 0,67$  ; c et d)  $\rho_h = 0,70$  ; e et f)  $\rho_h = 0,73$  ; g et h)  $\rho_h = 0,78$ . © RSC, 2004 [8].

nous pouvons jouer avec la fraction volumique en huile des émulsions. À basses fractions volumiques en huile (vinaigrette), la viscosité associée aux émulsions est faible ; lors du procédé d'émulsification, les gouttes seront faiblement cisailées et seront de grandes tailles. À hautes fractions volumiques en huile (mayonnaise), la viscosité des émulsions est forte, induisant un fort cisaillement sur les gouttes qui, de ce fait, seront bien plus petites. Cette phénoménologie est décrite *figure 5* où l'on observe bien une diminution du diamètre des macropores lorsque la fraction volumique en huile de l'émulsion mère ( $\rho_h$ ) (et donc sa viscosité) augmente. Cette macroporosité, et en particulier la taille des fenêtres qui joignent deux macropores, ont été évaluées par des mesures de porosité à intrusion de mercure. Il est à noter que deux types de fenêtres sont attendues : celles qui joignent deux cellules par connectivité intrinsèque (flèche noire, *figure 5d*) et celles qui ne sont que la jonction externe de cellules accolées (flèche blanche, *figure 5d*).

Nous avons constaté qu'une augmentation de la fraction volumique de 0,67 à 0,70 entraîne une augmentation de la taille des fenêtres de jonction (extrinsèques et intrinsèques) en accord avec l'augmentation de la taille des macropores. Dans cette fourchette de fraction volumique, l'augmentation de viscosité n'est pas encore assez grande pour entraîner un fort cisaillement des cellules macroscopiques et une augmentation de la teneur en huile accroît donc la taille des gouttes. En passant à des fractions volumiques supérieures à 0,70, la viscosité et le cisaillement imposés aux gouttes augmentent, entraînant ainsi une diminution de la taille des cellules et donc de celle des fenêtres de jonction. Ces matériaux possèdent des densités proches de certains aérogels ( $0,08 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ), avec des surfaces mésoporeuses de l'ordre de  $800 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  de caractère vermiculaire. Dans ces travaux, l'effet du pH sur la texture des macropores a été étudié et un modèle de morphosynthèse a été proposé [8].

Nous avons démontré précédemment que la combinaison entre chimie sol-gel, mésophases lyotropes et systèmes thermodynamiques métastables pouvait conduire à des procédés de morphogenèse rationnels d'architectures inorganiques. En fait, ces approches ne sont pas exclusives à la chimie inorganique, mais ont d'abord été proposées envers la mise en forme de polymères styrène/divinyle benzène [9] (*figure 6a*) et récemment étendues aux composés hybrides organiques-inorganiques [10]. Par exemple, avec des composés polymères macrocellulaires portant des fonctions mercapto ou amino, nous avons pu associer à ces

matrices des nucléations hétérogènes de nanoparticules de palladium [11a] ou d'or (*figure 6a*, insert) [11b]. Les architectures polymères portant des nanoparticules de palladium stabilisées, baptisées Pd@polyHIPE – de formule générale  $\text{Pd}_x[\text{poly}(\text{vinyle-styrène})]_y$ , le rapport polyvinyle/polystyrène dépendant des proportions de départ en styrène et divinyle benzène) – possèdent des compétences de catalyse hétérogène pour le couplage « carbone-carbone » de type Suzuki-Miyaura ou Mizoroki-Heck (*figure 6c*) analogues au fameux composé palladium sur charbon, avec l'avantage d'être monolithiques et donc facilement séparables des produits issus de la catalyse et induisant de fait une aisance dans leur réutilisation. En outre, de nouveaux composés hybrides organiques-inorganiques, baptisés Pd@Organo-Si(HIPE) [12] (*figure 6b*) –

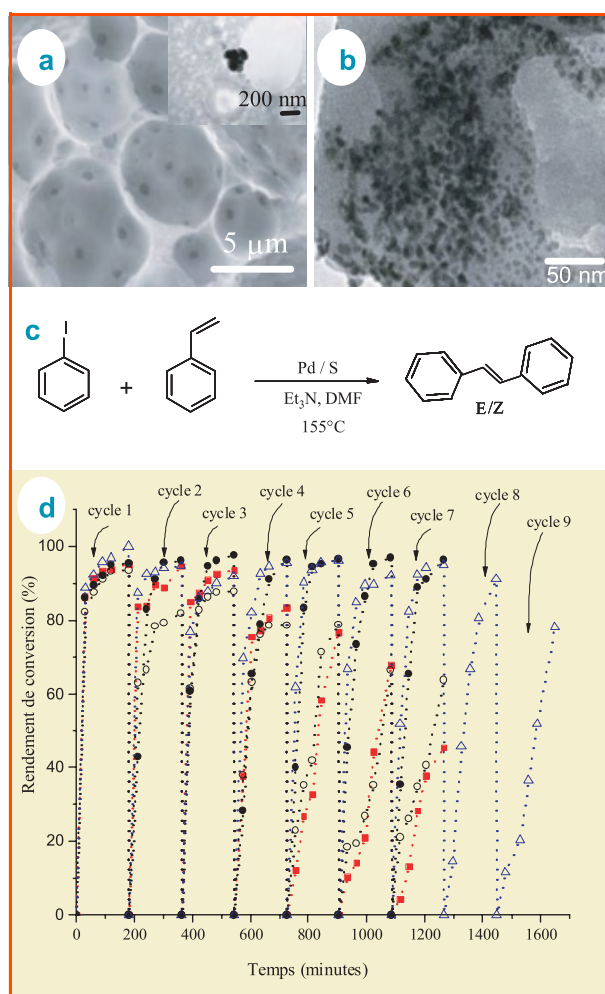


Figure 6 - a) Image de microscopie électronique à balayage d'une structure macroporeuse d'un polyHIPE styrène-divinyle benzène (insert : image de microscopie électronique à transmission (MET) de nanoparticules d'or générées *in situ*) ; b) image MET de nanoparticules de palladium générées au sein de HIPE hybrides organiques-inorganiques (Pd@Organo-Si(HIPE)) ; c) exemple d'une réaction de couplage carbone-carbone de Keck ; d) exemples de catalyses cycliques obtenues avec différents supports complexes Pd@Organo-Si(HIPE) : ■ Pd@gAmino-Si(HIPE), ● Pd@gMercapto-Si(HIPE), ▲ Pd@Mercapto-Si(HIPE), ○ Pd@gAmino-Si(HIPE), dans ce dernier cas, 0,055 g de support est utilisé au lieu de 0,11 g.

de formule générale  $Pd_xSiO_{3-y}(R)_y.nH_2O$ , la teneur ( $y$ ) de fonctions organiques (R) dépend des proportions de départ en silane organiquement modifié et tétra-éthoxy-orthosilane (TEOS) – ont permis d'atteindre des rendements de 97 % pour la réaction de couplage carbone/carbone de Heck pendant sept cycles (*figure 6, c et d*), avec des fréquences de turn-over tout à fait remarquables de l'ordre de  $140 h^{-1}$ .

## Exemples de morphosynthèses chimiques en flux co-axiaux

Dans les lignes précédentes, nous avons donné quelques exemples de morphosynthèses multi-échelles donnant lieu à des architectures complexes et fonctionnelles. Comme proposé en introduction, nous pouvons soit partir de molécules, dans une approche « bottom-up », soit de briques nanométriques préconstruites dans une approche « nanotectonique ». Ces deux approches peuvent être abordées avec des méthodologies mettant en jeu l'écoulement co-axial de fluides qui se substitue à des empreintes thermodynamiques métastables.

### Extrusion et fibres de $V_2O_5$

Sous certaines conditions, il est possible de synthétiser des gels de  $V_2O_5$ , dont la texture est associée à l'existence de nanorubans [13]. Du fait de la forte anisotropie de forme de ces nanorubans, on peut les aligner au sein d'une fibre macroscopique par un procédé d'extrusion (*figure 7a*) [14a] comme cela a été possible pour les nanotubes de carbone [15]. Dans ce procédé, un gel de  $V_2O_5$  est extrudé par une seringue dans un bécher en rotation contenant une solution d'alcool polyvinylique (PVA) à 1 % massique environ. Une fibre composite peut alors être extraite du bécher (*figure 7b*). Après séchage, les fibres ainsi réalisées possèdent de très bonnes propriétés mécaniques avec un module d'Young longitudinal de 17 GPa avec une faible plasticité, alors que l'anisotropie des briques élémentaires permet la réalisation de nœud, mettant ainsi en évidence une certaine plasticité transversale (*figure 7c*). La mésostructure de ces fibres observée en microscopie électronique à transmission (MET) est de fait constituée de nanorubans de  $V_2O_5$  alignés les uns par rapport aux autres parallèlement à l'axe principal de la fibre (*figure 7d*).

Cet alignement unidirectionnel aux grandes échelles de sous-unités anisotropes nanométriques se met en évidence en microscopie optique entre polariseur et analyseur croisés. La biréfringence est maximale lorsque la fibre est orientée à  $45^\circ$  du polariseur et de l'analyseur (*figure 7e*) et devient minimale lorsqu'elle est en position parallèle à l'analyseur ou au polarisateur (*figure 7f*).

Par diffusion de lumière aux petits angles, nous avons pu quantifier le paramètre d'ordre par mesure de l'angle moyen des nanorubans avec l'axe de la fibre à une valeur de  $17^\circ$ . Sur le plan des propriétés, ces fibres se sont révélées être de très bons détecteurs de vapeurs d'alcool, capables de détecter 0,1 ppm d'éthanol en 16 secondes à  $40^\circ C$ , cette sensibilité étant associée à une très bonne sélectivité. Cette propriété de détection de vapeurs alcooliques est induite par des réactions d'oxydoréduction de surface qui exaltent les propriétés de transport électronique du  $V_2O_5$ . Par la suite, nous avons cherché à maîtriser le degré d'alignement des nanorubans de  $V_2O_5$  au sein des fibres. Pour cela, nous avons extrudé des fibres sous différents cisaillements, contrôlant ainsi l'orientation moyenne des sous-unités constitutives : nous avons pu contrôler les propriétés mécaniques de ces fibres (modules d'Young et balance plastique/élastique) ainsi que leurs temps de détection envers des vapeurs d'alcool [14b]. Puis en vue de mieux appréhender les corrélations entre la porosité des fibres, l'alignement des rubans et les propriétés qui en découlent, nous avons fait varier le degré d'alignement des nanorubans (en jouant sur le cisaillement imposé sur la goutte extrudée) et le taux de porosité (en faisant varier le taux de nanoparticules de latex incorporées aux fibres, nanoparticules post-calcinées pour induire la porosité). Cette étude a pu mettre en évidence un fort effet coopératif entre porosité des fibres et alignement des nanorubans sur les propriétés de détection d'alcool et les propriétés mécaniques de ces fibres, mettant une nouvelle fois en avant l'importance des corrélations entre textures et propriétés [14c].

La mise en forme d'objets par procédé d'extrusion peut être miniaturisée et être associée à la notion de « mise en forme confinée » de deux fluides co-axiaux, par association avec un nouvel outil de type « millifluidique ».

### Millifluidique : un exemple de mise en forme confinée

La plupart des objets réalisés à partir d'émulsions traditionnelles (non confinées) sont de forme sphérique. Cette spécificité est imposée par une minimisation des énergies aux interfaces et interdit quasiment la formation d'objets anisotropes. Cette difficulté inhérente aux systèmes en volume peut être contournée en utilisant un procédé de confinement de type microfluidique [15] et être étendue aux grandes échelles avec l'utilisation de l'outil millifluidique [16]. Dans ce dernier exemple, en combinant un générateur de gouttes en continu, par l'intermédiaire de l'injection de deux fluides co-axiaux, il est possible de générer des objets discrets où formes et degré d'anisotropie sont contrôlés avec une très grande précision (*figure 8*) [16a]. Le volume des objets ainsi réalisés est imposé pendant l'étape de formation de la goutte, en contrôlant essentiellement le débit de la phase dispersée,  $Q_D$ , par rapport à celui de la phase continue,  $Q_C$ , alors que le caractère anisotrope est imposé par l'utilisation de nodules de constriction (*figure 8*). Dans cet exemple, la méthode globale consiste à réaliser un train de

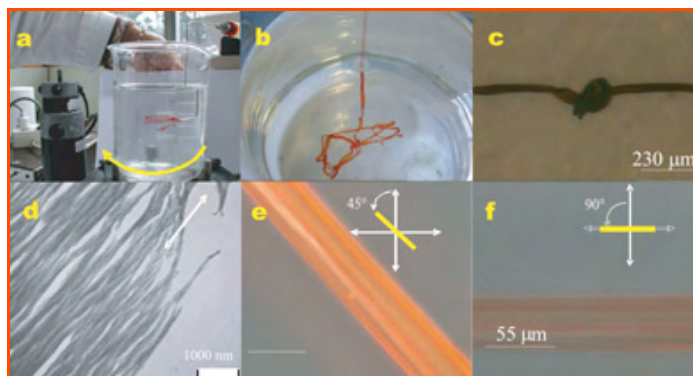


Figure 7 - a) gel de  $V_2O_5$  en cours d'extrusion ; b) fibre composite  $V_2O_5$ /PVA en cours d'extraction d'un bécher ; c) fibre faisant un nœud ; d) mésostructure d'une fibre observée par microscopie électronique à transmission ; e-f) fibre observée en microscopie optique entre polarisateur et analyseur croisés. © Wiley VCH, 2005 [14a].

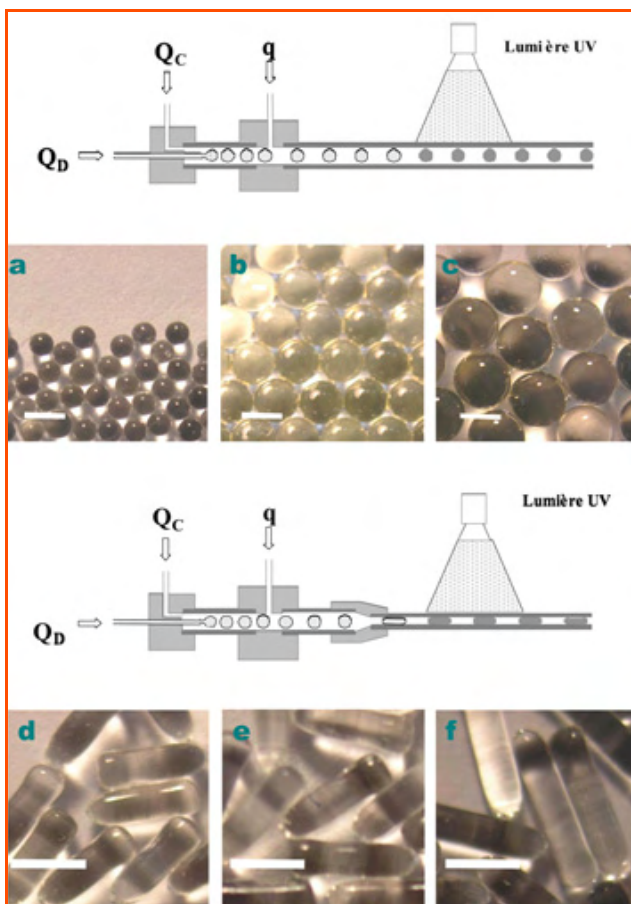


Figure 8 - Outils microfluidiques utilisés pour la mise en forme d'objets de taille et d'anisotropie contrôlées.

Pour la production d'objets sphériques, aucun nodule de constriction n'est utilisé. Les objets présentés sont ceux obtenus après photopolymérisation du NOA 80. Les barres d'échelle représentent 2 mm. Paramètres expérimentaux : diamètre de la seringue d'injection  $\phi = 1,6$  mm ; diamètre du capillaire porteur en verre  $D = 2,85$  mm, et diamètre imposé par le nodule de restriction  $d = 1,35$  mm. Volumes des objets finaux : (a) 0,59  $\mu\text{L}$  ; (b) 3,3  $\mu\text{L}$  ; (c) 7,5  $\mu\text{L}$  ; (d) 1,9  $\mu\text{L}$  ; (e) 2,2  $\mu\text{L}$  et (f) 3,35  $\mu\text{L}$ . Les rapports d'aspects (ou facteurs d'anisotropie) des objets non sphériques sont : (d) 2,15 ; (e) 2,35 et (f) 4,1.  $Q_d$  et  $Q_c$  représentent les débits d'écoulement de la phase dispersée et de la phase continue respectivement. © Elsevier [16c].

gouttes monodisperses en taille et forme qui seront polymérisées sous rayonnement UV dans une seconde étape.

Contrairement aux émulsions « traditionnelles » statiques, cette méthodologie dynamique ne nécessite aucune stabilisation de l'interface huile/eau pour contrecarrer les effets de coalescence. Ce paramètre est extrêmement important car désormais, il n'y aura plus de facteur limitant le caractère monodisperse des objets créés, ouvrant ainsi la voie à la production en continu d'objets micro- ou millimétriques extrêmement bien calibrés en taille et en forme. Les particules finales possèdent des tailles caractéristiques de 50  $\mu\text{m}$  à quelques millimètres avec une distribution de tailles inférieure à 2 %. Par la suite, nous avons couplé cette approche microfluidique avec le procédé sol-gel pour aboutir à des céramiques microporeuses calibrées dont tailles et formes sont définies à la demande. Au-delà et dans une démarche plus complexe, les premières macro-émulsions triples ont été obtenues par intégration de plusieurs flux co-axiaux [16b]. Nous utilisons actuellement ces systèmes comme microréacteurs où les réactions chimiques peuvent être séquencées et ségréguées avec un excellent degré de contrôle [16c]. Un but recherché étant par exemple de pouvoir

générer des particules de type « Janus » au sein de microréacteurs compartimentés, c'est-à-dire de synthétiser des objets portant une bifonctionnalité ségréguée sur leurs deux hémisphères.

## Exemples d'objets nanométriques à architectures complexes

Les modes de synthèse mentionnés ici ne sont pas dédiés exclusivement à la réalisation de monolithes, mais peuvent également être utilisés pour texturer des objets nanométriques comme nous allons le voir ci-après.

### Vésicules phospholipidiques multiparois et nanofonctionnalisation

Il a été démontré qu'une mésophase lyotrope lamellaire phospholipidique/lipidique concentrée pouvait donner, sous cisaillement, des vésicules multilamellaires concentrées, appelées aussi « phases onions » [17]. Nous pouvons utiliser ces objets néoformés comme nanoréacteurs en y associant des nucléations hétérogènes de nanoparticules métalliques [18]. Dans cette configuration, trois formulations à base de dilpamito-phosphatidylcholine(DPPC)-simulsol, (DPPC)-monooléine et génamine ont été utilisées ; dans les trois cas, on hydrate les tensioactifs avec une solution à  $10^{-3}$  M de tétrachloro-aurate(III) de potassium  $\text{KAuCl}_4$ . Dans une seconde étape, la phase lamellaire est cisailée manuellement, donnant alors des textures vésiculaires multilamellaires concentrées. Dans le cas du système à base de phosphatidylcholine et de simulsol, l'insertion du complexe entraîne une augmentation de 10 Å de la distance entre bicouches lipidiques, le pas smectique passant de 55 à 66 Å, avec un changement de couleur du jaunâtre vers le rouge rubis. Les spectres d'UV-visible mettent en évidence une diminution de la bande de transfert de charge associée à la consommation du complexe  $\text{AuCl}_4^-$  et l'augmentation d'une bande plasmon<sup>(1)</sup> centrée à 530 nm, caractéristique de la formation de nanoparticules d'or non agrégées au degré d'oxydation zéro.

Le caractère métallique des nano-objets synthétisés a été démontré directement par émission de photo-électron X (XPS). Les valeurs des bandes d'émission X des énergies associées aux électrons  $4f_{5/2}$  et  $4f_{7/2}$  respectivement à 87,9 et 84,1 eV sont caractéristiques de la présence d'or métallique. Ces pics ne sont pas dédoublés, il n'y a donc pas d'oxydes co-formés ou de complexes non consommés associés aux matériaux finaux hybrides organiques-inorganiques. Par ailleurs, nous devons souligner que ces pics ont été obtenus après qu'un décapage de quelques angströms ait été effectué sur l'échantillon. Ceci confirme que la majorité des nanoparticules est confinée au sein de la phase organique. Ce confinement présumé a été confirmé par la technique de cryo-TEM (figure 9) où la déformation des bicouches phospholipides induites par la croissance confinée des nanoparticules d'or peut être observée. Cette organisation complexe met en avant un couplage entre une architecture supramoléculaire phospholipidique et une phénoménologie de nucléation hétérogène d'objets discrets comme des nanoparticules métalliques. Ces objets hybrides néoformés possèdent des applications potentielles comme biosenseurs. En effet, une protéine ou une molécule d'ADN peuvent se fixer *via* leur fonction amine sur les nanoparticules d'or, modifiant ainsi la position de leur bande plasmon d'absorption dans l'UV (650 nm) ; ainsi, l'écart à

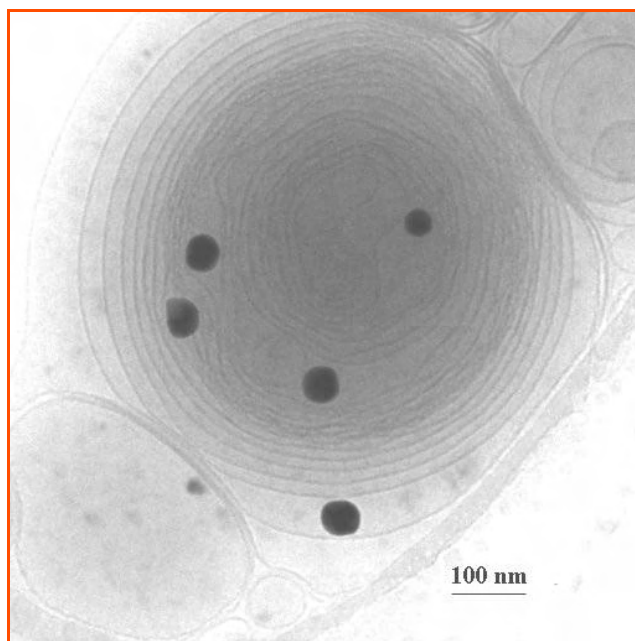


Figure 9 - Image du système hybride organique-inorganique obtenu par cryo-TEM. © ACS, 2004 [18].

650 nm de la nouvelle absorption permettrait de qualifier le type de protéine ou ADN et le taux d'adsorption associée à cette nouvelle longueur d'onde permettrait de quantifier la teneur en protéine ou ADN présente dans le milieu à étudier.

Au sein de ces architectures organiques complexes, nous pouvons substituer la genèse d'objets ponctuels par une polymérisation *in situ* induisant une minéralisation continue de la phase hydrophile ; ceci est brièvement abordé dans le paragraphe suivant.

### Exemples de morphogenèse de nanocoquilles de silice multiparois

Dans cette étude, nous avons combiné des phases lamellaires concentrées en employant un copolymère à blocs non ionique, le P123, une entité permettant de faire gonfler à la partie hydrophobe de la mésophase lyotrope préalablement citée le triméthyle benzène (TMB) et un monomère capable de s'hydrolyser et de condenser en pH acide, le tétraéthoxy-orthosilane (TEOS) [19]. La seule variable introduite est la quantité de TMB utilisée pendant l'étape de synthèse. La *figure 10* présente les différentes morphologies d'objets minéralisés.

Les différentes topologies obtenues suggèrent un effet coopératif entre le P123 et le TMB. À faibles teneurs en TMB, ce dernier fait simplement gonfler la phase lamellaire sans entraîner de défauts topologiques au sein de l'empreinte lamellaire imposée par le P123. Dans ce cadre, la silice va minéraliser la partie hydrophile de la phase lamellaire pour aboutir à une silice mésostructurée en feuillets (*figure 10a*). En ajoutant davantage de TMB, nous allons, au-delà d'amplifier le gonflement de la phase lamellaire, y introduire des défauts topologiques qui, par les cisaillements imposés au sein du milieu réactionnel, vont induire une recombinaison de la phase lamellaire en vésicules multilamellaires [19]. La silice va se polymériser au sein de la partie hydrophile pour aboutir à la formation de nanocoques de silice multiparois (*figure 10b*). Aux fortes teneurs en TMB, la configuration du milieu réactionnel sera complètement modifiée. Nous avons

des microgouttes de TMB où l'interface TMB/eau sera stabilisée par le P123 qui joue maintenant un rôle surfactant. Nous avons donc une nano-émulsion où des gouttes de TMB sont dispersées dans une phase aqueuse, stabilisée par le P123. Dès lors, le TEOS va s'hydrolyser, se condenser à l'interface TMB/eau (l'interface joue le rôle de défauts où l'enthalpie de nucléation est minimisée) et produire ainsi des nanocoques de silice monoparois (*figure 10c* et *d*). Les applications potentielles de telles architectures sont, par exemple, le relargage contrôlé de principes actifs.

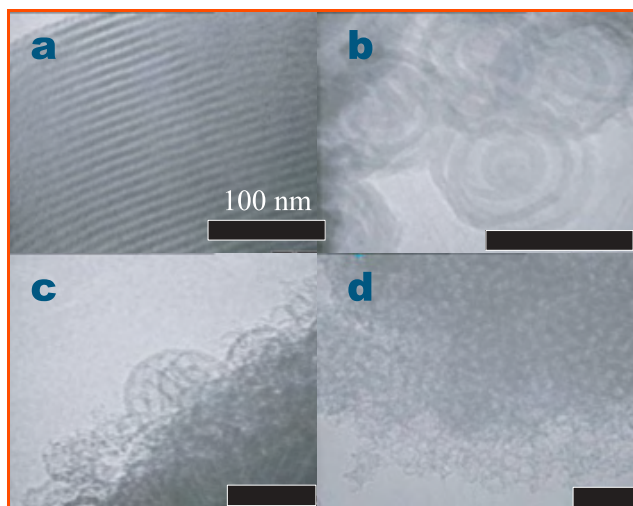


Figure 10 - Différentes morphologies observées en microscopie électronique à transmission (MET) d'objets minéralisés à base de silice obtenus par utilisation de P123 comme agent mésostructurant et TMB comme phase gonflante.

TMB/P123 = a) 0,05 ; b) 0,2 ; c) 0,5 ; d) 1. © Elsevier, 2005 [19].

## Conclusion

Tout d'abord, en considérant la *figure 11* et d'un point de vue purement contemplatif, il est évident qu'une approche transverse vis-à-vis de compétences en science chimique permet de ciseler la matière à toutes ses échelles.

Les exemples donnés dans ce document sont très loin d'être exhaustifs, mais à ce stade, nous comprenons déjà qu'une définition *stricto sensu* d'une chimie intégrative ne peut reposer uniquement sur un axe « compétences », si varié soit-il. Tout d'abord, la vraie question n'est pas de savoir ce qu'elle est, mais plutôt dans quelle démarche intellectuelle elle s'inscrit.

Sur un plan conceptuel, ce qui doit primer dans une démarche associée au concept de chimie intégrative n'est donc d'abord pas l'existence d'un domaine de compétence discret aux frontières figées, mais bien une fonction ou polyfonctionnalité à atteindre dont devra dépendre, en second lieu, les compétences (ou expertises) nécessaires. En ce sens, la chimie intégrative peut apparaître comme une sorte de « boîte à outils » où l'on pourra puiser avec pragmatisme les instruments nécessaires à la réalisation d'édifices plus ou moins complexes aux propriétés préétablies. Elle associe les éléments de base de la chimie traditionnelle (composition, concentration, température et pression), toujours extrêmement précieuse, avec la **notion de réacteurs chimiques confinés et positionnés à différentes échelles**. Ces réacteurs multi-échelles pouvant être associés à des modes d'actions partitifs – chaque réacteur agit de manière isolée à son échelle – ou coopératifs

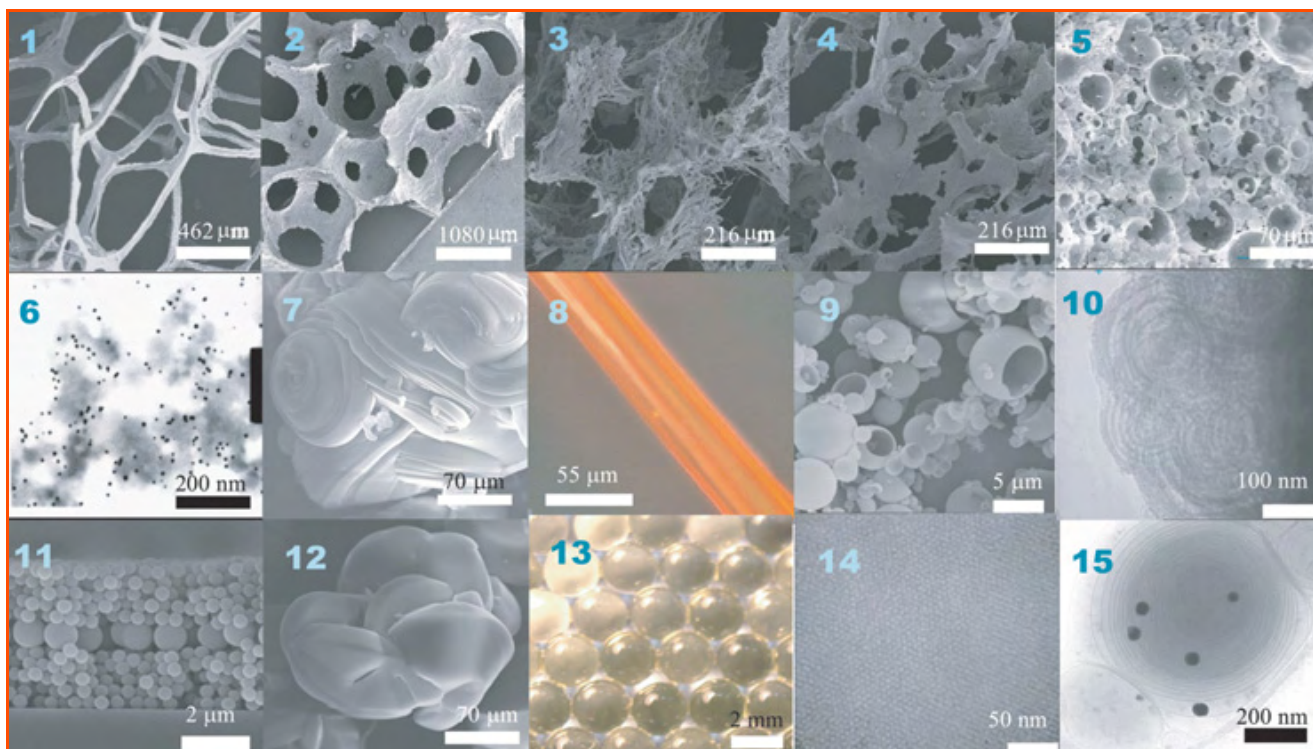


Figure 11 - Exemples d'architectures complexes obtenues par chimie intégrative.

1 : mousse de  $\text{TiO}_2$  à cellules polygonales ; 2 : mousse de  $\text{TiO}_2$  à cellules sphériques ; 3 : mousse de  $\text{TiO}_2$  à parois fibrillaires ; 4 : mousse de  $\text{TiO}_2$  à parois en rubans ; 5 : matériau macrocellulaire de silice (Si-HIPE\*) obtenu par minéralisation d'une émulsion concentrée ; 6 : matériau macrocellulaire polymère, obtenu par polymérisation d'une émulsion concentrée où des nanoparticules ont été nucléées (Pd@Poly-HIPE\*) ; 7 : silice condensée sous cisaillement en flux laminaire ; 8 : fibre macroscopique de  $\text{V}_2\text{O}_5$  obtenue par extrusion ; 9 : coques de silice obtenues en émulsion diluées ; 10 : nanocoques de silice multiparois obtenues par l'utilisation d'une phase lyotrope lamellaire gonflée par du triméthylbenzène ; 11 : cristal colloïdal tridimensionnel contenant un défaut planaire obtenu via la technique de Langmuir-Blodgett ; 12 : silice condensée sous cisaillement en flux lamino-turbulent ; 13 : billes de polymères monodisperses en taille obtenues avec l'outil millifluidique ; 14 : mésopores de matériaux à porosité hiérarchisée hybrides organiques-inorganiques (Organo-SiHIPE\*) ; 15 : vésicules phospholipidiques multilamellaires présentant des nanoparticules d'or au sein de l'espace interfoliaire.  
\*HIPE pour « high internal phase emulsion ».

– des effets de synergie existent entre différents réacteurs agissant à différentes échelles. À plus long terme, au positionnement des réacteurs chimiques dans l'espace géométrique devrait suivre un séquençage des réactions chimiques dans l'espace temps ; ceci devrait se réaliser par le biais des notions de dynamique moléculaire ou réactionnelle (les réactions oscillantes) [20].

Sur un plan historique, le concept de chimie intégrative est associé à une baisse de température observée à la fois en « chimie supramoléculaire » où l'organisation aux grandes échelles d'entités moléculaires par l'intermédiaire de liaisons faibles devient une composante fondamentale, et en chimie des matériaux où des approches de chimie douce permettent à la fois de réaliser des architectures inorganiques complexes et d'associer une fonction organique pendant l'étape de synthèse. En associant la composante « fluides complexes », la chimie intégrative apparaît dès lors comme **une évolution naturelle des concepts de chimie douce et de chimie supramoléculaire** où chimie et morphosynthèses sont fortement corrélées. En ce sens, la chimie intégrative scelle définitivement « chimie traditionnelle » et « génie des procédés ». Il est à noter à ce stade que certains chimistes avaient bien ressenti la notion de complexité des processus d'organisation de la matière en parlant de « synthèses intégratives » dédiées essentiellement aux approches sol-gel [21]. Par ailleurs, ce concept de chimie intégrative émerge environ quinze ans après ceux de la physiologie et de la biologie intégratives. Ce retard s'explique par deux raisons essentielles. Premièrement, pour les sciences chimiques, il a fallu attendre, l'éclosion des notions de méthodologies de

synthèses « basses températures » annoncées par les deux concepts préalablement mentionnés, alors que les sciences du vivant ont toujours travaillé à des températures viables pour les organismes étudiés, c'est-à-dire à la température ambiante. Deuxièmement, les sciences propres au « monde du vivant » sont extrêmement complexes par nature, l'interdisciplinarité naturelle des problématiques posées a induit une nécessité de recherches intercommunautaires ou « intégratives » avant-gardistes par rapport aux sciences chimiques, où les notions de complexité, de hiérarchie, d'organisation multi-échelles et de polyfonctionnalité ne sont apparues que très récemment.

Sur un plan politique et dans un contexte purement français, les compétences associées à la chimie intégrative pourront se trouver en sections 31, 32 et 33 du Conseil National des Universités (CNU) dédiées aux sciences et même, pourquoi pas, aux contours de ces sections. À ce stade se pose encore une fois la question politique de la nécessité d'une persistance de ségrégation entre ces trois sections.

Sur un plan philosophique, cette chimie intégrative se pose comme un formidable espace de liberté intellectuelle (ou de désobéissance intellectuelle !) où chacun pourra dorénavant « coordonner » sa propre chimie au service de propriétés finales exaltées et/ou nouvelles à atteindre, espace de recherche où les critères « savoir et rigueur » sont des minima requis et où les paramètres « créativité et imaginaire » deviennent des composantes essentielles. La pertinence de l'idée, jusqu'à preuve du contraire, ne coûte pas un centime !



Enfin, le plan pédagogique ou de transposition didactique correspond très certainement au plus gros défi à court terme de la chimie intégrative, car tout reste à faire sur cet axe ! *A fortiori* complexe, la chimie intégrative est associée à un temps d'apprentissage long et transdisciplinaire. Pour ce faire, un embryon d'enseignement intégré des sciences chimiques dès la licence III apparaît essentiel, pour aboutir à des parcours de chimie intégrative plus spécialisés au niveau master. Nous noterons que bon nombre de masters de biologie et de physiologie intégratives existent déjà en France et de par le monde.

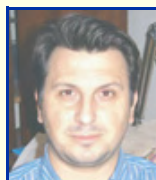
Par ailleurs, la chimie intégrative, ou tout du moins sa terminologie, a été reprise récemment aux États-Unis par la National Science Foundation (NSF) au sein de sa division de chimie, mettant une nouvelle fois en avant l'influence internationale de la chimie française.

## Remerciements

Je remercie le professeur Gilles Sigaud de l'Université Bordeaux 1 qui, par ses lectures et corrections attentives, a fortement contribué au caractère didactique de cet article, l'améliorant ainsi dans sa globalité.

## Note et références

- Un effet quantique de taille lève la dégénérescence des niveaux énergétiques des objets colloïdaux induisant, pour l'or, la présence d'une bande plasmon de surface qui se manifeste par une couleur rouge rubis et une absorption dans l'UV vers 650 nm.
- a) Dujardin E., Mann S., Bio-inspired materials chemistry, *Adv. Mater.*, **2002**, *14*, p. 775 ; b) Sanchez C., Arribart H., Giraud-Guille M.M., Biomimetic and bioinspiration as tools for the design of innovative materials and systems, *Nature Materials*, **2005**, *4*, p. 277.
- a) Lehn J.-M., *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, Wiley VCH, **1995** ; b) Sauvage J.-P., Rotaxanes and catenanes in motion: towards molecular machines and motors, *Bull. Pol. Acad. Sci. Chem.*, **1998**, *46*, p. 289 ; c) Sanchez C., Ribot F., Design of hybrid organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry, *New J. Chem.*, **1994**, *18*, p. 1007.
- a) Livage J., Vers une chimie écologisée : quand l'air et le feu remplacent le pétrole, *Le Monde*, 26 oct. **1977** ; b) Corriu R., Chimie douce: wide perspectives for molecular chemistry. A challenge for chemists: control of the organisation of matter, *New J. Chem.*, **2001**, *25*, p. 2 ; c) Rouxel J., Toumoux, M., Chimie douce with solid precursors, past and present, *Solid State Ionics*, **1996**, *84*, p. 141.
- a) Backov R., Combining soft matter and soft chemistry: integrative chemistry towards designing novel and complex multiscale architectures, *Soft Mater.*, **2006**, *2*, p. 452 ; b) Prouzet E., Ravaine S., Sanchez C., Backov R., Bio-inspired synthetic pathways and beyond: integrative chemistry, *New J. Chem.*, **2008**, *32*, p. 1284.
- Carn F., Colin A., Achard M.-F., Deleuze H., Saadi Z., Backov R., Rational design of macrocellular silica scaffolds obtained by a tunable sol-gel foaming process, *Adv. Mater.*, **2004**, *16*, p. 140.
- a) Carn F., Colin A., Achard M.-F., Deleuze H., Sanchez C., Backov R., TiO<sub>2</sub> macrocellular foams: design over cell sizes, morphologies and topologies, *Adv. Mater.*, **2005**, *17*, p. 62 ; b) Carn F., Achard M.-F., Babot O., Deleuze H., Reculusa S., Backov R., Syntheses and characterization of highly mesoporous crystalline TiO<sub>2</sub> macrocellular foams, *J. Mat. Chem.*, **2005**, *15*, p. 3887.
- a) Carn F., Steunou N., Colin A., Livage J., Backov R., Tailor made macroporous vanadium oxide foams, *Chem. Mater.*, **2005**, *17*, p. 644 ; b) Leroy C.M., Carn F., Trinquocost M., Backov R., Delhaes P., Multitwalled carbon nanotubes-based carbon foams, *Carbon*, **2007**, *45*, p. 2176 ; c) Carn F., Masse P., Saadaoui H., Julian-Lopez B., Deleuze H., Ravaine S., Sanchez C., Talham D.R., Backov R., Three-dimensional opal-like silica foams, *Langmuir*, **2006**, *22*, p. 5469 ; d) Carn F., Derré A., Neri W., Babot O., Deleuze H., Backov R., Shaping zirconium phosphate  $\alpha$ -Zr(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O: from exfoliation to 3D interconnected first macrocellular foams, *New J. Chem.*, **2005**, *29*, p. 1346.
- Carn F., Colin A., Achard M.-F., Birot M., Deleuze H., Backov R., Inorganic monoliths hierarchically textured via concentrated direct emulsion and micellar templates, *J. Mat. Chem.*, **2004**, *14*, p. 1370.
- Barby D., Haq Z., Brevet européen 0060138, **1982**.
- a) Ungureanu S., Birot M., Guillaume L., Deleuze H., Babot O., Julian-Lopez B., Achard M.-F., Popa M.I., Sanchez C., Backov R., One-pot syntheses of the first series of emulsion-based hierarchical open-cell hybrid functional organic-inorganic monolith type materials: organo-Si(HIPE) series, *Chem. Mater.*, **2007**, *19*, p. 5786 ; b) Brun N., Julian-Lopez B., Hesemann P., Guillaume L., Achard M.-F., Deleuze H., Sanchez C., Backov R., Eu<sup>3+</sup>@Organo-Si(HIPE) macro-mesocellular foams generation: synthesis, characterization and photonic properties, *Chem. Mater.*, **2008**, *20*, p. 7117.
- a) Desforges A., Backov R., Deleuze H., Mondain-Monval O., Syntheses of a macrocellular catalytic support. Application to the catalysis of Suzuki-Miyaura coupling reaction, *Adv. Funct. Mat.*, **2005**, *15*, p. 1689 ; b) Féral-Martin C., Birot M., Deleuze H., Desforges A., Backov R., Integrative chemistry toward the first spontaneous generation of gold nanoparticles within macrocellular polyHIPE supports (Au@polyHIPE) and their application to eosin reduction, *React. Funct. Polymer*, **2007**, *67*, p. 1072.
- a) Ungureanu S., Sanchez C., Deleuze H., Backov R., Matériau hybride, procédé pour sa préparation, Brevet français FR 07-01077, **2007**, *Extension Internationale* **2008** : PCT/FR08/00327 ; b) Ungureanu S., Deleuze H., Popa M.I., Sanchez C., Backov R., First Pd@Organo-Si(HIPE) open-cell matrices generation offering cycling Heck catalysis reaction, *Chem. Mater.*, **2008**, *20*, p. 6494.
- Livage J., Chimie douce: from shake-and-bake processing to wet chemistry, *New J. Chem.*, **2001**, *25*, p. 1.
- a) Biette L., Carn F., Maugey M., Achard M.-F., Maquet J., Steunou N., Livage J., Serier H., Backov R., Macroscopic fibers of oriented vanadium oxide ribbons: application toward high sensitive alcohol micro-sensors, *Adv. Mater.*, **2005**, *17*, p. 2970 ; b) Serier H., Achard M.-F., Steunou N., Maquet J., Livage J., Leroy C.M., Babot O., Backov R., Designing width and texture of vanadium oxide macroscopic fibers toward controlling their mechanical and alcohol-sensing properties, *Adv. Funct. Mat.*, **2006**, *16*, p. 1745 ; c) Leroy C.M., Achard M.-F., Babot O., Steunou N., Massé P., Binet L., Brun N., Livage J., Backov R., Designing nanotextured vanadium oxide based microscopic fibers: applications as alcohol sensors, *Chem. Mater.*, **2007**, *19*, p. 3988 ; d) Dexmer J., Leroy C.M., Binet L., Brun N., Coulon C., Maquet J., Launois P., Steunou N., Livage J., Backov R., Vanadium oxide-PANI nanocomposite based microscopic fibers: 1D-highly sensitive alcohol micro-sensors bearing enhanced toughness, *Chem. Mater.*, **2008**, *20*, p. 5541.
- Vigolo B., Penicaud A., Coulon C., Sauder C., Paillet R., Journet C., Bernier P., Poulin P., Macroscopic fibers and ribbons of oriented carbon nanotubes, *Science*, **2000**, *290*, p. 1331.
- a) Engl W., Tachibana M., Ushiki H., Panizza P., Backov R., Microfluidic as a versatile reactor to tune size and aspect ratio of large polymerized objects, *Inter. J. Multiphase Flow*, **2007**, *33*, p. 897 ; b) Tachibana M., Engl W., Usushi H., Panizza P., Lecommandoux S., Backov R., Combining sol-gel chemistry and microfluidic toward engineering microporous silica ceramic final sizes and shapes: an integrative chemistry approach, *Chem. Eng. Process: Process Intensification*, **2008**, *47*, p. 1323 ; c) Panizza P., Engl W., Hany C., Backov R., Controlled production of hierarchically organized large emulsions and particles using assemblies on line of co-axial flow devices, *Colloids & Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2008**, *312*, p. 24 ; d) Engl W., Backov R., Panizza P., Controlled production of emulsions and particles by milli- and microfluidic techniques, *Current Opinion Col. & Int. Science*, **2008**, *13*, p. 206.
- Diat O., Roux D., Nallet F. Effect of shear on a lyotropic lamellar phase, *J. Phys. II*, **1993**, *3*, p. 1427.
- Regev O., Backov R., Faure C., Gold nanoparticles spontaneously generated in onion-type multilamellar vesicles. Bilayers-particle coupling imaged by cryo-TEM, *Chem. Mater.*, **2004**, *16*, p. 5280.
- Leclerc T., Toupance T., Backov R., Synthesis and characterization of multi-wall silica nanospheres, *Mater. Letters*, **2005**, *59*, p. 817.
- a) Prigogine I., Kondepudi D., *Thermodynamique*, Éditions Odile Jacob, **1999** ; b) De Kepper P. et al., Taches, rayures et labyrinthes, *La Recherche*, janv. **1998**, *305* ; c) Epstein I., Kustin K., de Kepper P., Orban P.M., Réactions oscillantes, *Pour la Science*, **1983**.
- a) Mann S., Burkett S.L., Davis S.A., Fowler C.E., Mendelson N.H., Sims S.D., Wals D., Whilton N.T., Sol-gel synthesis of organized matter, *Chem. Mater.*, **1997**, *9*, p. 2300 ; b) Soler-Illia G.J.A.A., Sanchez C., Lebeau B., Patarin J., Chemical strategies to shape textured materials: from microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures, *Chem. Rev.*, **2002**, *102*, p. 4093.



### Rénal Backov

est enseignant-chercheur à l'Université Bordeaux 1. Il effectue ses travaux de recherche au Centre de recherche Paul Pascal (CRPP UPR CNRS 8641) où il est responsable de l'équipe « Chimie intégrative et matériaux multi-échelles et émulsions » (CIMMEs)\*.

\* CRPP UPR CNRS 8641, Centre de recherche Paul Pascal, Université Bordeaux 1, 115 avenue Albert Schweitzer, 33600 Pessac.  
Courriel : backov@crpp-bordeaux.cnrs.fr



**L'Actualité Chimique**

SCF, 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris  
Tél. : 01 40 46 71 64 - Fax : 01 40 46 71 61  
[redaction@lactualitechimique.org](mailto:redaction@lactualitechimique.org)  
[www.lactualitechimique.org](http://www.lactualitechimique.org)

## Abonnement 2009 (numéros spéciaux inclus)

Pour l'abonnement électronique, voir tarifs sur le site

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

France	<input type="checkbox"/>	95 €	Particuliers	Étranger	<input type="checkbox"/>	100 €	Particuliers
	<input type="checkbox"/>	110 €	Lycées		<input type="checkbox"/>	130 €	Lycées
	<input type="checkbox"/>	195 €	Institutions		<input type="checkbox"/>	205 €	Institutions

## Complétez votre collection de numéros spéciaux

Les numéros spéciaux sont disponibles en version électronique sur le site à un tarif préférentiel

- Électrochimie & Art, Environnement, Santé, Nanosciences... (février-mars 2009) : 32 €
- Les cosmétiques. La science au service de la beauté (oct.-nov. 2008) : 32 €
- Chimie organique physique. Hommage à Jacques-Émile Dubois (juin-juillet 2008) : 32 €
- Chimie et patrimoine culturel, vol. II (avril 2008) : 24 €
- La photochimie pour transformer la matière (mars 2008) : 24 €
- Chimie et patrimoine culturel, vol. I (oct.-nov. 2007) : 32 €
- La photochimie pour mieux vivre (mai-juin 2007) : 32 €
- Fluor et produits fluorés à l'aube du XXI<sup>e</sup> siècle (oct.-nov. 2006) : 32 €
- Les matériaux carbonés (mars-avril 2006) : 32 €
- Chimie moléculaire et nanosciences (oct.-nov. 2005) : 15 €
- Sciences chimiques et déchets radioactifs (avril-mai 2005) : 15 €
- Le chimiste et le profane. Partager, dialoguer, communiquer, vulgariser, enseigner... (nov.-déc. 2004) : 15 €
- Chimie et environnement (août-sept. 2004) : 15 €
- La chimie dans les sciences médicales (nov.-déc. 2003) : 15 €
- Les isotopes stables (août-sept. 2003) : 15 €
- Quoi de neuf en chimie organique ? (avril-mai 2003) : 15 €
- La chimie des substances renouvelables (nov.-déc. 2002) : format papier épuisé
- La catalyse enzymatique (août-sept. 2002) : 15 €
- Quoi de neuf en catalyse ? (mai-juin 2002) : 15 €
- Les matériaux. Du fondamental aux applications (mars 2002) : 15 €
- L'hydrogène, carburant propre ? Fabrication, stockage, conversion en énergie (décembre 2001) : 15 €
- Magnétisme moléculaire. Un hommage à Olivier Kahn (juin 2001) : 15 €
- La femtochimie (février 2001) : 15 €
- Nourrir les hommes, hier et demain. Apport de la chimie (novembre 2000) : 15 €
- La chimie combinatoire (septembre 2000) : 15 €
- Chimie et vie quotidienne (novembre 1999) : 15 €



## Achat à l'unité (hors numéros spéciaux)

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

(à partir de 2005, ces numéros sont également disponibles en version électronique sur le site)

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

## Bon de commande

Nom ..... Prénom ..... Fonction .....

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

.....

.....

Code Postal ..... Ville ..... Pays .....

Tél. .... Fax ..... Courriel .....

Montant total de la commande :

### Mode de règlement

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

France Société Générale Paris Seine Amont, 03081/00037265820/87

CCP Paris 30041 Compte 070786U020/90

Étranger IBAN FR7630003030810003726582087 Swift.Sogefrpp

par carte bancaire (Visa, Eurocard Mastercard)           Validité

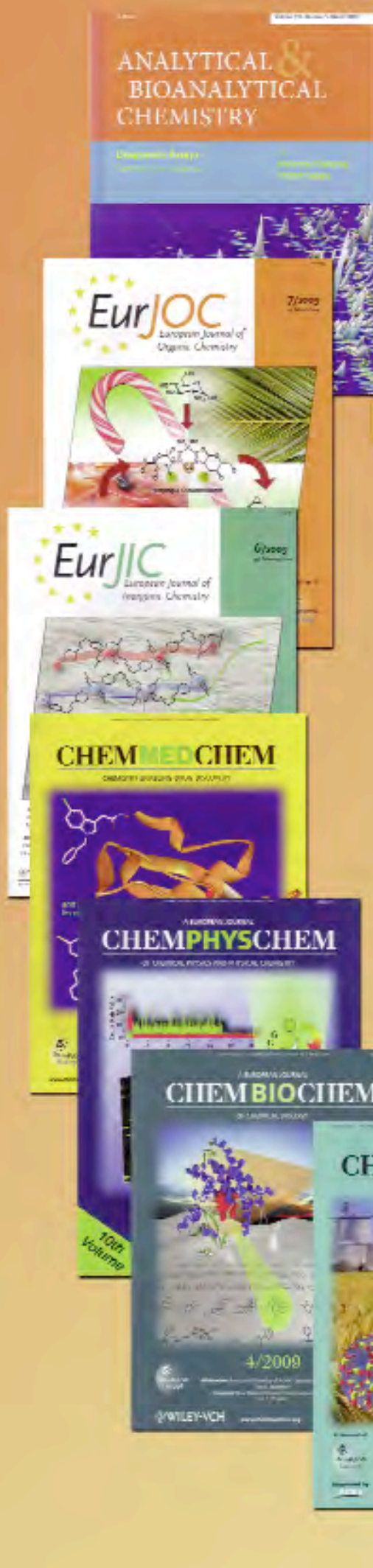
Cryptogramme visuel (les trois derniers chiffres du numéro imprimé au dos)

L'Actualité Chimique

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

Courriel : [adhesion@sfc.fr](mailto:adhesion@sfc.fr) - Serveur : <http://www.lactualitechimique.org>

# « Made in Europe for the World » Oui, mais avec vos contributions !



Analytical  
and  
Bioanalytical Chemistry

 Springer  
the language of science

Les journaux de ChemPubSoc\*

\*ChemPubSoc regroupe 11 sociétés de chimie européennes, dont la SCF

 WILEY-VCH



- Chemistry, a European Journal
- European Journal of Organic Chemistry
- European Journal of Inorganic Chemistry
- ChemMedChem
- ChemPhysChem
- ChemBioChem
- ChemSusChem

L'Actualité Chimique



Pour montrer la vitalité de la chimie française,  
toutes ces revues attendent vos communications.

