

l'actualité chimique

Mensuel - Août-Septembre 2009 - N° 333

**La maîtrise du risque chimique
Une nouvelle rubrique à découvrir**

**Appréhender la démarche scientifique en TP :
une évolution dans l'enseignement**

Et aussi :

Nouvelles voies pour recycler les combustibles nucléaires

Histoire d'un colorant : la fuchsine



Société Chimique de France

Édité par la Société Chimique de France



Your Reliable Chemistry Partner



AtlanChim Pharma is a CRO proposing a great expertise in chemical synthesis of complex molecules from milligram scale to hundreds of grams scale.

A high-quality range of customized services

- *Research collaboration*
- *Custom-made fine chemicals*
- *Site-specific stable isotope labelling*
- *Biological validation of synthesized molecules*

Our devotion, the entire satisfaction of our customers thanks to :

- *A team of 4 qualified and experienced PhDs*
- *2 Scientific Directors, Pr Jacques Lebreton and Dr André Guingant*
- *A biology team (Atlantic Bone Screen company)*
- *An access to a full analytical park*
- *A fast and direct access to the scientific literature*
- *Suitable laboratory material for its researchers*



ATLANCHIM PHARMA
2 rue de la Houssinière
44322 Nantes

Tel: +33(0)2 51 12 57 75
Fax: +33(0)2 51 12 57 70
contact@atlanchimpharma.com
www.atlanchimpharma.com

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 Fajerwerg,

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. Verdaguer,

P. Vermeulin, D. von Ew

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

Rédaction : 28 rue Saint-Dominique, 75007 Paris

Tél. : 01 40 46 71 64 - Fax : 01 40 46 71 63

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 : septembre 2009

Toute représentation ou reproduction, intégrale ou partielle, faite 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@sfc.fr

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



Société Chimique de France

Éditorial

2

La Société Chimique de France s'installe à la Maison de la Chimie, par **P. Rigny**

2

Chroniques

3

Communication de la chimie

La chimie responsabilisée..., par **R.-E. Eastes**

3

Polémiques

Invention, innovation, créativité ?, par **J.-C. Bernier**

5

À propos de

7

La Société des Chimistes Allemands fête ses soixante ans,

par **I. Tkatchenko**

7

De la recherche fondamentale aux applications de la science ?

Interview du professeur Marja Makarow, directeur général de l'European

Science Foundation, par **C. Remenyi** et **G. Schorsch**

8

Recherche et développement

12

Le recyclage des actinides présents dans les combustibles nucléaires usés, une contribution significative pour un nucléaire de 4^e génération durable, par **C. Poinssot** et **D. Warin**

12

Chiralité et électroactivité : des conducteurs moléculaires à la catalyse

asymétrique. Précurseurs électroactifs chiraux basés sur le motif

tétrathiafulvalène-oxazoline (TTF-OX), par **N. Avarvari** (*prix de*

la division Chimie de coordination 2007)

18

L'électrochimie moléculaire pour sonder les secrets de la réactivité redox,

par **M. Robert** (*prix jeune chercheur de la division Chimie physique 2006*)

et **C. Costentin**

25

Caractérisation des effets de taille finie dans les nano-objets : apport

de la modélisation, par **F. Calvo** (*prix jeune chercheur de la division*

Chimie physique 2008)

32

Enseignement et formation

38

Sur le calcul de la variance, par **M. Jemal**

38

Les travaux pratiques

Un TP de chimie analytique en séquence d'investigation,

par **X. Bataille**, **E. Beauvineau**, **N. Cheymol**, **V. Mas** et **M. Vigneron**

42

Histoire de la chimie

48

La découverte de la fuchsine, par **M. Chastrette**

48

Maîtrise du risque chimique

54

Une nouvelle rubrique : la maîtrise du risque chimique, par **P. Rigny**

54

Pourquoi faire de la recherche scientifique sur le risque ?, par **P. Rigny**

55

REACH : les éléments fondamentaux du dispositif, par **S. Tissot**

58

En bref

64

Livres et médias

66

Agenda

68

Actualités de la SCF

69

Index des annonceurs

Ademe	p. 11	CNRS Formation Entreprises	p. 31
AtlanChim Pharma	2 ^e de couv.	EDP Sciences	p. 41
Bayer Cropscience	4 ^e de couv.	Fondation de la Maison de la Chimie	p. 68
CEA	p. 17	Kern & Sohn GMBH	encart



Régie publicitaire : 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>



La Société Chimique de France s'installe à la Maison de la Chimie

Événement « historique » : ce mois de juillet 2009, la Société Chimique de France a déménagé du célèbre 250 rue Saint-Jacques (où elle conserve la salle du Conseil et son service Comptabilité) dans de nouveaux locaux, à la Maison de la Chimie, au 28 de la rue Saint-Dominique à Paris. Fruits d'une année de travail, où aménageurs, architectes, corps de métier, informaticiens (et comptables...) se sont déployés sous la houlette du secrétaire général de la société, ce sont des locaux fonctionnels et accueillants où s'installe la SCF – des locaux de nature à apaiser les réticences au changement.

L'implantation d'une société savante détermine largement son activité et son rayonnement. Penchons-nous sur cette phrase extraite d'un article de Wikipédia : « *L'histoire de la Société Chimique de France commence en 1857. Trois jeunes chimistes prennent l'habitude de se réunir chaque semaine dans un café parisien pour discuter de leurs travaux et des travaux de chimie parus en France et à l'étranger. Rejoints par d'autres jeunes chimistes, ils fondent en juin 1857 la Société Chimique de Paris qui deviendra la Société Chimique de France.* »

Mais le café parisien est devenu trop étiqueté, après ce « 18 Brumaire chimique » qui a transféré le 28 décembre 1858 les pouvoirs des jeunes chimistes aux plus mûrs, déjà au faite

de leur carrière*. On peut penser qu'alors, les réunions de la Société Chimique se tenaient dans le laboratoire du président. En 1892, celui-ci était Achille Le Bel et c'est très certainement de là que date l'installation dans l'immeuble (alors son immeuble) de la rue Saint-Jacques, immeuble dont elle devait devenir propriétaire, par voie de leg, bien plus tard. Cependant, il est intéressant – il est même cocasse – de noter que le testament, daté de 1938 (Le Bel est décédé en 1930) d'un successeur de Le Bel, P. Freundler, directeur de la Fondation Le Bel, mentionne que le siège de la Société Chimique de France, sa légataire universelle, est situé au... 28 rue Saint-Dominique*. Le principe du retour éternel s'appliquerait-il ?

Quoiqu'il en soit, la phrase ci-dessus met d'emblée l'accent sur « le lieu des rencontres ». Une société savante est là pour permettre aux adhérents des contacts qui établissent des dialogues et le partage d'un lieu favorise cela plus que toute chose. Un même

lieu pour tous, pour les sociétés savantes d'aujourd'hui ? C'est évidemment devenu impossible et c'est peut-être partiellement à l'origine de la désaffection que nous ne cessons de regretter. Mais le rassemblement de chimistes qu'entraîne l'implantation à la Maison de la Chimie va jouer, à un autre niveau, un rôle analogue. Car la Société Chimique de France y côtoie maintenant non seulement la Fondation internationale de la Maison de la Chimie, mais aussi de nombreuses autres associations liées à la chimie. Celle qui nous concerne le plus directement est la Fédération Française des sciences de la Chimie (FFC), puisque la SCF en est membre avec la Société Française de Métallurgie et des Matériaux (SF2M), la Société Française de Génie des Procédés (SFGP), le Comité Adebiochem. Un bureau représentant les physiciens avec en premier lieu la Société Française de Physique, en interaction forte avec la chimie, sera également ouvert dans les mêmes locaux.

Ce rassemblement autour des sciences de la chimie n'aura de sens que s'il a des effets. Il faut croire en la force des choses, et cette proximité accrue, si elle ne constitue pas un but en soi, provoquera de nouveaux contacts, personnels peut-être d'abord, puis souvent porteurs de projets. On sait comme la chimie



s'est développée à ses interfaces et l'action en sa faveur doit aujourd'hui s'appuyer sur une base technique beaucoup plus large que naguère, tenant compte par exemple de son importance pour la science des matériaux, l'environnement, la biologie, la médecine. Se côtoyant quotidiennement à la Maison de la Chimie, les associations de chimistes pourront ensemble mieux s'organiser, se coordonner et apparaîtront comme une représentation plus efficace de la chimie.

Les industriels avec l'Union des Industries Chimiques (UIC), les organismes de recherche, à commencer par le CNRS, les Ministères, s'apercevront vite que cette nouvelle étape dans la vie associative des chimistes apporte un supplément de qualité. Celui-ci devra cependant bien devenir un supplément d'efficacité pour que ce déménagement de juillet soit bien un événement « historique » pour notre société.

Paul Rigny

Rédacteur en chef

* Blondel-Mégrelis M., Esquisse pour une histoire de la Société Chimique, 1857-2007, *L'Act. Chim.*, juillet 2007, 310, p. 1.

La chimie responsabilisée...



L'if (*Taxus baccata*), à la base du Taxotère®.

© CNRS Photothèque/ALLORGE Lucile (UPR 2301, ICSN, Gif-sur-Yvette).

Avec un titre plus optimiste, reprenons notre réflexion à l'endroit où nous l'avions laissée dans notre dernière chronique⁽¹⁾. Nous y montrions que la démarche intellectuelle consistant à ne retenir de la chimie que sa dimension épistémique, en considérant l'activité scientifique correspondante comme pure, fondamentale et déconnectée de ses applications, était risquée en termes non seulement d'incitation des chimistes à la responsabilité, mais aussi d'image sociale de la chimie⁽²⁾. Avant d'approfondir l'approche qui contredisait cette posture par des arguments d'ordre sociologique, interrogeons-nous tout de même quelques instants sur sa pertinence épistémologique.

En premier lieu, est-il réellement possible de tracer une frontière stricte et étanche permettant de distinguer, d'un côté des pratiques « purement » scientifiques, et de l'autre des *applications* de la science ? Car quand elle utilise des instruments issus des plus hautes technologies ou les concepts issus d'autres disciplines, la recherche la plus fondamentale en chimie se nourrit directement des applications d'autres sciences, voire de la chimie elle-même. C'est ce qui conduit parfois même à considérer la science comme relevant partiellement de la *technologie appliquée*. Ainsi les nanotechnologies, rendues possibles par les développements de techniques ultrasophistiquées, sont devenues une mine inépuisable de sujets de recherche

fondamentale. De même, lorsqu'un chercheur en électrochimie tente, à l'aide de microélectrodes connectées à un voltampéromètre cyclique, d'explicitier la réactivité de molécules organométalliques, il utilise des techniques issues de diverses disciplines pour pratiquer une science à son tour fondamentale. Mieux, il lui arrive même de perfectionner ces techniques à la lumière de ses expérimentations ; c'est ainsi que sont nées les ultramicroélectrodes. Que dire enfin des nombreux laboratoires de RMN théorique, dont les recherches (fondamentales) sont directement liées à l'existence de cette technique, mais aussi à ses applications et à son perfectionnement ?

Car l'intrication entre la science et ses applications se situe également dans l'intention : combien de dossiers de financement ne sont-ils pas rédigés, combien de recherches ne sont-elles pas conduites, dans la perspective des applications qui pourraient en résulter ? Lorsque Pierre Potier recherchait la vinblastine dans la pervenche de Madagascar avant de synthétiser la Navelbine®, lorsqu'il découvrait le Taxotère® en cherchant à synthétiser le taxol à partir de l'if américain, n'était-ce pas pour fabriquer des anticancéreux ? Et ne pratiquait-il pas pourtant une science chimique des plus nobles ? De la même manière, les synthèses conduisant à la vitamine B12 réalisées par Woodward allaient resservir dans une multitude de synthèses ultérieures. Enfin, les chercheurs en

toxicologie travaillant à comprendre les effets des nouvelles substances de synthèse sur les animaux et les humains le font dans le cadre d'un objectif très précis et particulièrement appliqué ; en cela, ils n'en font pas moins de la science.

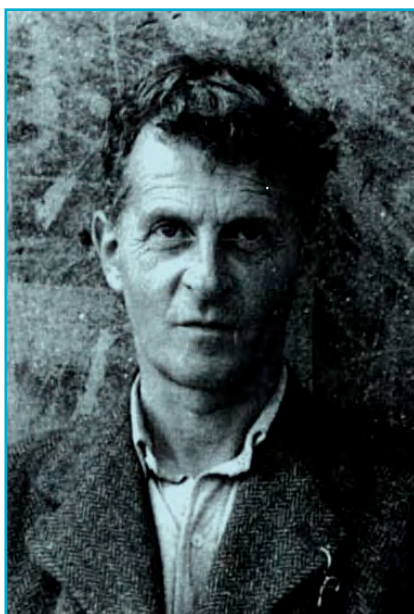
Les exemples pourraient être déclinés à l'infini. On peut certes comprendre l'envie de séparer la science de ses applications pour insister sur la spécificité de la découverte scientifique, de la démarche du chercheur, de son mode de production de la vérité ; pour éviter de voir la science ternie par des applications ignominieuses, ou encore les effets indésirables et imprévus de ses belles découvertes. Cette envie passe très certainement par le rejet de l'expression « science appliquée », qui établit un continuum (que d'aucuns considèrent mou et insatisfaisant) entre la noblesse de la pensée créatrice et l'avilissement du geste technique répété à l'infini. Mais elle risque également d'occulter les interdépendances majeures qui existent entre science et technologie, de donner de la production des connaissances l'image simpliste d'une ligne droite et descendante allant des recherches fondamentales aux applications. Une conception non seulement constamment contredite par les faits, comme nous l'avons montré plus haut, mais qui ne prépare pas non plus les esprits à la compréhension d'une science moderne, intégralement inscrite dans son tissu économique, technologique, environnemental, politique et social, et que certains sociologues des sciences ont par suite qualifiée de *postacadémique*⁽³⁾.

Revenons à présent comme convenu à une appréciation plus sociologique de la chimie. Le point de vue que nous entendons défendre ici, et qui sous-tend une grande partie de la réflexion développée dans le cadre de nos chroniques, est que la conception que les chimistes se font de leur propre discipline et de ses relations avec la société, l'environnement, la connaissance académique et la culture en général, détermine une grande partie de ces relations et, par suite, de l'image sociétale de la chimie.

À cet égard, une pierre angulaire de la perception de la chimie par le grand public semble tourner autour de l'idée de responsabilité. Responsabilité à l'égard du devenir des découvertes, de

leur impact sur le monde technologique, des valeurs humaines qu'elles bousculent en apparaissant trop tôt ou trop vite, de leurs effets secondaires, de leurs ratés... Car la société exige désormais du chimiste qu'il réponde des applications auxquelles ses recherches ont conduit. Alors qu'une solution serait précisément de nier que de telles responsabilités lui échoient, de s'en dédouaner en séparant par exemple la recherche de ses applications, cette demande sociale l'oblige à se préoccuper des applications de la chimie, quelles qu'elles soient, et à les considérer comme faisant partie intégrante de sa discipline. Mais alors, comment à la fois lui éviter d'endosser des responsabilités qu'il n'a pas et lui permettre d'être reconnu pour ses « bonnes » découvertes ? Et comment surtout lui permettre de préserver sa foi dans une discipline qu'il a choisie par passion, alors que tombent les coups au rythme des accidents et des mises en cause ?

Une solution réside peut-être dans la réponse à la question que nous posons en conclusion de notre dernière chronique : est-il toujours pertinent de parler de « la » chimie ? La question peut surprendre et il est peut-être nécessaire de la reformuler : en d'autres termes donc, existe-t-il une unité si grande de ce que nous mettons usuellement derrière les pratiques de tous les chimistes confondus, pour justifier qu'on ne pense toujours ces pratiques qu'en tant que domaine unique et indivisible ? Autrement dit encore, la conception faisant de la chimie un champ épistémique⁽⁴⁾ homogène, aux frontières bien définies, n'est-elle pas préjudiciable à sa redéfinition dans le contexte sociétal du XXI^e siècle, très différent des conditions dans lesquelles elle a connu son âge d'or, entre la Révolution industrielle et la Guerre froide ? On comprend certes l'envie de préserver cette conception, au moment où les « sciences chimiques » se cherchent une place dans les organigrammes des instituts de recherche et où certaines entreprises, de cosmétiques par exemple, renient leur appartenance à la chimie pour ne pas effrayer les consommateurs de leurs produits. Mais la nouvelle donne scientifique, économique et sociale, d'où émergent les difficultés de communication que l'on sait, nécessite probablement plus une révolution en forme de changement de paradigme qu'une résistance corporatiste telle que celle qui a animé notre communauté ces dernières années.



Ludwig Wittgenstein (1889-1951).

Le philosophe Ludwig Wittgenstein (1889-1951) explicite à sa façon la remise en question que nous proposons : « *Les philosophes ont la fâcheuse tendance à vouloir penser qu'il y a une essence derrière un concept. En réalité, explique-t-il, beaucoup sont des concepts d'« air de famille ». Considère, par exemple, les processus que nous nommons « jeux ». Je veux dire les jeux de pions, les jeux de cartes, les jeux de balles, les jeux de combat, etc. Qu'ont-ils tous de commun ? Ne dis pas « Il doit y avoir quelque chose de commun à tous, sans quoi ils ne s'appelleraient pas des jeux » mais regarde s'il y a quelque chose de commun à tous. Car si tu le fais, tu ne verras rien de commun à tous, mais tu verras des ressemblances, des parentés, et tu en verras toute une série (...). Je ne saurais mieux caractériser ces ressemblances que par l'expression d'« airs de famille » ; car c'est de cette façon-là que les différentes ressemblances existant entre les membres d'une même famille (taille, traits du visage, couleur des yeux, démarche, tempérament, etc.) se chevauchent et s'entrecroisent* »⁽⁵⁾. Ainsi, tous les domaines de ce que nous nommons « la chimie » ont évidemment quelque chose en commun : à commencer par le socle commun de connaissances

acquis lors de leurs années d'études par ceux qui se reconnaissent comme chimistes ; en continuant par le concept de molécule et par les transformations de la matière ou, plus précisément comme le propose Hervé This⁽⁶⁾, les « réarrangements atomiques ». Mais cela suffit-il à assurer une homogénéité et une unicité à des pratiques aussi diversifiées que celles de ce que nous appelons la chimie ? Ne devrions-nous pas commencer par y voir simplement des *airs de famille*, susceptibles de faciliter notre rapport à cette hydre à plusieurs têtes ?

Une hypothèse que nous étudierons dans notre prochaine chronique.

Richard-Emmanuel Eastes,
le 18 août 2009

Remerciements

L'auteur adresse ses plus sincères remerciements à Edouard Kleinpeter, Antoine Blanchard, Bastien Lelu et Francine Pellaud pour leur relecture attentive et leurs précieux conseils lors de la rédaction de cette chronique.

(1) Retrouvez l'intégralité des chroniques sur le blog *Parlez-vous chimie* ? : www.parlezvouschimie.org

(2) Cette posture est qualifiée d'*internaliste* par le sociologue Michel Callon (Callon M., *La science et ses réseaux*, Éditions La Découverte/Conseil de l'Europe/UNESCO, Paris, 1989, p. 66). La conception internaliste des sciences se caractérise par : « l'autonomie des connaissances ; le développement des concepts, théories et hypothèses indépendamment des influences extérieures ; la centration sur les contenus, le noyau dur de l'activité scientifique ; l'utilisation d'une méthode qualifiée de rationnelle ou d'expérimentale susceptible de résister aux contingences historiques et sociales ; la séparation tranchée entre le noyau dur et ses contextes. »

(3) Voir Nowotny H., Gibbons M., Scott P., *Repenser la science – Savoir et société à l'heure de l'incertitude*, Belin, Paris, 2003. D'autres chercheurs tels que Dominique Pestre vont plus loin en considérant qu'il en a toujours été ainsi, ce qui délégitime le qualificatif « postacadémique ». Voir par exemple : Pestre D., *Science, argent et politique*, Sciences en questions, Quae, Paris, 2003. Peut-être le phénomène est-il cependant devenu plus sensible ces dernières décennies et mériterait-il, par suite, d'être nommé explicitement.

(4) Un *champ épistémique* est une aire de la connaissance structurée par un savoir particulier, lequel se forme indissociablement par l'articulation d'un projet cognitif (des concepts, des hypothèses, des représentations structurées) et d'un ensemble de pratiques.

(5) Wittgenstein L., *Recherches philosophiques*, Gallimard, 2005.

(6) This H., *La Sagesse du Chimiste*, L'œil neuf, Paris, 2009.

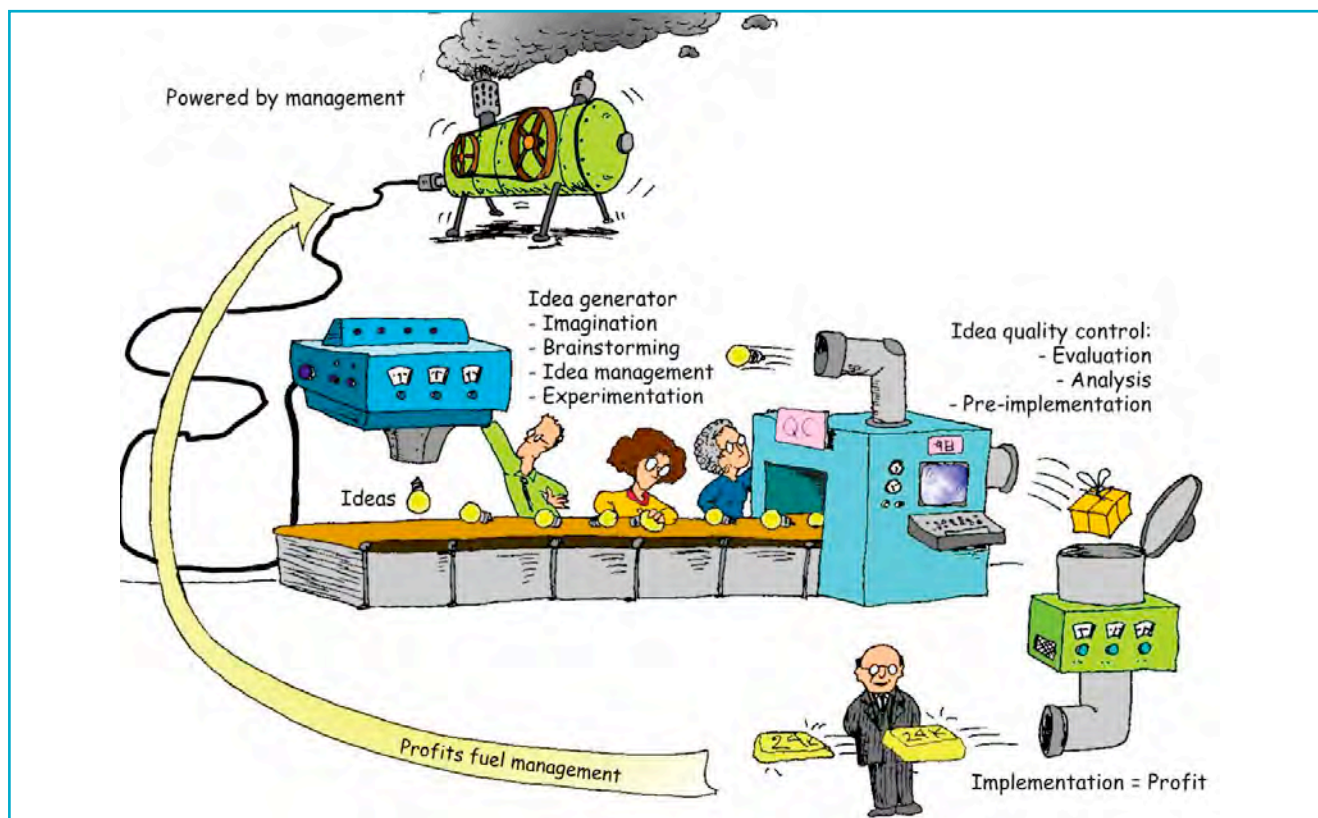


Photo : S. Querbes

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.

Polémiques

Invention, innovation, créativité ?



© Jeffrey Baumgartner (www.jpb.com/innovation/index.php).

Le dernier bilan de la Direction de la politique industrielle (DPI) du CNRS montre des résultats super encourageants. Plus de 12 % des chercheurs et ingénieurs du centre avaient déjà déposé une demande de brevet, ce qui représente en réalité près du quart des personnels des instituts susceptibles de mener des recherches avec applications industrielles (dur dur de déposer un brevet en histoire médiévale !). Le bilan des brevets exploités et des redevances largement supérieures au fonctionnement de la valorisation et à l'entretien du portefeuille de brevets (plus de 3 000) est lui aussi très positif. Au moment où la crise financière et industrielle fait prendre conscience d'un nouveau virage de la mondialisation, et quand les économistes nous disent que c'est en temps de crise qu'il faut investir massivement dans l'innovation, c'est plutôt une bonne nouvelle pour la recherche publique.

C'est en effet un thème bien français d'autoflagellation, courant dans les médias généralistes, presque aussi vendeur que les potins « people », que celui de notre retard à l'innovation et de l'image des chercheurs en baskets faisant la sieste dans des labos chauffés

et éclairés (sic). Cette vision caricaturale mérite un peu mieux et il importe plus de se pencher sur les concepts de l'innovation pour voir comment on peut faire.

Contrairement à certains discours publics, les pratiques industrielles et la réalité des processus de réalisation montrent que l'innovation est distincte de la recherche et de l'invention technologique. L'esprit cartésien français s'intéresse plus à l'invention qu'à l'innovation, cette dernière n'est réalisée pour l'entreprise et l'économie que si elle se traduit dans l'activité commerciale et opérationnelle. Dans une économie à la française (ou européenne), avec des coûts salariaux bien plus élevés que ceux des pays en émergence, l'innovation est l'ensemble des processus qui renouvellent la demande pour les biens et services et transforment le modèle économique. C'est donc un facteur clé pour permettre aux entreprises d'éviter la concurrence par les prix et les coûts. Dans ces conditions, la R & D ne peut plus, à elle seule, nourrir la compétitivité de l'économie en France et en Europe. Nous savons bien qu'il y a d'excellents chercheurs, des compétences et une R & D performante dans plusieurs pays émergents

(souvent formés par nous en Europe ou aux États-Unis). Il nous faudra donc en plus de la créativité en matière d'idées de nouveaux marchés, de design et de conception de nouveaux produits. L'esprit latin (ou français) face à l'esprit anglo-saxon (ou japonais) présente quelques différences à cet égard (tableau I p. 6).

Prenons comme exemple le tube cathodique, vieille invention qui consiste à visionner un signal par balayage d'un spot d'électrons sur un écran fluorescent. La créativité va consister à inventer sur la même technique la transmission d'images. Le concept crée la télévision et on fait ses gammes d'abord en noir et blanc sur des oscilloscopes, puis sur de petits meubles en bois, des écrans plus grands, carrés, puis ce sont les images en couleurs, les tubes à écrans plats en 16/9, les écrans plats à LCD puis super plats à LED... C'est comment nous faire changer de télé tous les trois ans avec des innovations incrémentales où la technologie a sa place, bien sûr, mais au service du design, de la publicité, de la mode...

Ne pas confondre innovation et invention : l'invention est unique, elle dépend

des capacités inventives d'un chercheur ou d'un groupe de recherche et des moyens dont ils disposent ; l'innovation est multiple, car elle est adoptée par des utilisateurs, des clients, des ouvriers... et un marché ! L'invention, si elle n'est pas intégrée à une offre, une demande, un modèle économique, ne donne lieu à aucune innovation. Les innovations protégées par des brevets inexploités en sont un exemple. Par contre en chimie, la découverte par les chimistes de Dupont des polymères tels que le néoprène et le nylon au milieu des années 1930 allait envahir les marchés de l'après-guerre grâce aux textiles, à l'automobile et aux multiples applications.

Il est donc temps de fusiller un certain nombre d'idées reçues par les penseurs évaluateurs (les idées, pas les penseurs) :

- L'innovation ne relève pas forcément d'une technologie nouvelle. L'innovation non technologique constitue une part importante des entreprises. L'hyper-marché, le Club Med, le vélib' sont des innovations françaises qui relèvent de nouvelles conceptions des services.

- Le niveau d'innovation d'une entreprise ne se mesure pas forcément au nombre de brevets qu'elle détient : c'est un indicateur de l'activité de recherche à moduler avec la qualité des brevets (voir l'Europe et la Chine !), avec les brevets de protection, avec le type d'entreprise. Dans l'alimentaire, un nouveau yaourt ou une recette de crème ne peuvent être brevetés.

- L'opposition PME innovante et grand groupe amorphe est à regarder de plus près. Selon l'OCDE, plus du double des grandes entreprises comparées aux PME développent des innovations en interne (40 % contre 20 %). Les grandes entreprises ont des

ressources plus grandes et variées ; elles peuvent prendre des risques et amortir plus facilement les échecs ; elles s'appuient sur leurs marques et leur réseau commercial pour lancer un nouveau produit. À l'inverse il est vrai, les PME ont un meilleur partage de la connaissance, une grande flexibilité et une plus faible bureaucratie.

- L'innovation ne s'accompagne pas non plus forcément d'une hausse de prix. C'est surtout l'occasion d'offrir une plus forte valeur au client auquel on fait payer le prix (le filtre à particules en automobile par exemple). Mais on peut aussi assister à des innovations associées à des prix bas : les compagnies aériennes « low coast », les portables après quelques années.

Reste enfin un problème philosophique : innovation incrémentale ou innovation de rupture ?

Quel est le chercheur qui n'a pas rêvé de révolutionner le monde et d'avoir une idée qui en cascade va affecter tous les secteurs de l'économie et de la vie humaine ? Les ruptures fondamentales sont souvent imprévisibles et donc difficiles à programmer, la modestie des planificateurs dût-elle en souffrir. On n'invente pas tous les jours le moteur à explosion, la lampe à incandescence ou plus près de nous Internet. De nombreuses innovations ne sont pas aussi radicales mais peuvent avoir un impact considérable dans un secteur ; la photo numérique et la disparition de l'argentique, la téléphonie mobile et la disparition programmée du fixe en sont des exemples. À l'échelle d'une entreprise, un nouvel alliage, une formulation innovante, un procédé plus économe, sans révolutionner le secteur, peuvent procurer un avantage économique et commercial à court et moyen termes. Il est tentant

pour les politiques publiques et européennes de se focaliser sur les grands défis et sur l'innovation technologique ou l'innovation de rupture. Ce faisant, elles se privent des multiples avancées positives et des effets multiplicateurs de l'innovation incrémentale.

C'est donc en réalité le cumul d'innovations qui détermine le succès. Pour que quelques innovations réussissent, il est indispensable d'en initier un grand nombre car le succès de quelques best-sellers ou de blockbusters finance les nombreux échecs. C'est ce que n'ont pas encore compris certains présidents d'université et malheureusement quelques grands conseillers. Dans une guerre picrocholine bien française, ils veulent gérer la valorisation et la propriété intellectuelle au niveau local, alors qu'avec un réseau international, ses chargés d'affaires ou négociateurs de la DPI, sa filiale FIST⁽¹⁾ et son portefeuille de brevets, le CNRS paraît bien mieux armé. D'un côté, sur plusieurs milliers de brevets, on peut se permettre statistiquement d'avoir quelques dizaines de succès et amortir les dépenses ; de l'autre côté, quels espoirs improbables et quelles dépenses induites avec un portefeuille de quelques dizaines au mieux ! Quelle image et quelle perte d'énergie devant les enjeux sociétaux urgents qui attendent la nation en cette période.

Ce qui peut paraître plus important, c'est que l'on multiplie les contacts, que l'on approfondisse au cours des partenariats les discussions entre chercheurs, commerciaux, producteurs et clients, pour ne plus s'arrêter à l'invention ou au brevet mais aller vers l'innovation par la créativité, le design, la demande, l'inattendu, et que vivent les vendredis de « sérendipité »⁽²⁾.

Jean-Claude Bernier,
le 13 juillet 2009



Jean-Claude Bernier

est vice-président de la Société Chimique de France.

(1) FIST SA : France Innovation Scientifique et Transfert SA (www.fist.fr).

(2) van Andel P., Bourcier D., *De la sérendipité dans la science, la technique, l'art et le droit. Leçons de l'inattendu*, l'Act Mem, 2009.

Perception à la française	Perception à l'anglo-saxonne
Innovation = invention technologique	Innovation créatrice et de nouveaux usages
Priorité aux secteurs de haute technologie	Secteurs des industries créatives (multimédias, cinéma, musique, architecture, design, pub...)
Acteur essentiel : la recherche publique et privée	Facteur essentiel : la créativité
Credo en la création d'entreprises et aux grands groupes	Appui sur les petites et moyennes entreprises

Tableau I.

La Société des Chimistes Allemands fête ses soixante ans

Igor Tkatchenko

Plus jeune que la République fédérale d'Allemagne, officialisée le 23 mai 1949, mais plus ancienne que la République populaire de Chine, créée le 1^{er} octobre 1949, la Société des Chimistes Allemands, autrement dit la GDCh (« Gesellschaft Deutscher Chemiker e.V. ») a été fondée le 20 septembre 1949. Là s'arrêtent les comparaisons puisque la GDCh est une « association déclarée » d'utilité publique (« eingetragener Verein », l'équivalent de nos associations Loi 1901). Toutefois son histoire ne commence pas là et en fait en réalité la troisième plus ancienne société savante en chimie après l'anglaise (1841) et la française (1857), mais talonnée de près par la russe (1868).



C'est à l'initiative d'Adolf von Baeyer que fut fondée en 1867 la Société Chimique Allemande (« Deutschen Chemischen Gesellschaft zu Berlin ») dont le premier président, August Wilhelm von Hofmann, fut... président de la Chemical Society (eh oui !) de 1861 à

1863. Onze ans après, la DChG commença la publication du *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*. Il est intéressant de noter que le *Bulletin* comme le *Berichte* évoluent en parallèle avec les *Annales de Chimie* et les *Liebigs Annalen der Chemie*, publications indépendantes mais bien plus anciennes.

Une analogie peut également être évoquée pour les chimistes travaillant dans l'industrie, mais s'arrête là du fait d'évolutions très différentes : en 1877, est fondée la « Verein Analytischer Chemiker » alors qu'il faudra attendre près d'un demi-siècle pour voir apparaître la Société de Chimie Industrielle. L'évolution rapide des besoins de la chimie industrielle amena rapidement (1887) la transformation de cette association en « Deutsche Gesellschaft für Angewandte Chemie » dont le journal s'intitule *Angewandte Chemie*. Il faut noter – compétition ou pas – que la GCh se transforme en 1896 en « Verein Deutscher Chemiker » (VDCh) qui, en 1900, crée un département Emploi et ouvre une section régionale à New York. Le dynamisme de l'industrie chimique allemande explique qu'en 1912 la VDCh devienne la plus importante société chimique du monde.

Plus orientée vers le milieu académique, la DChG n'en continue pas moins son essor : elle s'installe à Berlin dans la « Hofmann Haus » et institue différents prix et médailles. La première d'entre elle (1903), la médaille commémorative August Wilhelm von Hofmann, honora Henri Moissan. Elle fut suivie des médailles commémoratives Justus von Liebig, Adolf von Baeyer et de la médaille Emil Fischer. En 1918, la DChG fêtera avec un léger décalage son cinquantième anniversaire et le centième anniversaire de la naissance d'August Wilhelm von Hofmann.

Les liens sont forts entre les associations professionnelles de la Chimie : VDCh, DChG (qui se partagent la « Hofmann Haus ») et la « Verein zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands » (pour faire simple, l'équivalent de l'Union des Industries Chimiques) les consolident

en 1921 avec la création de la maison d'édition Verlag Chemie, maintenant Wiley-VCH.

Après les années brunes et les années sombres, une nouvelle société est fondée en 1946 dans le secteur britannique : la « Gesellschaft Deutscher Chemiker im britischen Sektor » voit le jour à Göttingen le 20 septembre. Elle est présidée par Karl Ziegler, le nouveau directeur du Max-Planck Institut für Kohlenforschung (Mülheim/Ruhr est dans le secteur britannique...). Parallèlement, la VDCh qui s'était repliée en Hesse, donne naissance à la « Gesellschaft Deutscher Chemiker in Hesse » le 22 janvier 1947.

L'actuelle GDCh résulte de la fusion de ces deux sociétés et naît officiellement à Francfort/Main le 20 septembre 1949. Son premier président fut Karl Ziegler (1949-1951). Il faudra attendre 1953 pour voir la création d'une « Chemische Gesellschaft » en République démocratique d'Allemagne... et 23 ans de plus pour assister à sa dissolution et au renforcement de la GDCh.

Les années 1950 et 60 vont voir le développement de la GDCh qui devient la première société chimique d'Europe continentale : 10 000 membres en 1958, 15 000 en 1966, un an avant la célébration du centenaire de la DChG et 27 000 actuellement. À ce propos, avez-vous remarqué les permutations réalisables avec quatre lettres ?

Installée depuis 1962 dans les murs de la Carl-Bosch Haus (ce nom ne vous rappelle-t-il pas un procédé qui a révolutionné la chimie ?), la GDCh enchaîne les faits marquants : création de la version anglaise d'*Angewandte Chemie* (1962), contribution à la naissance de la Federation of the European Chemical Societies (FECS, prédécesseur de l'EuChemS) dont le premier secrétaire général est W. Fritsche, ancien secrétaire général de la GDCh (1976), organisation du 29^e congrès de l'IUPAC (1983), action déterminante dans la fusion des journaux des sociétés chimiques européennes (1998) qui vont donner naissance à ce qu'est aujourd'hui la ChemPubSoc Europe, propriétaire de huit titres édités par Wiley-VCH dont la réputation n'est plus à faire, et à *Analytical and Bioanalytical Chemistry* édité par Springer.

En 1999, la GDCh fête ses cinquante ans et organise à Berlin le 37^e Congrès de l'IUPAC. À cette occasion, Philippe Desmarescaux, alors président de la Société Française de Chimie, remet à la GDCh la Médaille Lavoisier, la plus haute distinction de notre société. Elle ne peut pas donner plus, mais souhaite bon anniversaire à la GDCh et surtout de nouvelles actions et de beaux succès au bénéfice de la chimie européenne : « herzlichen Glückwünsch ! »



Igor Tkatchenko

est directeur de recherche émérite au CNRS*.

* CNRS-Université de Bourgogne/ICM/SymCat,
9 avenue Alain Savary, 21078 Dijon Cedex.
Courriel : tkatchen@u-bourgogne.fr

De la recherche fondamentale aux applications de la science ?

Interview du professeur Marja Makarow, directeur général de l'European Science Foundation

par Christian Remenyi, *Nachrichten aus der Chemie* (GDCh),
et Gilbert Schorsch, *L'Actualité Chimique* (SCF)

Competition between ESF and ERC?

*"There used to be, but not anymore...
In the future there may be again"*

What is the role of the European Science Foundation (ESF) and what is the main difference between ESF and the instruments the European Union employs for research, such as the Directorate-General for Research?

Marja Makarow: ESF is an autonomous organization, independent of political decision-making. This makes it very different, in an important way, from the European Commission, which of course has political input. ESF is not a funding organization. We are owned by 80 member organisations in 30 countries – for instance, the public funding agencies for fundamental research in these 30 countries, or public research organizations. Indeed these organizations that own ESF – its members – govern, that is, manage, about 85-90% of the public research funds used each year in Europe, which is about 30 billion euros. They use most of it in their countries. The member organizations created ESF to pilot European collaborative efforts in research.

Do you have your own financial resources?

We do not have a pot from which we hand out money. The money is managed by these organizations in the respective

countries. The general budget that our member organizations pay to ESF is about 12 million euros a year for the staff here in Strasbourg. We have about 100 persons here, about 50 of whom are paid by the general budget and another 50 working on other contracts.

Is this only an operational budget or can you use it for other purposes?

We also give out some money for research networking, but it's the organizations in the countries themselves that pay for the research that is carried out in those countries. For instance we have a European research programs scheme called the EUROCORES. This is one very important difference from the European Commission: we work on a bottom-up basis. The researchers directly propose themes for research programs to us. Then they are evaluated by experts and the best are chosen. After that we get the member organisations to fund the research itself, but they do this only in their own countries.

What is the research budget your member organizations make available for research in Europe?

The entire public budget in Europe is about 30 billion euros per year, and out of that 0.4% is spent on EUROCORES. There are about 27 programs on different themes running at

Une interview du professeur Marja Makarow : pourquoi ?

Professeur de biochimie et de microbiologie appliquée à l'Université d'Helsinki depuis 1983, nommée vice-recteur de cette même université dès 2003, Marja Makarow dirige depuis janvier 2008 – et pour une durée de cinq ans – la Fondation européenne des sciences (ESF : European Science Foundation).

Un Conseil européen de la recherche (ERC : European Research Council) – certes indépendant de la Commission européenne – vient d'être mis en place à Bruxelles en 2007. Quels sont les rôles respectifs de ces deux entités ? N'y a-t-il pas double emploi ?

L'Agence européenne des produits chimiques (ECHA : European Chemicals Agency), le bras armé de REACH, vient aussi de s'installer récemment à Helsinki. Que pense la biologiste de l'initiative REACH et de l'avenir de l'industrie chimique européenne ?

Dans l'Union européenne enfin, la Finlande est le pays qui consent l'effort de R & D – public et privé confondus – le plus important (plus de 4 % du PIB), avec des résultats qui lui permettent d'être régulièrement citée comme référence en matière d'innovation. Le pays ne dispose pourtant pas, comme les grands pays européens, d'administrations en charge de la recherche fondamentale. Comment expliquer ce paradoxe ?

Il était tentant de proposer à cette femme de convictions, à la tête d'une Fondation plutôt discrète, ces questions d'actualité. Elle a

accepté de rencontrer simultanément *Nachrichten aus der Chemie* et *L'Actualité Chimique*. Occasion d'évoquer le rôle de l'ESF, le problème des applications et de la communication de la recherche fondamentale.



the moment, with about 1000 researchers. About 66 funding organizations are paying for the research – this 115 million that is available just now. But the money does not cross borders.

So each organization pays for...

... its own researchers.

Who can apply for such a EUROCORE scheme?

Any researcher. It's completely on a bottom-up basis. Even the themes are proposed by the researchers, as I said. And then, of course, researchers also apply in teams to be part of these research programs, too.

So applicants come with a concrete idea.

Exactly. And then we have a very rigorous quality control procedure where the importance of the themes is evaluated. When a theme is accepted, the researchers get started and submit a joint research agenda, which we evaluate in a peer review system.

Isn't there some competition between ESF and the newly formed European Research Council (ERC)?

There used to be, but not anymore. In the future, there may be competition again. I say this for the following reason: there was a program for excellent young principle investigators (EURYI) that ended in late 2007. In this program, our member organisations put money into a common pot to fund outstanding young principal researchers. From 2004 to 2007, ESF managed this program, which was funded by a number of European funding and performing organisations (EUROHORCS). The EURYI concept was modelled by the ERC Starting Grant Scheme.

ERC just took over...?

Yes, they took over our concept and expanded the volume. ERC multiplied it by 10. We stopped our project then. But we must not regret this. You could say we piloted it. Today there is no competition at all, because the ERC funds principal researchers. We don't fund individuals anymore: we fund research programs. But since the ERC is still evolving, in future they may want to start also research programs. Then we may end up in a competitive situation after all.

Are there also synergetic effects between ESF and the European Research Area (ERA)?

Absolutely. The synergetic activities are at the strategic and political level. You probably know that the Commissioner for research has an independent advisory committee called the European Research Advisory Board (ERAB), of which I happen to be a member. This means that even though people were nominated *ad personam* and not as representatives of their home institutions, ESF viewpoints are still discussed and are part of commission level strategic work. This board defines long-term strategy for European research for the future – up to the year 2030! So ESF is represented in many important strategic bodies that are trying to shape European science policy at the Commission level. I also think it is important that ESF has a clear and open dialogue with the European Commission.

Do you stay in touch with the recently formed European Research Council (ERC)?

ESF has no direct contact with ERC just now, but we very much hope to have a good working relationship with ERC

La Fondation européenne des sciences

Créée en 1974, avec son siège à Strasbourg, l'« European Science Foundation » (ESF)⁽¹⁾ est chargée de coordonner la recherche fondamentale européenne dans trois domaines essentiels des sciences dures : Physique et sciences de l'ingénieur, Sciences médicales, et Sciences de la vie, de la Terre et de l'environnement. Les organismes français suivants sont actuellement membres de l'ESF : ANR, CNRS, CEA/Direction des sciences de la matière, IFREMER, INRA, Inserm, Institut de recherche pour le développement (IRD), représentés individuellement. L'Allemagne n'y est représentée que par quatre organismes : la Max Plank Gesellschaft et la Helmholtz Gemeinschaft des centres de recherche allemands d'un côté, la Deutsche Forschungsgemeinschaft et l'Union des Académies allemandes des sciences de l'autre.

La Fondation s'est fixé trois objectifs avec les instruments correspondants :

- des « Forward Looks », des « Exploratory Workshops » et des Comités d'experts – sur la physique nucléaire ou les problèmes marins par exemple – pour la stratégie de recherche ;
- des « Research Conferences », les « EUROCORE Programmes » et des « Research Networks » pour les synergies de recherche ;
- les « ERA-Net » et les actions COST – dont l'action « Chemistry, molecular sciences and technologies » concerne directement les chimistes – pour le management direct de la science.

Si ces actions directes sont restées limitées à 52 millions d'euros en 2008, les administrations qui constituent l'ESF dépensent environ 30 milliards d'euros par an pour la recherche fondamentale. Ces sommes sont à comparer aux 52,3 milliards d'euros du 7^e PCRD pour la période 2007-2013, soit 7,3 milliards d'euros par an⁽²⁾.

(1) www.esf.org

(2) Schorsch G., Mise sur orbite de « l'Europe de la connaissance ». « To-day is the future » (Bruxelles, 7 mars 2007), *L'Act. Chim.*, 2007, 310, p. 12.

in the future. ESF provides peer review services to communities: this is something we could propose to ERC – to work together to provide names of experts and reviewers...

Do you get financial support from the European Commission?

We now have contracts with the European Union and the Commission for specific scientific operations, with ESF as the coordinating body. So there are several ERA networks where we are coordinator; and of course then we get compensation for expenses for that contract. We have another important collaborative contract with the Commission and that is COST: a European cooperation in the field of scientific and technical research. We serve as implementing agency for COST and provide technical services. We also provide COST with a legal status, so their finances are handled here in Strasbourg, and we set human resources policy. But COST gets its money from the Commission: 210 million euros from the 7th Framework Program.

Science and applications of science?

“Taxpayer's money must feedback”

Scientific programs must have at least some benefits for ordinary citizens, the environment, health and so on. How do you ensure this connection?

Traditionally ESF has concentrated very much on fundamental research. COST has an additional mission: utility for society. I see it as a moral obligation of research and

researchers to understand that taxpayers' money must feed back into society in the form of societal and cultural and economic development. We don't have programs that address this question directly and we have to think about how to organize this. I think we all understand that fundamental – free research is the platform for ground-breaking innovations. But we must also understand time constraints – the amount of time different scientific disciplines take to realize their usefulness. We have to pay attention to this...

Doesn't the Millenium Prize⁽¹⁾ intend to recognise specially technological developments, like the Web, the LED (light emission diodes) by Nakamura or the drug release concept by Langer this year?

As chairwoman of the Millenium Technology Prize jury last year, I have had a fantastic opportunity to witness the development of fundamental research findings into ground breaking innovations. Last year we got it crystal clear that the ground breaking innovations were single person ideas. They were not conceived in programs. Nobody asked for them. It was not a pull but a push. But they were so exceptional people that they realized that there is utility and they drove both lines in parallel. None of them had shifted completely to application. They never left the fundamental research.

What do you think about REACH and the future of the chemical industry?

Well, REACH is concerned first with safety of chemicals. The business of checking chemicals is a huge, but absolutely necessary task. When the discussion began about where the European Chemical Agency (ECHA) should be located in Europe, Finland was one candidate. We made a big effort to bring ECHA not only to Helsinki but to the campus of the university. But we were told that this is not relevant, because ECHA was only an office, so it didn't need to be in the intellectual environment of chemical research. Maybe we didn't really understand, but we thought it would have profited from this living environment. Anyway, the decision was made to place it in the middle of Helsinki.

REACH is also important for dealing with problems arising from the world of nanotechnology. Chemical components may change their properties at the nanoscale. There is a great opportunity here. This information, which is now gathered by REACH somewhat bureaucratically, should actually sparkle with new research questions. And it would if there were some interaction between research and this body of information. Specifically, what comes now is the chemical science domain. Material science now touches chemistry very closely, doesn't it? I'm not a chemist, I'm a biologist. But my understanding is that chemistry as a subject somehow sounds old fashioned to young people, and many, many chemical departments have difficulty in Europe attracting students nowadays.

Not only chemistry. It's the same in other scientific disciplines.

Chemistry should reinvent itself as far as designation of study subjects and communication are concerned. But we are touching on these new areas! Material science has a fantastic potential for innovation when we are touching on nanotechnology, which is something entirely new, isn't it? This should then inspire young people, and I think this is one of the ambitions of the field of chemistry.



Gilbert Schorsch, Marja Makarow et Christian Remenyi (de gauche à droite).

Communication of science?

"Things have gone wrong because communication was not in place"

You cannot explain to youngsters and the general public what science is because they do not have the scientific background to understand you. But they live with examples and applications of science in their everyday lives: that is where you can reach them with explanations. Industrialists could be good mediators. What should be done to narrow this communication/information gap?

An open university is the answer, I think. I'm not talking about "life-long learning", but a university that would open itself to society, that would listen to the needs of industry. To try to understand and then to react to needs: this is the key. Universities could make strategic alliances with industry and with other partners in society to promote this kind of interaction and get to understand each other better. The faculty department structure is very restrictive. It is very rigid and does not really allow for this kind of partnership. So the universities themselves should create this kind of horizontal partnership with industry and society at large so they can act more quickly and be more alert to the needs of society.

Do you think that scientists would be interested?

For instance, I had a very nice experience in Helsinki with Nokia. The previous research director of Nokia was Yrjö Neuvo, who is now on the European Institute of Innovation and Technology board. We came up with the idea of putting Nokia researchers together with our fundamental mathematicians. They had a workshop and a miracle happened. The fundamental mathematicians, who had never thought about utility before, came to understand that the ambitions of industry are very high. So now they have a flourishing interaction. This is why we need a common language and a common understanding. And it is also important to have mobility between industry and academic researchers in both directions.

You have it in the States

... yes, but not in Europe. And one of the first things is to understand and acknowledge each other's merits.

What does ESF recommend for a good communication of science between scientists and the general public?

I think it is not enough to just talk on and about this community of research, societal needs, major challenges, research being able to meet the major challenges at least – the usefulness to society. What we need are mediators. Society is a partner here! And we need the professionals – that is, the media – to communicate between scientists and the civil society. We need them to enlighten the civil society about what is relevant to the advancement of science and then to bring the feedback from the society back to the researchers. And then there is the factor of legislation there in the background. There are so many points in science where things have gone wrong because communication was not in place. Take the debate on genetically modified organisms in Europe for instance. And so my personal opinion is that the media are there as our partners. Essential partners. We have to have this flow of information and a diversity of opinions, too, and use new communication technologies and the web. In fact, the people within our

society are more and more knowledgeable today, and this is a great plus for us.

We thank you for helping us to better understand the important role of your Foundation and for your openmindedness for a direct and constant dialogue between science and industry. Isn't this the Finnish model for innovation?

Of course it is...

We thank you also for your idea to involve the press better and deeper in the dialogue of science with the public opinion. We need to address it more with metaphors than with scientific explanations.

Exactly...

(1) Le prix Millenium a été créé par la Finlande en 2004, pendant technologique du prix Nobel scientifique.



20 et 21 OCTOBRE 2009
Maison de la Chimie • Paris 7^e

2^e RENCONTRES NATIONALES
DE LA RECHERCHE
SUR LES SITES
& SOLS POLLUÉS

Pollutions locales et diffuses

Pour obtenir le programme détaillé
 Evelyne Perréon-Delamette - ADEME
 Tél. : 02 41 20 42 30 - Fax : 02 41 25 78 53
evelyne.perreon@ademe.fr



Le recyclage des actinides présents dans les combustibles nucléaires usés

Une contribution significative pour un nucléaire de 4^e génération durable

Christophe Poinssot et Dominique Warin

Résumé La renaissance de l'énergie nucléaire dans un contexte de développement durable nécessite d'optimiser les cycles nucléaires actuels et de recycler l'ensemble des matières valorisables encore présentes dans les combustibles nucléaires après leur première utilisation en réacteur. C'est le cas de l'ensemble des actinides : l'uranium et le plutonium en premier lieu, mais également des actinides mineurs qui contribuent largement à la toxicité des déchets nucléaires ultimes qui devront être stockés en milieu géologique. La R & D développe ainsi de nouveaux procédés chimiques basés sur l'extraction liquide/liquide à l'aide de molécules organiques possédant des affinités spécifiques pour les actinides. Cet article dresse un état des lieux des résultats récents et des développements en cours dans le cadre notamment de la loi française du 28 juin 2006 sur la gestion des matières et des déchets nucléaires.

Mots-clés **Énergie, nucléaire, actinides, séparation, génie chimique, extraction liquide/liquide, déchets nucléaires.**

Abstract **Recycling the spent nuclear fuel actinides: a major contribution to the sustainability of the 4th generation nuclear energy systems**

In line with the emerging objective of sustainable development, renaissance of nuclear energy requires optimizing current nuclear fuel cycles to recycle all the potentially energetic elements which are still present within the spent nuclear fuel after their first use in reactor. That concerns basically the actinides, first of all uranium and plutonium, but also the minor actinides, which represent the most significant part of the long term radiotoxicity of the nuclear waste to be disposed off deep underground. Current R&D aims to develop chemical processes based on liquid/liquid extraction using organic molecules presenting specific affinity for actinides. This paper aims to give an overview of the recent French results and the current developments which are performed within the framework of the French Waste Management Act from 28th June 2006.

Keywords **Energy, nuclear, actinides, separation, chemical engineering, liquid/liquid extraction, waste management.**

L' énergie nucléaire connaît dans de nombreux pays un renouveau certain depuis quelques années du fait de ses avantages avérés dans un contexte énergétique international dominé par la lutte contre le réchauffement climatique et les tensions sur les marchés pétroliers : le nucléaire permet en effet de produire de l'électricité pratiquement sans émettre de CO₂ et avec une très faible dépendance aux tensions géopolitiques. Les ressources en uranium sont en effet largement réparties à la surface du globe et son coût ne contribue qu'à 5 % du coût final de l'électricité.

Dans ce contexte de renaissance du nucléaire et de développement probable à moyen terme du parc de réacteurs existant, c'est un enjeu primordial que de développer des nouveaux cycles industriels qui répondent encore plus largement aux enjeux du développement durable, notamment en limitant la quantité et la nocivité des déchets nucléaires ultimes et en recyclant autant que faire se peut toutes les matières potentiellement valorisables [1]. C'est tout l'enjeu de la R & D sur le recyclage des combustibles nucléaires sur laquelle la communauté scientifique française est fortement investie.

Après quatre années en réacteur au cours desquelles ils produisent par leur fission de la chaleur génératrice

d'électricité, les combustibles nucléaires composés initialement de pastilles d'oxydes d'uranium (combustibles UOX) ou d'uranium et plutonium (combustibles MOX) présentent une composition chimique radicalement modifiée par les réactions nucléaires : près de 4 % de l'uranium initial a en effet fissionné, donnant naissance à des composés de masse atomique intermédiaire (les produits de fission, PF), alors que près de 1,1 % de composés de masse atomique supérieure, plutonium et actinides mineurs (AM : neptunium, américium, curium) ont été formés par capture de neutrons à partir d'uranium. Or, il s'avère que plutonium et actinides mineurs contribuent à l'essentiel de la toxicité radiologique des combustibles nucléaires usés, sur des durées allant jusqu'à des millions d'années comme le montre la *figure 1* [2].

D'autre part, le combustible nucléaire « usé » contient encore 95 % d'uranium réutilisable. Dans un contexte de nucléaire durable, il convient donc de diminuer le volume, la nocivité et la toxicité des déchets ultimes, ce qui suppose d'être capable de séparer ces actinides et de les recycler pour produire à nouveau de l'électricité. Cet article présente un état des lieux du recyclage et des recherches menées actuellement en France dans ce domaine.

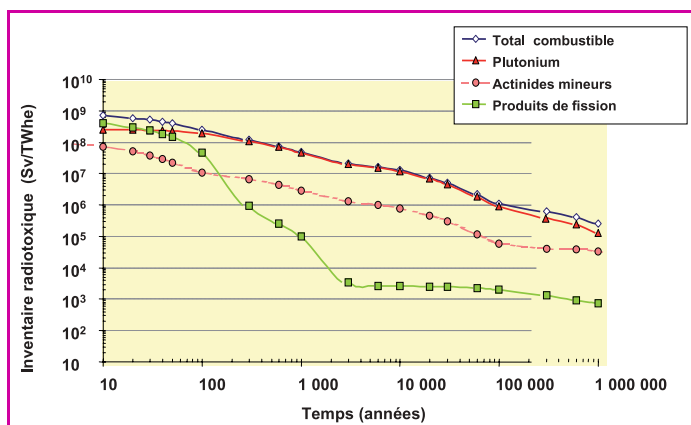


Figure 1 - Évolution relative de la radiotoxicité d'un combustible nucléaire utilisé sur un million d'années et contribution des différentes familles d'éléments (en sievert par térawattheure électrique). On voit clairement que le plutonium et les actinides mineurs contribuent à plus de 99,9 % de la radiotoxicité durant plusieurs centaines de milliers d'années.

Le recyclage de l'uranium et du plutonium

Le procédé PUREX

Le recyclage de l'uranium et du plutonium est réalisé industriellement depuis plusieurs décennies dans les usines de retraitement existantes, notamment à La Hague (AREVA, France), Sellafield (BNFL, Royaume-Uni) et Rokkasho-Mura (JNFL, Japon). Ces usines mettent en œuvre le procédé hydrométallurgique PUREX (« Plutonium and Uranium Refining by Extraction ») permettant de récupérer quantitativement l'uranium et le plutonium qui sont ensuite réutilisés dans de nouveaux combustibles nucléaires, respectivement les combustibles contenant de l'uranium de retraitement enrichi (URT) et les combustibles d'oxyde mixte (U,Pu) O_2 (MOX).

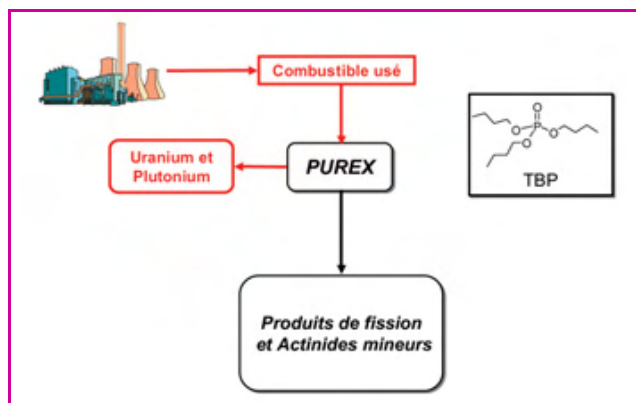


Figure 2 - Procédé PUREX permettant de récupérer sélectivement plus de 99,8 % de l'uranium et du plutonium présents dans les combustibles nucléaires usés. Il est mis en œuvre dans les usines actuelles de retraitement.

C'est un procédé d'extraction liquide/liquide basé sur l'extraction sélective de l'uranium et du plutonium par le composé organique phosphate de tributyl (TBP) dilué dans un solvant organique (coupe pétrolière légère). Le procédé consiste tout d'abord à mettre en solution dans de l'acide nitrique concentré, l'ensemble des éléments qui constituent le combustible usé, puis à extraire sélectivement l'uranium et le plutonium de cette solution en mettant à profit l'affinité

sélective du TBP envers ces éléments [3]. Ce dernier possède en effet la faculté d'extraire l'uranium et le plutonium respectivement hexavalent et tétravalent, mais sans extraire pour l'essentiel les AM et PF trivalents. D'autre part, l'extraction est réversible dans la mesure où il suffit de modifier certaines conditions chimiques pour désextraire sélectivement l'uranium ou le plutonium : diminution de la teneur en nitrates du milieu aqueux dans le cas de l'uranium, réduction à l'état d'oxydation + III pour le plutonium. De ce fait, le procédé PUREX met donc en œuvre des cycles successifs d'extraction et de dés extraction de l'uranium et du plutonium pour aboutir à la récupération quantitative et à la purification de ces éléments comme le montre la figure 3.

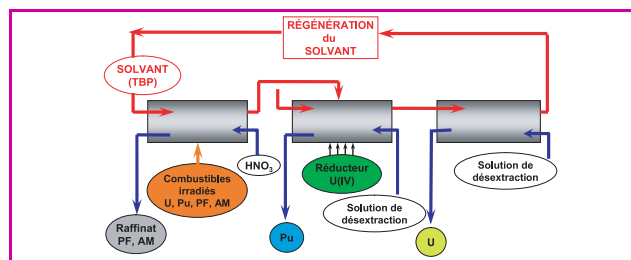


Figure 3 - Schéma de principe du procédé PUREX.

La solution de dissolution des combustibles irradiés est introduite dans un premier cycle d'extraction-lavage qui permet d'extraire sélectivement l'uranium et le plutonium dans la phase organique TBP et de concentrer les produits de fission (PF) et les actinides mineurs (AM) dans le raffinat. Le plutonium est ensuite dés extrait de la phase organique en le réduisant grâce à l'ajout d'uranium (IV) au cours d'un cycle d'extraction-lavage. Enfin, le dernier cycle permet de dés extraire l'uranium de la phase organique qui est alors recyclée.

La mise en œuvre de ces procédés est réalisée dans des extracteurs continus à contre-courant de type mélangeur-décanteur ou colonne pulsée.

L'uranium et le plutonium sont récupérés à plus de 99,8 % et ne présentent *in fine* qu'une contamination résiduelle très faible (facteurs d'épuration de l'ordre de 10^7) en vue de leur recyclage. Les actinides mineurs et les produits de fission, qui constituent le déchet ultime actuel, peuvent alors être conditionnés dans des matrices vitreuses qui ont la particularité de se dégrader très lentement (la stabilité d'un colis de verre est estimée à plus de 300 000 ans dans les conditions d'un stockage géologique). Ce procédé est aujourd'hui parfaitement maîtrisé, comme l'atteste le retraitement de plus de 23 000 t de combustibles réalisé depuis 1976 dans les ateliers de La Hague.

Vers la cogestion uranium et plutonium : le procédé COEX™

Le développement à venir du nucléaire dans de nouveaux pays amène à renforcer encore plus les procédés actuels contre les risques de prolifération, c'est-à-dire d'utilisation à

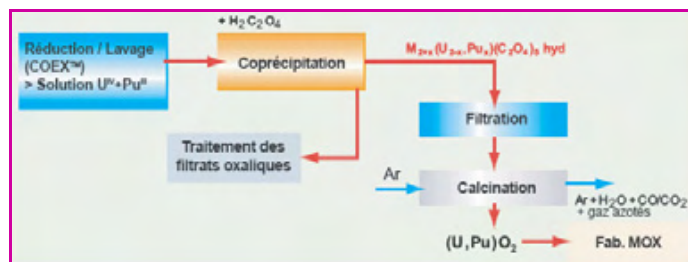


Figure 4 - Diagramme de procédé de la co-conversion oxalique de l'uranium et du plutonium en oxyde.

des fins non civiles des matières séparées, notamment le plutonium. C'est ainsi qu'a été développée par les équipes CEA et AREVA une évolution du procédé PUREX appelée COEXTM qui permet de gérer tout au long de l'usine conjointement uranium et plutonium, sans générer de plutonium séparé pur [4]. Le flux sortant (U,Pu) peut alors être directement converti en oxyde mixte (U,Pu)O₂ de façon similaire à la conversion oxalique utilisée depuis plus de cinquante ans pour convertir le Pu(IV) en PuO₂. Ce procédé permet ainsi d'obtenir un oxyde mixte (U,Pu)O₂ homogène à l'échelle cristalline, en déployant une technologie de génie chimique identique à celle d'aujourd'hui (précipitation d'oxalate en réacteur vortex suivie d'une calcination) [5].

Ce procédé évolutionnaire permettra ainsi d'améliorer la résistance à la prolifération des procédés de recyclage, tout en produisant des combustibles de microstructure homogène aux propriétés améliorées.

Le recyclage des actinides mineurs

Au-delà du recyclage déjà en cours de l'uranium et du plutonium, réduire la nocivité et le volume des déchets nécessite de pouvoir recycler aussi les actinides mineurs (cf. figure 1). C'est un domaine dans lequel la France a largement investi depuis plus de vingt ans dans le cadre des lois successives sur la gestion des déchets radioactifs et matières nucléaires. L'un des axes de la loi du 30 décembre 1991 consistait à étudier la faisabilité de la séparation poussée des éléments les plus radiotoxiques en vue de leur transmutation ; dans la continuité, la loi du 28 juin 2006⁽¹⁾ prévoit un nouveau rendez-vous majeur en 2012 pour évaluer la faisabilité industrielle d'une filière recyclant les actinides mineurs.

Dans ce domaine, la R & D française s'est essentiellement concentrée sur les procédés hydro-métallurgiques susceptibles d'être associés au procédé PUREX actuel en vue de recycler les actinides mineurs [6]. Différentes options peuvent être considérées :

- la séparation groupée de l'ensemble des actinides mineurs (« Grouped Actinides Extraction » : GANEX) en vue de leur recyclage homogène dans l'ensemble du parc de réacteurs ;
- la séparation poussée de chaque actinide en vue de les recycler spécifiquement dans des combustibles dédiés (ou cibles) utilisés dans quelques réacteurs du parc ou des

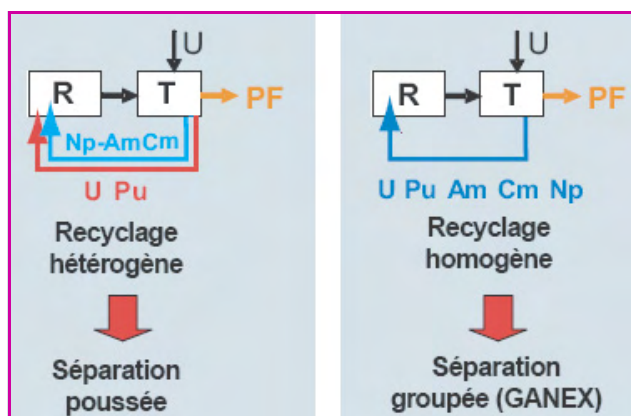


Figure 5 - Les deux grandes options de recyclage des actinides mineurs (Np, Am et Cm) dans les réacteurs de génération IV : séparation poussée permettant d'isoler les actinides mineurs et de les recycler séparément, ou séparation groupée permettant un recyclage homogène.

R : irradiation en réacteur ; T : traitement dans les usines de recyclage.

réacteurs assistés par des accélérateurs (« Accelerator Driven System »).

Définir un nouveau procédé nécessite à la fois de développer des molécules extractantes qui seraient susceptibles d'avoir un comportement spécifique à chaque actinide (chimie de coordination des actinides) et également de définir la manière de les mettre en œuvre (définition des procédés d'extraction, génie chimique) : ce sujet mobilise donc largement les compétences de la communauté scientifique chimique.

Cas spécifique du neptunium

Le neptunium a un comportement spécifique dans la mesure où il est susceptible d'être séparé quantitativement avec une modification minime du procédé PUREX actuel. Il est en effet présent dans la solution de dissolution nitrique sous les deux formes NpO_2^+ et NpO_2^{2+} . Or, le TBP présente une affinité plutôt élevée pour le NpO_2^{2+} et plutôt faible pour le NpO_2^+ . En favorisant l'oxydation du NpO_2^+ en NpO_2^{2+} lors des étapes d'extraction, le neptunium est donc susceptible d'être facilement séparé. Il a ainsi été montré que le NpO_2^+ pouvait être oxydé par une légère augmentation de la teneur en acide nitrique de la solution (catalysé par l'acide nitreux HNO_2). Ceci a permis de démontrer la faisabilité de la séparation du neptunium à 99,9 % lors d'essais menés au CEA sur des quantités significatives de combustible usé et donc la possibilité ultérieure de facilement le recycler en réacteur [7]. Pour autant, l'intérêt du recyclage du neptunium est limité dans la mesure où cet élément ne contribue que très faiblement à l'impact radiotoxique à long terme des déchets nucléaires.

Recherche de nouvelles molécules extractantes pour séparer les actinides trivalents

La récupération de l'américium et du curium en aval du procédé PUREX est beaucoup plus délicate et a focalisé d'importants efforts de recherche depuis le début des années 1990 [8-9]. L'extraction des ions Am^{3+} et Cm^{3+} de la solution de dissolution est en effet un véritable challenge dans la mesure où le TBP n'a que peu d'affinités pour ces ions et que l'on est donc amené à rechercher de nouvelles molécules extractantes qui soient non seulement sélectives, mais également résistantes aux agressions hydrolytiques et radiolytiques du milieu de traitement. La question de la sélectivité est d'autant plus délicate qu'une très large proportion des produits de fission présents en solution (et dont il convient de séparer américium et curium) sont des lanthanides aux propriétés très proches des actinides et en quantité près de cinquante fois supérieure ! La mise en œuvre d'extractants à atome donneur « dur », comme l'oxygène dans les groupements carboxyliques, bien adapté à la complexation d'ions « durs » tels que le sont les actinides trivalents par des liaisons de type « ionique », permet certes leur extraction, mais accompagnée de celle des ions lanthanides.

On peut penser tirer parti du caractère un peu moins « dur » des ions Am^{3+} et Cm^{3+} par comparaison aux ions Ln^{3+} (l'extension spatiale des 4f des lanthanides est moindre que celle des 5f des actinides, d'où une tendance légèrement plus forte à la covalence chez ces derniers). Cela conduit à rechercher des extractants à atome donneur mou, tels que l'azote (dans les motifs pyridinyl par exemple) ou le soufre. On peut obtenir des sélectivités intéressantes entre An^{3+} et Ln^{3+} , mais on se heurte dans ce cas à un problème

de sélectivité vis-à-vis des éléments de transition et surtout vis-à-vis du proton, très abondant dans ces solutions très acides. Aussi, la plupart des équipes engagées dans ces recherches optent-elles aujourd'hui pour une stratégie en deux étapes : (i) une première étape mettant en œuvre des extractants donneurs « durs » qui permettent de coextraire les actinides et lanthanides du reste des produits de fission ; (ii) une seconde étape de séparation entre actinides et lanthanides où l'on met en œuvre des donneurs « mous » dans des conditions opératoires ajustées. Le cas échéant, une troisième étape de séparation Am/Cm peut être envisagée.

Après de nombreuses recherches, la famille des diamides a aujourd'hui été sélectionnée comme famille de référence pour ces procédés. Ces extractants bidendates présentent une forte affinité pour les actinides – et lanthanides – trivalents. Au terme d'un effort d'optimisation du motif moléculaire au regard des divers critères à considérer (affinité, sélectivité, mais aussi solubilité dans les diluants aliphatiques et stabilité chimique), la molécule de diméthyl-dioctyl-hexyléthoxy-malonamide (« DMDOHEMA ») a ainsi été sélectionnée parmi près d'une centaine de diamides synthétisés et expérimentés (figure 6). L'utilisation combinée d'approches spectroscopiques (spectroscopie de rayons X, XANES et EXAFS notamment) et de travaux de modélisation théorique (chimie quantique ou dynamique moléculaire notamment) permettent aujourd'hui de décrire la structure de ces assemblages supramoléculaires ainsi que leurs stabilités relatives qui gouvernent pour partie leurs propriétés extractantes sélectives.

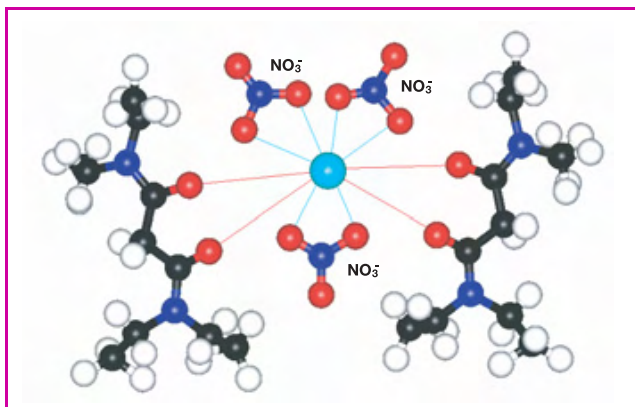


Figure 6 - Complexation de l'ion Am^{3+} par deux molécules de diamide DMDOHEMA en présence de nitrates.

Mise en œuvre dans des procédés de recyclage

La séparation poussée des actinides mineurs nécessite donc de mettre en place à l'issue des premières étapes de séparation de l'uranium et du plutonium réalisées par le procédé PUREX, des étapes supplémentaires de coextraction des actinides et lanthanides, de séparation des actinides et lanthanides, puis de séparation le cas échéant entre américium et curium, selon le schéma de la figure 7.

Chacune de ces étapes est mise en œuvre dans des procédés d'extraction continue à contre-courant similaires à ceux déployés pour le procédé PUREX. Depuis 2006, les équipes de chimiste du CEA mènent des travaux de R & D pour optimiser ces procédés et fournir ainsi à l'échéance 2012 des procédés qui pourraient être déployés dans une nouvelle usine de traitement/recyclage. Ces travaux d'optimisation doivent permettre, au-delà de l'étape d'extraction en elle-

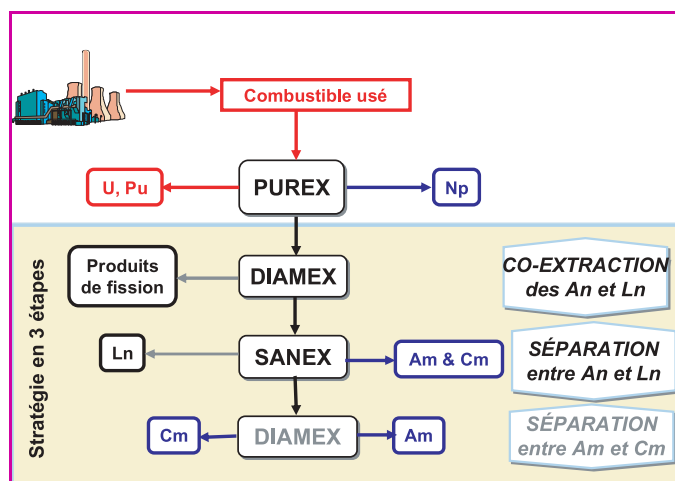


Figure 7 - Schéma de principe de la séparation des actinides mineurs à partir du procédé PUREX.

même qui constitue le cœur du procédé, d'étudier les technologies annexes à mettre en œuvre : (i) production des extractants en quantité industrielle (synthèse organique) ; (ii) stabilité des extractants sous l'influence de la radiolyse, de l'hydrolyse et développement de procédés de traitement du solvant ; (iii) développement des codes procédés capables de modéliser ces opérations de génie chimique. De plus, des travaux sont également menés sur l'optimisation des appareillages analytiques pour le suivi en ligne permettant le contrôle et le pilotage de ces procédés.

Conversion des actinides mineurs séparés

La séparation chimique décrite précédemment permet d'aboutir à des solutions d'acide nitrique ne contenant plus que le ou les actinides séparés. L'étape ultime consiste alors à convertir ces solutions en solides, en l'occurrence des oxydes $(\text{U,Pu,Am})\text{O}_2$. Pour ce faire, la voie de référence en France est aujourd'hui la précipitation d'un solide intermédiaire, l'oxalate mixte $(\text{U,Pu,Am})\text{C}_2\text{O}_4$, qui se décompose ensuite par calcination vers 750-800 °C en une solution solide parfaite d'oxyde [9-11].



Figure 8 - Précipitation d'oxalates mixtes respectivement de (U,Pu), (U,Pu,Np) et (U,Pu,Np,Am) en réacteur Vortex lors d'essais réalisés au sein de l'installation Atalante du CEA.

Conclusion

L'industrie nucléaire française a développé depuis ses origines une compétence forte et originale dans le domaine du recyclage des matières valorisables présentes dans les

combustibles nucléaires usés déchargés des réacteurs nucléaires ; c'est ainsi qu'aujourd'hui, le plutonium et l'uranium sont séparés des déchets ultimes dans les usines AREVA de La Hague et sont recyclés respectivement dans les combustibles MOX et URT. Depuis plus d'une vingtaine d'années, la France a investi pour étendre cette logique au cas des actinides mineurs qui contribuent significativement aux volumes et à la radiotoxicité des déchets nucléaires ultimes appelés à être stockés dans un stockage géologique profond. La recherche a ainsi permis de s'intéresser à la compréhension des interactions entre les actinides et les molécules extractantes, de commencer à comprendre les origines de la sélectivité de certaines molécules organiques, et de développer un génie chimique spécifique basé sur l'extraction liquide/liquide continue à contre-courant. La France dispose ainsi de procédés dont la faisabilité scientifique a été prouvée à des échelles significatives (plusieurs kilogrammes de combustibles traités) et dont la faisabilité industrielle devrait être démontrée à l'échéance 2012. Ces développements menés en partenariat entre l'industriel AREVA, l'organisme de R & D CEA et la communauté académique française et européenne placent aujourd'hui la France en position de leadership incontesté dans ces domaines ; ils contribuent à proposer une industrie nucléaire future encore mieux économe des ressources naturelles, non proliférante et respectueuse de l'environnement.

Notes et références

- * Ndlr : les *Clefs CEA* cités ci-après sont accessibles en ligne en pdf sur www.cea.fr/le_cea/publications/clefs_cea
- [1] Loi n° 2006-739 du 28 juin 2006 relative à la gestion durable des matières et déchets radioactifs.
- [1] Bouchard J., Les enjeux d'une production durable d'énergie, *Clefs CEA**, 2007, 55, p. 4.
- [2] Boullis B., Des déchets ultimes moins radiotoxiques ?, *Clefs CEA**, 2005, 53, p. 80.

- [3] Dinh B., Baron P., Duhamet J., Opérations de séparation et de purification du procédé PUREX, *Le traitement-recyclage du combustible nucléaire usé*, Le Moniteur/CEA, Monographie e-den, 2008.
- [4] Baron P., Dinh B., Masson M., Drain F., Emin J.-L., Procédé de retraitement d'un combustible nucléaire usé et de préparation d'un oxyde mixte d'uranium et de plutonium, Brevet FR 2901627, 2007.
- [5] Grandjean S., Bérés A., Rousselle J., Maillard C., Procédés de coprécipitation d'actinides à des états d'oxydation distincts et de préparation de composés mixtes d'actinides, Brevet WO 2005/119699, 2005.
- [6] Warin D., Status of the French research program on partitioning and transmutation, *J. of Nuclear Science and Technology*, 2007, 44(3), p. 410.
- [7] Boullis B., Séparer les éléments radioactifs à vie longue : les acquis de 15 années de recherches, des molécules aux procédés, *Revue Générale Nucléaire*, Édition SFEN, 2006.
- [8] Rostaing C., Dinh B., Hill C., Guillauneux D., Miguiditchian M., Procédés hydrométallurgiques pour les cycles du combustible du futur, *Le traitement-recyclage du combustible nucléaire usé*, Le Moniteur/CEA, Monographie e-den, 2008.
- [9] Boullis B., Lecomte M., Fermer le cycle avec des réacteurs de 4^e génération, *Clefs CEA**, 2007, 55, p. 118.
- [10] Grandjean S., La conversion des actinides, *Le traitement recyclage du combustible nucléaire usé*, Le Moniteur/CEA, Monographie e-den, 2008.
- [11] Arab-Chapelet B., Grandjean S., Nowogrocki G., Abraham F., Synthesis and characterization of mixed An(IV)/An(III) oxalates (An(IV)=Th, Np, U or Pu and An(III)=Pu or Am), *J. Nucl. Mater.*, 2008, 373, p. 259.



D. Warin

Dominique Warin est chef de département au CEA* et **Christophe Poinssot** (auteur correspondant), chef de département adjoint, expert-senior « Stockage des déchets nucléaires », professeur INSTN.



C. Poinssot

- * CEA – Direction de l'Énergie nucléaire, Département RadioChimie & Procédés, BP 17171, 30207 Bagnols-sur-Cèze.
Courriels : christophe.poinssot@cea.fr, dominique.warin@cea.fr



www.lactualitechimique.org

Connaissez-vous bien le site de l'AC ?

Vous y trouverez :

- le sommaire et l'éditorial du dernier numéro
- des actualités
- un moteur de recherche

Et aussi :

- les articles en ligne (certains accessibles gratuitement, d'autres au prix de 4€)
- les archives des numéros thématiques (depuis 1999) ou à rubriques (depuis 2000)

Sans oublier que vous pouvez également :

- acheter un numéro en pdf
- vous abonner à la version électronique

Alors vite, à votre souris !



CEA MARCOULE

Le CEA Marcoule est l'un des 9 centres de recherche du Commissariat à l'énergie atomique. Fort de ses 15 000 chercheurs et collaborateurs, le CEA s'appuie sur de grands équipements de recherche afin de constituer, pour les pouvoirs publics, une force d'expertise et de proposition, et pour l'industrie, un soutien aux technologies.

Créé en 1955, le CEA Marcoule est au cœur des enjeux énergétiques du XXI^e siècle : durabilité des ressources, indépendance nationale et préservation de l'environnement. Ses recherches préparent le cycle du combustible (recyclage des matières, minimisation et gestion des déchets ultimes) des réacteurs nucléaires du futur.

Ces recherches qui sollicitent de multiples compétences en chimie sont notamment conduites au sein de l'installation Atalante qui est l'un des plus grands laboratoires mondiaux de chimie en milieu nucléaire.

Vous souhaitez participer à ce formidable challenge que constitue le nucléaire durable de demain ? Le CEA recrute chaque année des ingénieurs ou chercheurs chimistes, et accueille également de nombreux thésards, post-docs ou stagiaires.

N'hésitez pas à prendre contact avec nous ou connectez-vous sur www-marcoule cea.fr

Dominique WARIN & Christophe POINSSOT
Commissariat à l'Énergie Atomique - Département Radiochimie & Procédés
BP17171 - 30207 BAGNOLS SUR CEZE
Email : dominique.warin@cea.fr ou christophe.poinssot@cea.fr



Chiralité et électroactivité : des conducteurs moléculaires à la catalyse asymétrique

Précurseurs électroactifs chiraux basés sur le motif tétrathiafulvalène-oxazoline (TTF-OX)

Narcis Avarvari

Résumé Cet article présente la synthèse et la caractérisation structurale de dérivés chiraux tétrathiafulvalène-oxazolines, en insistant sur quelques éléments clés. Ces dérivés sont préparés principalement pour servir comme précurseurs de matériaux conducteurs chiraux, dans lesquels l'influence de la chiralité sur les propriétés de conductivité sera discutée. D'autre part, certains de ces composés peuvent être utilisés comme ligands dans des complexes de métaux de transition actifs dans des réactions catalytiques.

Mots-clés Matériaux moléculaires, chiralité, tétrathiafulvalènes, oxazolines, ligands P,N.

Abstract Chirality and tetrathiafulvalenes: chiral molecular conductors and electroactive ligands based on tetrathiafulvalene-oxazolines (TTF-OX)

The synthesis and structural characterisation of chiral tetrathiafulvalene-oxazolines derivatives are presented, with an emphasis on several key features. These compounds are prepared mainly as precursors for conducting chiral materials, in which the influence of the chirality on the conducting properties will be discussed. Besides, some of these derivatives can be used as ligands for transition metals based catalysts.

Keywords Molecular materials, chirality, tetrathiafulvalenes, oxazolines, P,N ligands.

Le concept de chiralité est présent dans de nombreux domaines de la chimie, dont la catalyse homogène et la science des matériaux. Si l'importance de la catalyse asymétrique en tant qu'outil pour la synthèse des composés énantiomériquement purs ou enrichis n'est plus à rappeler [1], la mise en évidence de l'influence de la chiralité sur les propriétés physiques des matériaux moléculaires – tels le magnétisme ou la conductivité – constitue un défi plus récent. Ceci fait partie de la recherche très active sur les matériaux moléculaires multifonctionnels, une direction de grand intérêt actuellement dans la science des matériaux, qui a pour objectif d'associer au moins deux propriétés physiques différentes dans le même matériau [2]. De manière générale, dans ce type de matériaux, il y a coexistence ou synergie entre les propriétés physiques, ce qu'il est souvent difficile voire impossible d'obtenir dans le cas des solides minéraux classiques. La synergie entre les propriétés peut s'avérer intéressante dans la perspective de créer des matériaux modulables, dans lesquels l'application de *stimuli* externes au niveau d'une propriété entraîne la modification de l'autre propriété et *vice versa*. Au cas où les deux propriétés coexistent dans des sous-réseaux indépendants au sein d'un matériau, la combinaison de propriétés telles la supraconductivité* et le ferromagnétisme peut s'envisager. La stratégie moléculaire offre de ce point de vue l'avantage de pouvoir choisir à loisir les sous-réseaux que l'on souhaite assembler et retrouver dans le matériau final, à partir de briques moléculaires convenablement élaborées et préparées par des étapes de synthèse organique, organométallique, de coordination... À cet égard, de

nombreux travaux ont été dédiés aux conducteurs magnétiques, dans lesquels le réseau conducteur est formé par des donneurs dérivés du tétrathiafulvalène (TTF, *figure 1*) et la partie magnétique assurée par des anions complexes métalliques pourvus de propriétés magnétiques [2-3]. Une direction plus récente dans ce domaine des matériaux

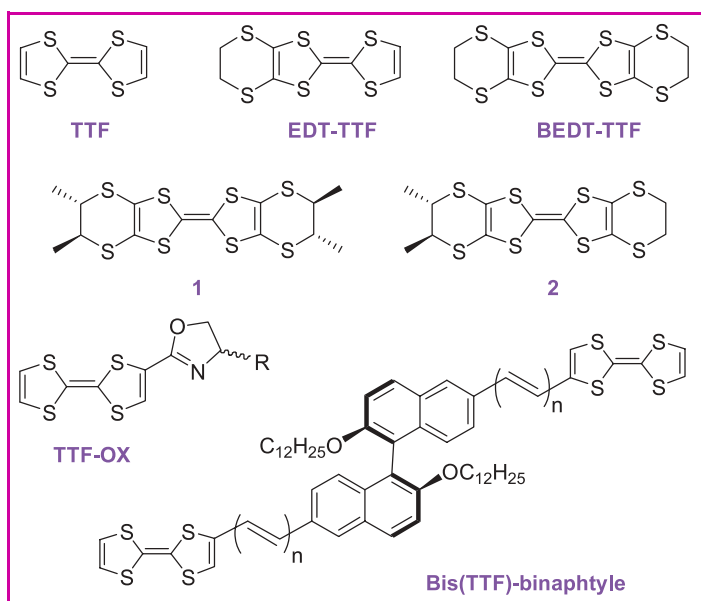


Figure 1 - Quelques tétrathiafulvalènes.
BEDT : bis(éthylènedithio), OX : oxazoline, TTF : tétrathiafulvalène.

Glossaire

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

DFT (abréviation du terme anglais « density functional theory », théorie de la fonctionnelle de la densité) : c'est l'une des méthodes les plus utilisées de nos jours en chimie et physique pour le calcul quantique de la structure électronique (surtout de l'état fondamental) des atomes, molécules ou solides. Selon cette théorie, dont le formalisme a été établi dans les années 60 par P. Hohenberg, W. Kohn (prix Nobel de chimie 1998) et L. Sham mais dont l'utilisation a connu une véritable explosion dans les années 90, les propriétés d'un système multiélectronique peuvent être déterminées en utilisant la densité électronique comme quantité de base, ce qui implique l'écriture des observables d'un système (par exemple l'énergie) sous la forme de fonctionnelles (fonctions d'une autre fonction) de la densité électronique.

Electrocristallisation : méthode électrolytique pour la croissance cristalline d'espèces électroactives qui peuvent soit s'oxyder, soit se réduire en espèces radicalaires chargées ou neutres, qui, dans certaines conditions de concentration, solvant, température et densité de courant, précipitent ou cristallisent sur les électrodes et/ou dans la solution. En général, les expériences d'électrocristallisation pour les dérivés du tétrathiafulvalène (TTF, *figure 1*) sont menées en mode galvanostatique (intensité de courant contrôlée) par application d'un courant constant faible de l'ordre du micro-ampère. Dans ces expériences, l'**électrolyte support**, qui a le rôle à la fois d'assurer la conductivité ionique dans la cellule et de fournir le contre ion du sel radicalaire, est le plus souvent introduit sous forme de sels de tétraalkylammonium ou tétraphénylphosphonium solubles dans les solvants organiques utilisés pour solubiliser le précurseur électroactif.

Spintronique, appelée aussi électronique de spin : technologie basée sur l'utilisation des propriétés quantiques du spin des

électrons, présentant les deux états d'énergie « up » et « down », dans le but de stocker des informations. L'une des applications les plus connues concerne la magnétorésistance géante, effet utilisé dans les têtes de lecture des disques durs des ordinateurs.

Structure de bande : en physique des solides, une structure électronique de bande décrit les zones d'énergie permises ou interdites pour les électrons. Dans le cas des matériaux, la connaissance de leur structure de bande permet de comprendre les propriétés électroniques et optiques. Le formalisme des bandes d'énergie peut être facilement compris si on considère dans un solide une très grande collection d'atomes ou molécules en interaction qui conduira à un très grand nombre d'orbitales moléculaires, issues des combinaisons linéaires respectives, de telle manière que la différence d'énergie entre deux orbitales consécutives sera infiniment petite. Ainsi, on pourra considérer que ces orbitales forment une bande continue d'énergie plutôt que des niveaux discrets. Les intervalles d'énergie qui ne contiennent pas d'orbitales constituent les zones interdites de la bande (« band gap » en anglais).

Supraconducteur : matériau qui présente le phénomène de **supraconductivité**, dont les caractéristiques principales sont l'absence de résistance électrique et l'annulation du champ magnétique à l'intérieur de l'échantillon (effet Meissner), entraînant l'expulsion des champs magnétiques extérieurs. Plusieurs théories, dont la plus commune est basée sur un couplage des électrons en paire (paires de Cooper), se sont développées pour expliquer la supraconductivité dans diverses classes de matériaux. Des applications très intéressantes dans plusieurs domaines tels les électroaimants supraconducteurs ou le stockage de l'énergie ont vu le jour, et les efforts continus vers l'obtention de supraconducteurs à haute température critique (T_c , température en dessous de laquelle le matériau passe dans l'état supraconducteur) amèneront certainement d'autres applications dans l'avenir, en particulier dans le domaine de l'énergie.

moléculaires multifonctionnels est constituée par les conducteurs chiraux [4], dont un des intérêts majeurs est l'effet électrique magnéto-chiral anisotrope [5]. Cet effet, mis en évidence expérimentalement par Rikken *et al.* dans le cas des nanotubes de carbone chiraux [6], traduit la synergie entre la conductivité, mesurée dans un champ magnétique parallèle à la direction du courant, et la chiralité, ayant pour conséquence de très faibles différences entre les valeurs de résistivité de deux conducteurs de configurations absolues opposées et du conducteur racémique correspondant. Malgré la faible amplitude de cet effet, qui fait de son observation expérimentale un vrai défi, son possible intérêt dans le domaine de la spintronique a été évoqué [5b]. La question de l'influence de la chiralité sur les propriétés de conduction des sels à base de TTF a été abordée par Dunitz dès les années 80 par la synthèse du dérivé S,S,S,S-tétraméthyle-BEDT-TTF (BEDT : bis(éthylèneedithio)) (1) optiquement pur (*figure 1*) [7] et la préparation de sels de radicaux cation de ce donneur [8]. Zambounis *et al.* ont montré que le sel de perchlorate du dérivé diméthyle-BEDT-TTF (2) énantiomériquement pur (*figure 1*) devenait supraconducteur* en dessous de 2 K [9], tandis que les sels de PF_6^- du même isomère (S,S)-2, mais aussi celui de la forme racémique, étaient des semi-conducteurs [10].

À partir de ces premiers résultats, beaucoup d'autres TTF chiraux ont été décrits dans la littérature, pour la plupart des BEDT-TTF fonctionnalisés sur les atomes de carbone du pont éthylène, comme dans les composés 1 et 2. Cette famille de BEDT-TTF chiraux, avec les diverses méthodes de préparation, a été discutée récemment par Wallis *et al.* [11]. Dans d'autres dérivés, la chiralité a été introduite par le biais

d'un fragment binaphtyle [12], ou bien un cycle oxazoline [13]. Ces derniers composés, qui sont des TTF-oxazolines (TTF-OX, *figure 1*), ont été utilisés uniquement en tant que ligands chiraux pour la réaction catalytique de substitution allylique nucléophile, avec des résultats assez moyens en termes d'efficacité et induction chirale. Il est intéressant de noter que les dérivés TTF-OX étaient *a priori* de bons candidats pour la préparation de sels de radicaux cations conducteurs chiraux, car il est probable que le cycle oxazoline adopte une conformation coplanaire par rapport au fragment TTF, en faveur d'un bon empilement des molécules à l'état solide, condition nécessaire au développement de propriétés de conduction électronique. La stratégie complémentaire pour la préparation des sels conducteurs, consistant en l'utilisation d'un donneur achiral et un anion énantiomériquement pur, a été également exploitée, comme dans le sel semi-conducteur du BEDT avec l'anion chiral (L)-tartrate antimonate $[Sb_2(L-tart)_2]^{2-}$, décrit par Coronado *et al.* [14]. À noter que, parmi tous les sels conducteurs décrits, il n'y avait aucune série complète, comportant les deux sels énantiomères ainsi que le racémique, afin de pouvoir comparer leurs propriétés de conductivité. Mise à part l'éventuelle détection de l'effet électrique magnéto-chiral anisotrope, il peut y avoir des différences d'organisation à l'état solide entre les formes énantiomériquement pures et la forme racémique, car dans les cristaux de cette dernière, les deux énantiomères peuvent éventuellement occuper le même site cristallographique, engendrant ainsi un désordre structural qui ne peut pas se produire dans les structures cristallines des énantiomères purs. Cette maîtrise de l'ordre peut

s'avérer importante car il a été montré que la conductivité des matériaux moléculaires est fortement influencée par les différentes sources de désordre présentes dans la structure cristalline [15].

Tétrathiafulvalène-oxazolines (TTF-OX) et dérivés : synthèse et structures cristallines

Les deux stratégies envisageables pour l'introduction contrôlée de la chiralité dans les sels à base de TTF reposent donc soit sur l'utilisation d'un TTF chiral, soit d'un anion chiral, comme évoqué précédemment, la combinaison des deux étant toujours possible. La voie du dérivé TTF chiral, bien que plus astreignante d'un point de vue synthétique, présente l'avantage de pouvoir associer le donneur optiquement pur avec toute une gamme d'anions chiraux ou achiraux d'une part, et d'avoir l'information chirale relativement proche de la partie électroactive d'autre part. Ainsi, nous avons décidé de synthétiser des donneurs chiraux comme précurseurs de conducteurs moléculaires, mais qui puissent servir en même temps comme ligands pour la préparation de complexes métalliques actifs en catalyse homogène ou ayant des propriétés magnétiques. À cet effet, nous avons envisagé la synthèse de dérivés EDT-TTF-OX **3** (figure 2), dans lesquels la partie électroactive TTF comporte les deux atomes de soufre additionnels du pont éthylènedithio (EDT) afin de favoriser davantage les interactions intermoléculaires dans le solide, et la partie chirale est assurée par un cycle oxazoline, qui est susceptible d'adopter un arrangement coplanaire avec le fragment TTF, et donc de ne pas empêcher l'empilement des donneurs oxydés à l'état solide. En même temps, il est possible de tirer parti des propriétés coordinantes de l'atome d'azote du cycle oxazoline, en l'associant éventuellement avec une autre fonction ligand placée sur l'atome de carbone adjacent au cycle oxazoline, comme dans les dérivés EDT-TTF-thiométhyle-oxazolines **4** ou EDT-TTF-phosphino-oxazolines (EDT-TTF-PHOX) **5**.

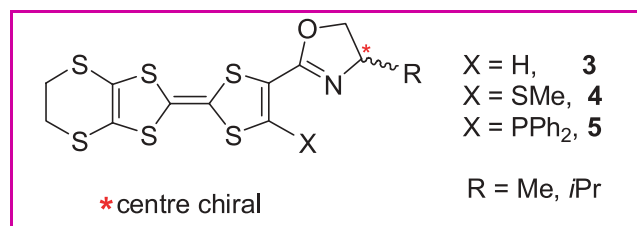


Figure 2 - EDT-TTF-oxazolines et dérivés.

Les dérivés **3** [16] et **4** [17] sont synthétisés en deux étapes en faisant réagir les chlorures d'acides correspondants, préparés à partir des fragments convenablement choisis, avec les aminoalcools souhaités (figure 3). Nous avons décidé d'utiliser comme aminoalcools soit l'alaninol (R = Me, série **3a-5a**), afin d'avoir un minimum d'encombrement stérique pour favoriser au maximum les interactions intermoléculaires dans le solide, soit le valinol (R = *i*Pr, série **3b-5b**), afin d'assurer une bonne protection stérique dans le cas des ligands pour la catalyse énantiosélective.

À partir des dérivés EDT-TTF-OX **3**, une réaction de lithiation au lithium-diisopropylamide de sodium (LDA) suivie par un piégeage à la diphenyl-chlorophosphine (PPh₂Cl) permet d'obtenir les phosphino-oxazolines correspondantes **5**

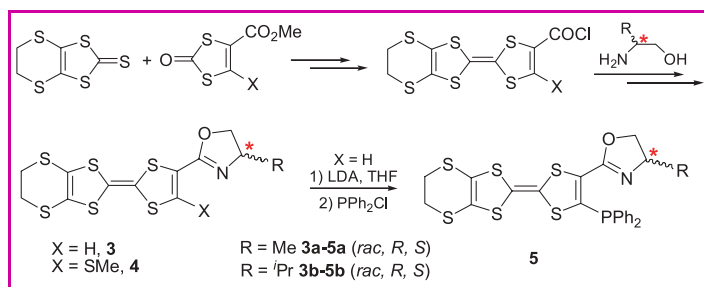


Figure 3 - Synthèse des EDT-TTF-oxazolines et dérivés.

LDA : lithium-diisopropylamide de sodium, PPh₂Cl : diphenyl-chlorophosphine.

[16a, 18]. La chiralité de tous ces dérivés est parfaitement contrôlée et imposée par la nature de l'aminoalcool, car les deux énantiomères mais également le mélange racémique peuvent être utilisés.

Les structures cristallines des séries des dérivés **3** et **4** ont pu être déterminées par diffraction des rayons X sur monocristal. Comme attendu, les donneurs énantiomériquement purs cristallisent dans des groupes d'espace non centrosymétriques, alors que pour les mélanges racémiques, des groupes d'espace centrosymétriques sont observés. Une première remarque intéressante concerne la différence entre les modes d'empilement des dérivés **3a** (Me) et **3b** (*i*Pr). Le changement du substituant R entraîne en effet des modifications substantielles dans l'arrangement des molécules à l'état solide car les (rac)-**3a**, (S)-**3a** et (R)-**3a** adoptent un empilement en chevrons, tandis que les (rac)-**3b**, (S)-**3b** et (R)-**3b** s'organisent en dimères presque perpendiculaires les uns aux autres (figure 4).

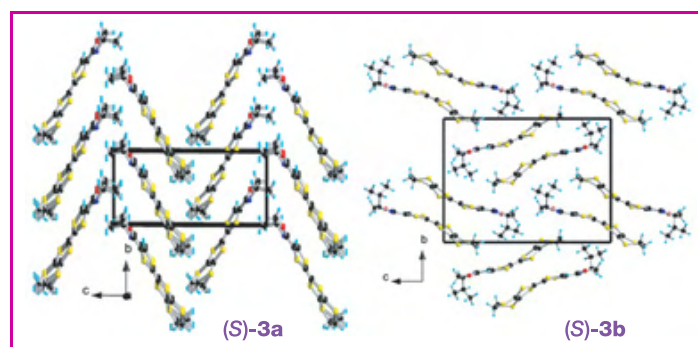


Figure 4 - Empilement de donneurs dans les structures cristallines de (S)-**3a** (Me) et (S)-**3b** (*i*Pr).

Dans toutes les structures cristallines des précurseurs EDT-TTF-OX **3** [16b], l'angle dièdre entre l'unité TTF et le cycle oxazoline s'approche de 0°, et il y a donc pratiquement coplanarité entre les deux fragments, avec une conformation de type *s-trans* si on tient compte de la disposition relative des doubles liaisons C7=C8 et C9=N1 par rapport à la simple liaison C7-C9. Cependant, on peut très bien imaginer que la conformation *s-cis* (figure 5) est assez proche en énergie.

La question de la stabilité relative des deux conformères s'est avérée être particulièrement intéressante dans le cas des dérivés EDT-TTF-SMe-OX **4** pour lesquels nous avons envisagé la possibilité de l'établissement d'interactions 1,5 non covalentes [19] entre l'atome d'oxygène ou l'atome d'azote du cycle oxazoline et le groupement SMe adjacent (figure 5). Ce type d'interactions, même si cela n'avait jamais été discuté dans le cas des TTF, peut jouer un rôle important en chimie supramoléculaire en tant qu'outil d'ingénierie cristalline [20]. Ainsi, les structures cristallines des dérivés

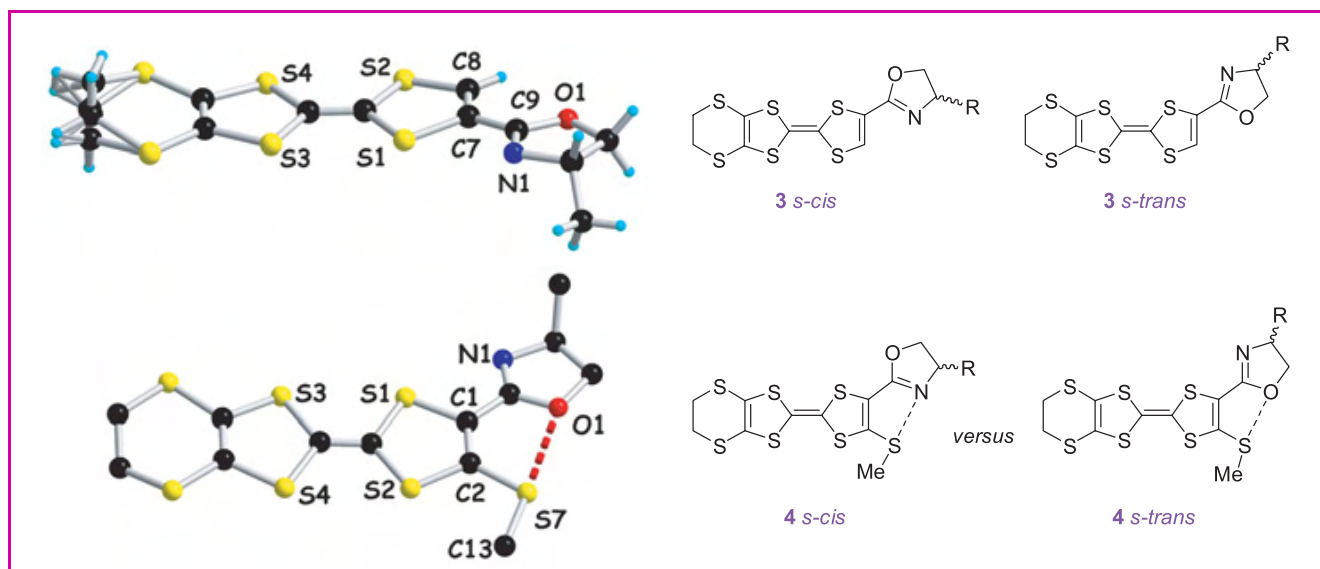


Figure 5 - Conformation *s-trans* de (S)-**3a** dans le cristal et conformères *s-cis* et *s-trans* possibles de **3** (en haut) ; conformères *s-cis* et *s-trans* possibles de **4** avec établissement d'interactions 1,5 non covalentes et conformation *s-trans* de (S)-**4a** dans le cristal, avec la mise en évidence de l'interaction 1,5 MeS...O (en bas).

neutres **4** montrent l'existence d'une interaction 1,5 MeS...O, caractérisée par une distance courte S...O (2,87 Å dans le dérivé (S)-**4a**) et une colinéarité du motif MeS...O, avec un arrangement quasiment plan du cycle oxazoline et du groupe SMe par rapport au TTF, dans une conformation *s-trans* (figure 5) [17].

Les calculs théoriques au niveau DFT*, effectués sur le composé modèle TTF-SMe-oxazoline achiral (figure 6), montrent que les deux conformations *s-trans* et *s-cis* correspondent à des géométries thermodynamiquement stables, ayant la même énergie à la précision des calculs près. L'analyse détaillée des orbitales moléculaires permet de mettre en évidence les interactions non covalentes N...S ou O...S de type paire libre (np_X) – orbitale antiliante σ^*_{S-C} (np : paire libre p ; X = N, O), par exemple dans les orbitales HOMO-13 (*s-trans*) et HOMO-9 (*s-cis*) (figure 6) (HOMO correspond à l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (en anglais : « highest occupied molecular orbital », alors que HOMO- n représente la n -ième orbitale occupée en dessous de la HOMO). On observe en effet un recouvrement entre la paire libre de l'oxygène (*s-trans*) ou azote (*s-cis*) avec la contribution orbitale antiliante de la liaison S–Me.

Ces interactions non covalentes stabilisent les conformations planes ; cependant, les énergies relatives des géométries caractérisées par des interactions N...S et O...S étant équivalentes, il paraît difficile de favoriser l'une plutôt que l'autre.

Les séries **3-5** constituent de nouveaux donneurs chiraux, munis également de propriétés de coordination. Nous avons par la suite engagé les donneurs **3a** et **4a** dans des expériences d'électrocristallisation* [21] afin d'obtenir des sels de radicaux cations conducteurs, tandis que les séries **4b** et **5b** ont été surtout étudiées en tant que ligands pour des réactions catalytiques.

Chiralité, désordre structural et influence sur la conductivité

Une information importante qui se dégage de la discussion structurale précédente sur les précurseurs neutres concerne leurs conformations globales planes, car on peut ainsi espérer avoir le même comportement dans les sels des radicaux cations correspondants. Des calculs théoriques confirment cette hypothèse [17]. Comme une des méthodes les plus efficaces de préparation de sels de radicaux cations à base de TTF est l'électrocristallisation*, nous l'avons appliquée surtout dans le cas des donneurs **3a** et **4a** car ils comportent un minimum d'encombrement stérique avec le substituant Me sur le cycle oxazoline. Ainsi, l'électrocristallisation des EDT-TTF-OX **3a** (*rac*), (*R*), (*S*) en présence de l'électrolyte support* (TBA)⁺(AsF₆)⁻ a conduit à la première série complète de conducteurs moléculaires chiraux [22]. En effet, il s'agit de sels à valence mixte formulés (**3a**)₂AsF₆, cristallisés sous forme d'aiguilles noires à partir de solutions des donneurs **3a** dans le CH₂Cl₂ (figure 7).

Le sel racémique [(*rac*)-**3a**]₂AsF₆ cristallise dans le système triclinique, groupe d'espace centrosymétrique *P*-1, avec une molécule de donneur en position générale et l'anion situé sur un centre d'inversion. Le cycle oxazoline est pratiquement coplanaire avec le TTF et désordonné sur deux positions correspondant aux deux énantiomères *R* (50 %) et *S* (50 %), qui se trouvent donc sur le même site cristallographique en conformations *s-trans* et *s-cis* respectivement.

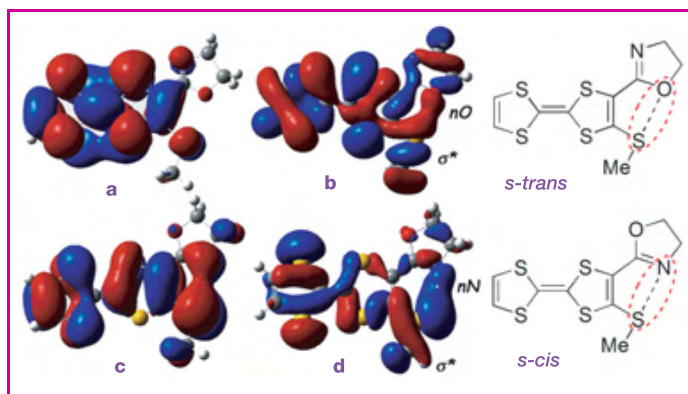
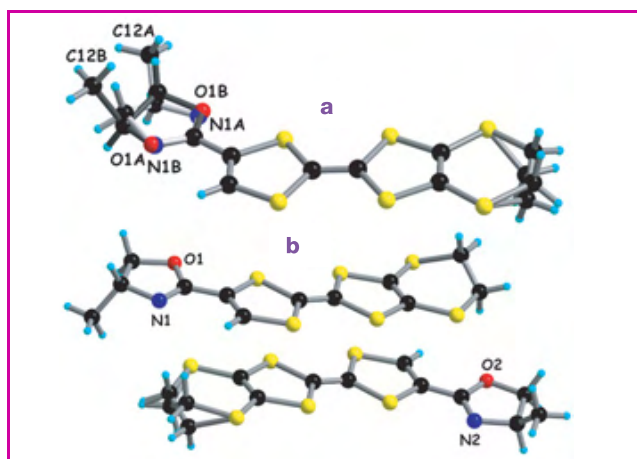


Figure 6 - Orbitales moléculaires du TTF-SMe-ox : *s-trans* HOMO (a) et HOMO-13 (b) ; *s-cis* HOMO-1 (c) et HOMO-9 (d).

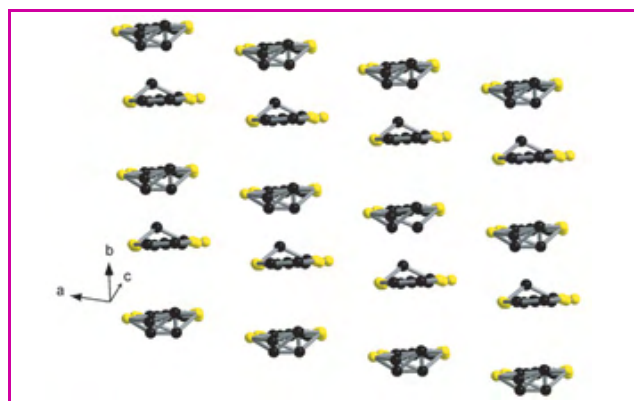
Les deux conformations correspondantes sont représentées, avec une mise en évidence des interactions non covalentes illustrées par le recouvrement orbitalaire $nX \cdots \sigma^*_{S-C}$ (X = O, N).

Figure 7 - Cristaux de $(3a)_2AsF_6$.

Les deux sels énantiomériquement purs $[(R)-3a]_2AsF_6$ et $[(S)-3a]_2AsF_6$ sont isostructuraux et cristallisent toujours dans le système triclinique, mais groupe d'espace non centrosymétrique chiral $P1$, avec deux molécules de donneurs indépendantes dans la maille. Les paramètres structuraux, à l'exception du groupe d'espace, sont identiques au sel racémique. Bien entendu, les deux molécules indépendantes correspondent au même énantiomère, sous les deux conformations *s-trans* et *s-cis* (figure 8).

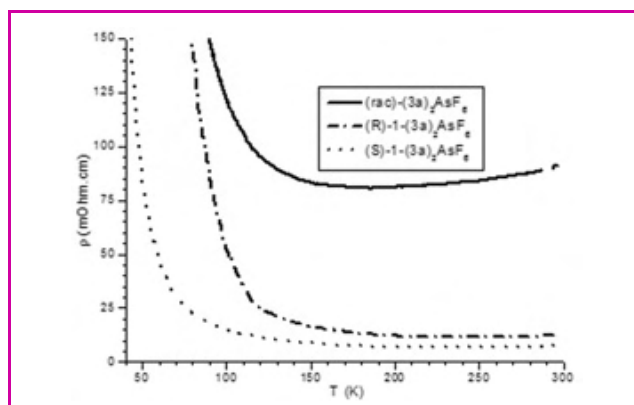
Figure 8 - Structure cristalline de $[(rac)-3a]_2AsF_6$ (oxazoline en gris clair : énantiomère *R*, en gris foncé : énantiomère *S*) (a) et $[(R)-3a]_2AsF_6$ (b).

Il est important de remarquer la différence entre le sel racémique, dans lequel il existe un désordre structural au niveau des donneurs, et les sels énantiomériquement purs parfaitement ordonnés en ce qui concerne la partie oxazoline. L'organisation des donneurs dans le solide est similaire pour les trois sels, avec formation de colonnes de donneurs dans la direction *b*, en interaction latérale dans la direction *a*. Dans les piles de donneurs, séparées les unes des autres par des couches d'anions AsF_6^- dans la direction *c*, il y a une alternance tête-bêche des molécules, avec un recouvrement décalé (figure 9). Il s'agit globalement d'un arrangement structural de type β , souvent rencontré dans les sels conducteurs à base de BEDT-TTF [23]. Le calcul des structures de bandes* montre des dispersions et surfaces de Fermi ouvertes identiques pour les trois sels. Comme attendu dans ce type d'arrangement, les interactions les plus fortes s'établissent au long des chaînes dans la direction *b*,

Figure 9 - Plans β dans la structure de $[(R)-3a]_2AsF_6$.

alors que les interactions latérales dans la direction *a* sont nettement plus faibles, ce qui confère un caractère *quasi* unidimensionnel à ces conducteurs.

Les mesures de conductivité sur monocristal montrent des comportements de type métallique pour les trois sels jusqu'à environ 200 K, température à partir de laquelle les composés passent dans un régime semi-conducteur. Cependant, une différence importante entre le sel racémique et les deux sels énantiomériquement purs a été observée, car la conductivité à température ambiante pour le racémique est de 11 S.cm^{-1} , alors que pour les deux énantiomères, elle est de 100 S.cm^{-1} , donc un ordre de grandeur supérieure (figure 10).

Figure 10 - Courbes de résistivité (inverse de la conductivité) sur monocristal de la série $[3a]_2AsF_6$.

Comme nous venons de le voir, les structures cristallines au niveau de l'empilement des donneurs et les structures électroniques pour les trois composés sont identiques, la seule différence étant le désordre structural présent dans le sel racémique et absent dans les sels énantiomériquement purs. Nous pouvons ainsi attribuer la différence entre les valeurs absolues de conductivité au désordre structural, ce qui représente un résultat important car il démontre le rôle de la pureté énantiomérique dans le contrôle du désordre structural, et implicitement l'influence sur les propriétés de conductivité.

Sels de TTF-SMe-OX : modulation de la stœchiométrie donneur/anion par le solvant d'électrocristallisation

Nous avons vu précédemment que des interactions non covalentes $S \cdots O$ intramoléculaires s'établissent dans les

dérivés neutres TTF-SMe-OX **4a-b**, conduisant à des configurations planes à l'état solide. Il nous a semblé intéressant d'étudier ce type d'interactions également dans les sels des radicaux cations correspondants. Les expériences d'électrocrystallisation* menées sur le donneur (*rac*)-**4a** ont conduit à une série de trois sels cristallins, avec le même dianion $\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}^{2-}$, ayant des stoechiométries différentes selon le solvant utilisé [17]. Ainsi dans le dichlorométhane (CH_2Cl_2), le sel $[(\text{rac})\text{-4a}]_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ a été obtenu, dans lequel les molécules de donneur sont totalement oxydées et présentent des interactions non covalentes $\text{S}\cdots\text{O}$. Dans la structure cristalline de ce sel, il y a formation de dimères forts de TTF centrosymétriques, ce qui implique le plus souvent un caractère isolant car il y a appariement des électrons au sein du dimère. Par contre, l'utilisation de l'acétonitrile (MeCN) a conduit à la formation d'un sel formulé $[(\text{rac})\text{-4a}]_6[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]\cdot 2\text{MeCN}$, comportant trois molécules de TTF indépendantes **A**, **B** et **C** dans l'unité asymétrique. L'analyse détaillée des longueurs de liaison permet d'attribuer des charges formelles $\rho = +0,5$ pour les donneurs **A** et **C**, qui seraient dans un état de valence mixte, tandis que les molécules **B** seraient neutres. Ce sel peut donc être reformulé comme $[(\text{A})_2^+(\text{B})^0(\text{C})_2^+(\text{B})^0][\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$, car on observe effectivement l'arrangement des donneurs dans des colonnes, à l'intérieur desquelles des dimères à valence mixte $(\text{A})_2^+$ et $(\text{C})_2^+$ sont séparés par des molécules neutres **B** (figure 11).

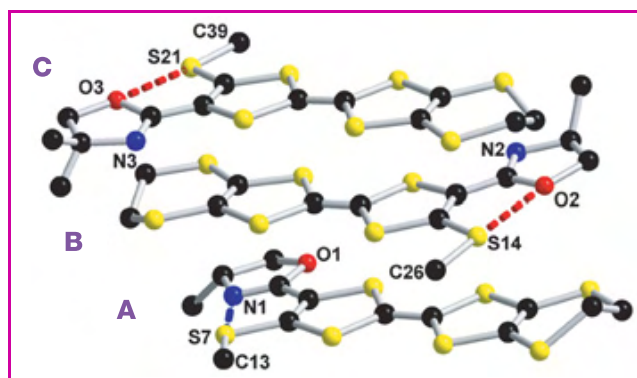


Figure 11 - Vue des trois molécules de TTF indépendantes dans la structure cristalline de $[(\text{rac})\text{-4a}]_6[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$.

Distances et angles caractérisant les interactions non covalentes : **A** N(1)⋯S(7) 2,94 Å, N(1)⋯S(7)-Me 177,1° ; **B** O(2)⋯S(14) 2,93 Å, O(2)⋯S(14)-Me 176,5° ; **C** O(3)⋯S(21) 2,87 Å, O(3)⋯S(21)-Me 174,5°. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés.

Pour la première fois dans cette série, on observe dans le cas des donneurs **A** une conformation *s-cis* avec une distance courte $\text{N}\cdots\text{S}$ de 2,94 Å, alors que les donneurs **B** et **C** se trouvent en conformation *s-trans* avec des distances courtes $\text{O}\cdots\text{S}$. Les mesures de conductivité sur monocristal pour ce sel démontrent un caractère semi-conducteur. Enfin, lorsque nous avons utilisé un mélange de MeCN/ CH_2Cl_2 en tant que solvant d'électrocrystallisation, un troisième sel formulé $[(\text{rac})\text{-4a}]_4[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ a été obtenu. Cette fois-ci, il y a deux molécules indépendantes **A** et **B** dans l'unité asymétrique qui se trouvent en conformation *s-cis* (**A**) et *s-trans* (**B**) et forment des dimères à valence mixte, permettant ainsi la formulation de ce sel comme $[(\text{A})_2^+(\text{B})_2^+][\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$. Les mesures de conductivité combinées avec les calculs de structure de bande* montrent également un comportement semi-conducteur pour ce matériau. À travers ces trois sels de radicaux cations, nous avons illustré l'impact des interactions non covalentes, spécifiques au système TTF-SMe-OX, et des conditions

d'électrocrystallisation sur l'arrangement structural des donneurs, déterminant par la suite pour les propriétés physiques des nouveaux matériaux.

TTF-phosphino-oxazolines (TTF-PHOX) : ligands électroactifs pour la catalyse homogène énantiosélective

L'objectif principal lié à la synthèse de la série de TTF-phosphino-oxazolines (TTF-PHOX) **5a-b** consistait en l'utilisation de ces ligands chélatants électroactifs dans des réactions catalytiques énantiosélectives. En dehors de l'aspect efficacité catalytique en soi (conversion, excès énantiomérique), ce qui nous semblait intéressant d'étudier avec ces ligands était l'influence de leur état d'oxydation sur la réaction catalysée, tel que cela a été abordé dans quelques cas [24]. La difficulté principale dans une telle étude est reliée aux processus redox et aux transferts électroniques intramoléculaires qui pourraient avoir lieu entre le ligand à base de TTF à l'état neutre ou oxydé et le métal aux divers états d'oxydation, tel qu'il apparaît au cours du processus catalytique. De manière générale, on peut considérer que la densité électronique et la sphère de coordination d'un centre métallique peuvent varier selon l'état d'oxydation du ligand électroactif si la communication entre les deux centres est efficace. Mais avant toute étude de cette nature, nous avons testé nos ligands TTF-PHOX dans deux processus catalytiques, à savoir la réaction de substitution nucléophile allylique, aussi connue sous le nom de réaction de Tsuji-Trost [25], et la réaction d'hydrogénation d'imines, deux cas dans lesquels les ligands PHOX ont démontré leur efficacité (figure 12).

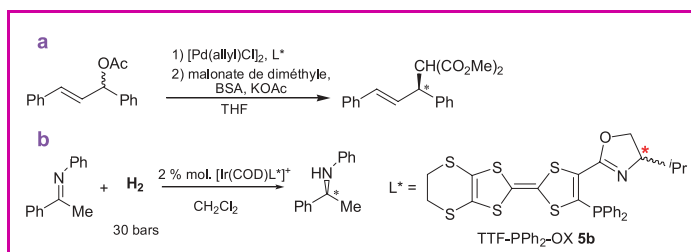


Figure 12 - Alkylation allylique asymétrique (a) et hydrogénation d'imines (b) avec les ligands TTF-PHOX **5b**.

BSA : bis(triméthylsilyl)acétamide, COD : cycloocta-1,5-diène, KOAc : acétate de potassium.

Pour ce qui est de la substitution nucléophile allylique, nous avons choisi un système standard, comportant le substrat acétate de 1,3-diphénylpropényle, le complexe dimère de Pd(II) $[\text{Pd}(\pi\text{-allyl})\text{Cl}]_2$ en tant que précurseur du catalyseur et le malonate de diméthyle à partir duquel l'anion malonate, le nucléophile de la réaction, est généré au fur et à mesure par l'action de l'acétate de potassium (KOAc) et du bis(triméthylsilyl)acétamide (BSA) (figure 12 ; rapport ligand L/Pd 1,2/1) [18]. Pour cette réaction, nos ligands TTF-PHOX **5b** montrent des taux de conversion modestes, autour de 20 %, cependant, les excès énantiomériques sont assez élevés, autour de 85-90 %. Des conversions légèrement supérieures (30-35 %) ont été obtenues avec des rapports ligand/métal de 10/1, ce qui semble indicatif d'un blocage de la réaction au bout d'un certain temps. Une deuxième série de tests a été réalisée dans les mêmes conditions avec des complexes π -allyle de Pd(II) comportant des ligands oxydés en radicaux cations $\text{TTF}^{+\bullet}$. Pratiquement aucune différence

en termes de conversion et d'excès énantiomérique n'a été observée par rapport à l'utilisation des ligands neutres ; donc dans cette réaction de substitution allylique, l'oxydation du TTF ne semble pas influencer le processus catalytique.

La deuxième réaction étudiée a été l'hydrogénation catalytique énantiosélective des imines, processus qui possède un fort potentiel industriel, car les produits de cette réaction sont des amines chirales qui font souvent partie de la structure de molécules biologiquement actives [26]. Les catalyseurs les plus utilisés pour cette réaction sont des complexes à base d'iridium (I), comportant des ligands chiraux bis(phosphines) ou ligands P,N. Les étapes et les intermédiaires du cycle catalytique font intervenir le couple Ir(I)/Ir(III), avec une addition oxydante de H₂ sur le complexe Ir(I) pour donner un complexe dihydrure H₂Ir(III), puis la coordination de l'imine et le transfert d'hydrogène, pour terminer avec une élimination réductrice de l'amine. Nous avons donc synthétisé des complexes [(5b)Ir(COD)]⁺ cationiques (COD : cycloocta-1,5-diène), avec les anions hexafluorophosphate (PF₆⁻) et tétrakis[3,5-bis(trifluorométhyl)-phényl]borate (BARF⁻), le substrat utilisé étant la N-phényl-benzylméthyle-imine (figure 12) [27]. Pour cette réaction, nos ligands sont très efficaces car les conversions sont totales après quelques heures, avec des excès énantiomériques atteignant les 70 % dans le cas de l'anion BARF. On peut certainement conclure que les ligands TTF-PHOX présentent un potentiel intéressant en catalyse, mais que l'étude de l'influence de l'état d'oxydation du TTF sur le processus catalytique nécessite des investigations plus poussées afin d'établir la nature des différentes espèces impliquées.

Conclusion

La synthèse de la famille des dérivés chiraux tétrathiafulvalène-oxazolines nous a permis d'accéder à la fois à des précurseurs de conducteurs moléculaires chiraux et à des ligands électroactifs efficaces en catalyse énantiosélective. Nous avons vu que les donneurs TTF-Me-OX nous ont conduits à préparer la première série complète de métaux moléculaires chiraux, dans laquelle nous avons mis en évidence l'influence de la chiralité sur la conductivité électrique, par le biais du désordre structural dans le solide. Il est clair que ces résultats sont encourageants, mais que des efforts restent à faire afin de synthétiser d'autres conducteurs chiraux, soit à base de TTF-oxazolines, soit comportant d'autres donneurs chiraux, pour que l'on puisse détecter l'effet électrique magnéto-chiral anisotrope. Dans les dérivés TTF-SMe-OX neutres ou oxydés, nous avons identifié des interactions 1,5-non covalentes qui entrent en compétition avec d'autres interactions pour conduire à des architectures cristallines originales. Enfin, les ligands TTF-phosphino-oxazolines se sont montrés potentiellement intéressants dans le cas des deux réactions catalytiques étudiées ; cependant, il sera sans doute important de tester d'autres ligands à base de TTF à la fois à l'état neutre et oxydé, afin de mettre en évidence l'influence de l'état d'oxydation dans certains processus catalytiques.

Remerciements

L'ensemble de ce travail a été réalisé en étroite collaboration avec Marc Fourmigué. Qu'il trouve ici l'expression de mes remerciements les plus sincères. Je suis également très reconnaissant à Céline Réthoré et Augustin Madalan pour leur enthousiasme et leur excellent travail.

Enfin, je remercie tous les collaborateurs pour leurs contributions essentielles : Enric Canadell (calculs de structures de bandes), Pascale Auban-Senzier et Elsa B. Lopes (conductivité), Rodolphe Clérac (magnétisme), Isabelle Suisse et Francine Agbossou (catalyse). Ce travail a été soutenu par le CNRS, le Ministère de la Recherche et la Région Pays de la Loire.

Références

- [1] Ojima I., *Catalytic Asymmetric Synthesis*, 2nd ed., Wiley-VCH, **2000**.
- [2] a) Coronado E., Day P., *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, p. 5419 ; b) Maspoch D., Ruiz-Molina D., Veciana J., *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, *36*, p. 770 ; c) Janiak C., *Dalton Trans.*, **2003**, p. 2781 ; d) Guillou N., Livage C., Drillon M., Férey G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, p. 5314 ; e) Train C., Gheorghe R., Krstic V., Chamoreau L.-M., Ovanesyan N.S., Rikken G.L.J.A., Gruselle M., Verdaguer M., *Nature Mater.*, **2008**, *7*, p. 729.
- [3] Kobayashi H., Cui H.B., Kobayashi A., *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, p. 5265.
- [4] Avarvari N., Wallis J.D., *J. Mater. Chem.*, **2009**, *19*, p. 4061.
- [5] a) Miyamoto Y., Louie S.G., Cohen M.L., *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, *76*, p. 2121 ; b) Rikken G.L.J.A., Folling J., Wyder P., *Phys. Rev. Lett.*, **2001**, *87*, p. 236602.
- [6] Krstic V., Rikken G.L.J.A., *Chem. Phys. Lett.*, **2002**, *364*, p. 51.
- [7] Dunitz J.D., Karrer A., Wallis J.D., *Helv. Chim. Acta*, **1986**, *69*, p. 69.
- [8] Karrer A., Dunitz J.D., Wallis J.D., Hilti B., Mayer C.W., Buerkle M., Pfeiffer J., *Helv. Chim. Acta*, **1987**, *70*, p. 942.
- [9] Zambounis J.S., Mayer C.W., Hauenstein K., Hilti B., Hoffner W., Pfeiffer J., Buerkle M., Rihs G., *Adv. Mater.*, **1992**, *4*, p. 33.
- [10] Matsumiya S., Izuoka A., Sugawara T., Tsurishi T., Kawada Y., Tokumoto M., Madoka M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1993**, *66*, p. 1949.
- [11] a) Wallis J.D., Griffiths J.-P., *J. Mater. Chem.*, **2005**, *15*, p. 347 ; b) Griffiths J.-P., Nie H., Brown R.J., Day P., Wallis J.D., *Org. Biomol. Chem.*, **2005**, *3*, p. 2155.
- [12] a) Gomez R., Segura J.L., Martin N., *Org. Lett.*, **2000**, *2*, p. 1585 ; b) Gomez R., Segura J.L., Martin N., *J. Org. Chem.*, **2000**, *65*, p. 7566 ; c) Zhou Y., Zhang D., Zhu L., Shuai Z., Zhu D., *J. Org. Chem.*, **2006**, *71*, p. 2123.
- [13] Chesney A., Bryce M.R., *Tetrahedron: Asymmetry*, **1996**, *7*, p. 3247.
- [14] Coronado E., Galán-Mascarós J.R., Gómez-García C.J., Murcia-Martinez A., Canadell E., *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, p. 8072.
- [15] a) Grüner G., *Rev. Mod. Phys.*, **1988**, *60*, p. 1129 ; b) Jérôme R., Schulz H.J., *Adv. Phys.*, **1982**, *31*, p. 299.
- [16] a) Réthoré C., Fourmigué M., Avarvari N., *Chem. Commun.*, **2004**, p. 1384 ; b) Réthoré C., Fourmigué M., Avarvari N., *Tetrahedron*, **2005**, *61*, p. 10935.
- [17] Réthoré C., Madalan A., Fourmigué M., Canadell E., Lopes E.B., Almeida M., Clérac R., Avarvari N., *New. J. Chem.*, **2007**, *31*, p. 1468.
- [18] Réthoré C., Suisse I., Agbossou-Niedercorn F., Guillemin E., Llusar R., Fourmigué M., Avarvari N., *Tetrahedron*, **2006**, *62*, p. 11942.
- [19] a) Ángyán J., Poirier R.A., Kucsman Á., Csizmadia I.G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, p. 2237 ; b) Iwaoka M., Takemoto S., Tomoda S., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, p. 10613.
- [20] Cozzolino A.F., Vargas-Baca I., Mansour S., Mahmoudkhani A.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, p. 3184.
- [21] Batail P., Boubekour K., Fourmigué M., Gabriel J.-C.P., *Chem. Mater.*, **1998**, *10*, p. 3005.
- [22] Réthoré C., Avarvari N., Canadell E., Auban-Senzier P., Fourmigué M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, p. 5748.
- [23] Whangbo M.-H., Williams J.M., Leung P.C.W., Beno M.A., Emge T.J., Wang H.H., *Inorg. Chem.*, **1985**, *24*, p. 3500.
- [24] a) Allgeier A.M., Mirkin C.A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, *37*, p. 894 ; b) Gregson C.K.A., Gibson V.C., Long N.J., Marshall E.L., Oxford P.J., White A.J.P., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, p. 7410.
- [25] a) Tsuji J., Takahashi H., Morikawa M., *Tetrahedron Lett.*, **1965**, p. 4387 ; b) Trost B.M., Fullerton T.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, *95*, p. 292 ; c) Trost B.M., Crawley M.L., *Chem. Rev.*, **2003**, *103*, p. 2921.
- [26] Dorta R., Broggini D., Stoop R., Rüegger H., Spindler F., Togni A., *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*, p. 267.
- [27] Réthoré C., Riobé F., Fourmigué M., Avarvari N., Suisse I., Agbossou-Niedercorn F., *Tetrahedron: Asymmetry*, **2007**, *18*, p. 1877.



Narcis Avarvari

est chargé de recherche au CNRS dans le laboratoire « Chimie et ingénierie moléculaire d'Angers » (CIMA)*, à l'Université d'Angers, qu'il a intégré en 2001 après avoir passé deux années à l'Institut des Matériaux de Nantes. Son travail a été récompensé en **2007** par le **prix de la division Chimie de coordination** de la SCF, ainsi que par la médaille « Gheorghe Spacu » de la Société Roumaine de Chimie.

* CIMA, UMR 6200 CNRS/Université d'Angers, UFR Sciences, bât. K, 2 bd Lavoisier, 49045 Angers Cedex.
Courriel : narcis.avarvari@univ-angers.fr

L'électrochimie moléculaire pour sonder les secrets de la réactivité redox

Marc Robert et Cyrille Costentin

Résumé	Comprendre jusqu'à un niveau moléculaire les processus chimiques déclenchés par un transfert d'électron (transfert de charge couplé à une coupure de liaison ou à un (plusieurs) transfert(s) de protons par exemple) peut être réalisé grâce aux méthodes, outils et concepts de l'électrochimie moléculaire. Cette dernière permet de contribuer de façon significative à la compréhension de la réactivité (électro)chimique sur un plan fondamental, ouvrant la voie à une meilleure description de nombreux processus biologiques et naturels.
Mots-clés	Électrochimie moléculaire, voltammétrie cyclique, transfert d'électron dissociatif, transfert couplé d'électron et de proton.
Abstract	Molecular electrochemistry as a tool for unravelling redox reactivity mystery The understanding of complex chemical processes triggered by electron transfer (e.g. dissociative electron transfer or proton-coupled electron transfer) at a molecular level is one of the main goal of molecular electrochemistry, which significantly contributes to the general understanding of fundamental (electro)chemical reactivity, thus opening a door towards a better comprehension of several and important biological or natural processes.
Keywords	Molecular electrochemistry, cyclic voltammetry, dissociative electron transfer, proton-coupled electron transfer.

L'électrochimie moléculaire est cette partie de l'électrochimie dont l'objet est d'étudier les changements moléculaires consécutifs à une réaction d'oxydation ou de réduction. En effet, si un grand nombre de réactions redox de la chimie organique ou inorganique ont finalement peu d'impact sur la structure des molécules impliquées (réactions de type sphère externe), tel n'est pas le cas dans de nombreuses autres situations pour lesquelles le transfert d'électron peut aller jusqu'à la rupture ou la formation d'une liaison covalente. La chimie des transferts d'électrons permet ainsi de déclencher aussi bien une chimie radicalaire qu'acido-basique (dans le sens de Brønsted et de Lewis), en offrant potentiellement un meilleur contrôle de la sélectivité que les méthodes non électrochimiques, notamment en raison de la maîtrise du potentiel auquel les réactions sont déclenchées.

Si les premières heures de la polarographie (Heyrovsky et la prolifique école tchèque à partir de 1922, Kholtoff, Lingane et leurs « fils scientifiques » aux États-Unis à partir du milieu des années 30) peuvent être légitimement considérées comme les balbutiements de l'électrochimie moléculaire, ce n'est qu'avec les développements de l'électronique (transistors, amplificateurs opérationnels) et la mise au point des premiers potentiostats à la fin des années 50 qu'elle a pu pleinement se développer, depuis l'étude et la mise en équations de processus réactionnels multi-étapes au moyen de méthodes comme la voltammétrie cyclique par exemple [1], jusqu'à la mise au point des techniques les plus récentes comme la microscopie électrochimique [2] ou l'emploi d'ultramicroélectrodes, voire de nanoélectrodes pour des applications dans le domaine des sciences du vivant ou des études plus fondamentales pour sonder des processus redox ultra-rapides [3].

Ses champs d'investigation vont ainsi de l'étude de la réactivité de petites molécules organiques jusqu'à l'étude de

la réactivité d'édifices moléculaires biologiques (enzymes et protéines redox, brins et « bouts » d'ADN), éventuellement accrochés ou assemblés sur des électrodes solides (or, carbone, silicium...). Parmi les domaines d'application irrigués par les connaissances issues de l'électrochimie moléculaire, en particulier de la compréhension des propriétés de conduction électronique et de transduction à l'échelle moléculaire, figurent en bonne place le développement de capteurs et biocapteurs et celui d'une électronique moléculaire organique (pour l'instant encore balbutiante).

L'électrochimie moléculaire n'est donc pas un simple ensemble de techniques expérimentales bien établies, même si cet aspect a été central dans son développement et son succès. C'est aussi, et surtout, un outil particulièrement puissant pour étudier la réactivité sous transfert électronique à l'échelle moléculaire, expliciter les mécanismes mis en jeu d'une part, et dégager d'autre part les grands vecteurs commandant les phénomènes observables permettant parfois d'aboutir, à partir d'hypothèses raisonnables, à des modèles structure-réactivité basés sur des expressions analytiques facilement évaluables et exportables, par leurs généralités, à une multitude d'autres situations expérimentales.

Nous allons illustrer ici cette approche avec deux grands types de réactions : les transferts d'électron dissociatif d'abord, puis les transferts couplés d'électron et de proton (figure 1), des réactions dont on verra par la suite qu'elles sont impliquées dans de nombreux processus biologiques et naturels.

Quelques mots sur les méthodes expérimentales

Les résultats présentés ici ont été obtenus à l'aide de la voltammétrie cyclique, qui permet de mesurer le courant

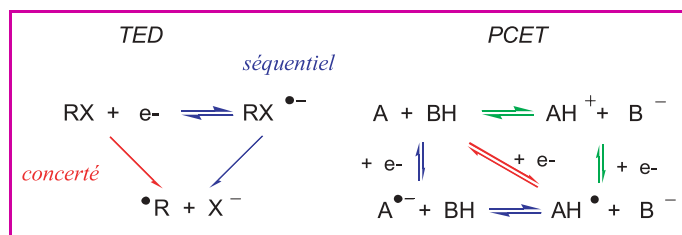


Figure 1 - Transfert d'électron dissociatif (TED) et transfert couplé d'électron et de proton (PCET). Cas d'une réduction, chemins réactionnels concertés (rouge) et séquentiels (bleu, vert) (la transposition à une réaction d'oxydation est immédiate).

résultant des processus redox à une électrode solide lorsqu'on y applique un potentiel variant linéairement avec le temps (vitesse de balayage en V/s). La différence de potentiel relativement à une électrode de référence est délivrée par un générateur de tension et le courant est recueilli à une troisième électrode (contre-électrode), la mesure étant réalisée automatiquement à chaque pas de potentiel par un dispositif électronique (potentiostat). Cette mesure résolue en temps du courant fournit une quantification directe de la vitesse de la réaction cinétiquement déterminante du processus ayant lieu (figure 2). Notons qu'il y a une compétition cinétique entre d'une part la réaction (électro)chimique la plus lente et d'autre part la diffusion. La possibilité d'augmenter la vitesse de balayage (d'une fraction de V/s à quelques milliers de V/s de façon routinière), ce qui revient à augmenter la vitesse de diffusion des molécules vers la surface de l'électrode, permet dans certains cas de passer progressivement d'un contrôle cinétique par la diffusion à un contrôle par une réaction chimique ou électrochimique [1c].

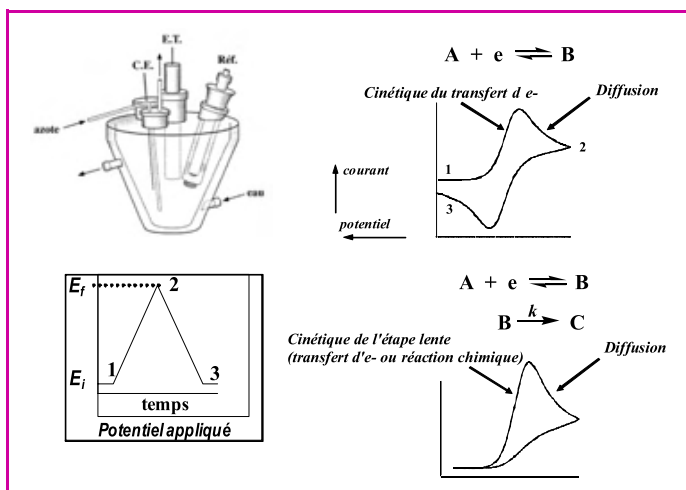


Figure 2 - Voltammétrie cyclique : cellule à trois électrodes, rampe linéaire de potentiel appliquée à l'électrode de travail (à gauche) ; voltammogrammes pour une réaction de transfert d'électron réversible et pour une réaction couplant transfert d'électron et réaction chimique consécutive rapide (à droite).

Les courants de réduction sont orientés vers le haut, les potentiels négatifs vers la droite.

Deux difficultés pratiques principales sont rencontrées dans ce type d'étude cinétique. La première est liée au matériau d'électrode (carbone, métal ou semi-conducteur) qui peut interagir avec le substrat et/ou les produits issus des réactions redox (par physisorption, chimisorption...). Le cas

le plus spectaculaire et le plus extrême est sans doute illustré par la réduction à une électrode de carbone des sels d'aryl diazonium qui conduit à la modification du matériau par formation d'une liaison chimique avec le radical aryl produit au voisinage immédiat de la surface (cette méthode est d'ailleurs couramment utilisée pour fonctionnaliser chimiquement les surfaces de carbone, notamment les nanotubes) [4]. À moins bien sûr que l'objectif recherché soit de déposer (de façon contrôlée) des molécules sur une surface, il y a donc obligation à trouver un matériau d'électrode sur lequel les résultats sont reproductibles, un matériau se comportant comme un donneur ou un accepteur d'électron parfaitement « innocent » vis-à-vis de toute interaction avec les molécules en solution, une tâche pas toujours aisée ! Une autre possibilité consiste à éloigner réactifs et produits de la surface d'électrode en utilisant des médiateurs redox (« bus » à électrons), dont le rôle sera de transporter la charge depuis l'électrode jusqu'au cœur de la solution où il échangera un électron avec le substrat étudié, avant de revenir à l'électrode, ce qui aboutit *in fine* à l'observation d'un courant catalytique au niveau du potentiel redox du médiateur, courant dont l'analyse renseigne sur la cinétique du processus (méthode de catalyse redox, figure 3 [1c]).

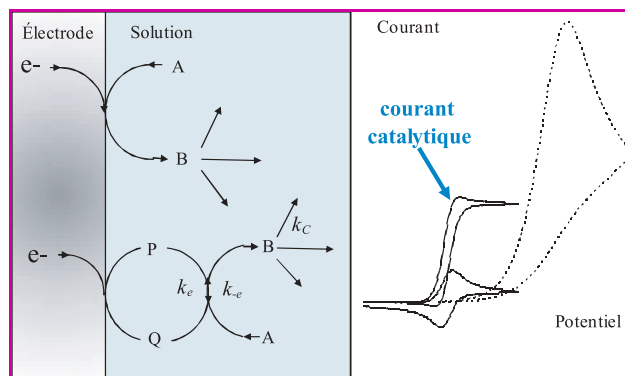


Figure 3 - Catalyse homogène d'un processus de réduction électrochimique ($\text{A} + e^- \rightarrow \text{B} \rightarrow \text{produits}$) par un médiateur redox ou « bus » à électrons (couple réversible P/Q).

Schéma réactionnel (à gauche) ; courbes de voltammétrie cyclique (à droite) : substrat A seul (courbe en pointillés), médiateur P seul (courbe réversible en traits pleins), substrat A + médiateur P (courbe irréversible en traits pleins indiquée par une flèche bleue). Les courants de réduction sont orientés vers le haut, les potentiels négatifs vers la droite.

La deuxième contrainte est la chute de tension (ou chute ohmique) due au passage de courant dans la solution électrolytique entre l'électrode de travail où les réactions ont lieu et l'électrode de référence, notamment dans les solvants aprotiques et lorsque les vitesses de balayage sont élevées. Ceci conduit à une déformation des signaux et par suite à des mesures cinétiques faussées. Une parade consiste à diminuer la taille de l'électrode de travail (la chute ohmique de la solution est en effet directement proportionnelle au rayon de l'électrode), mais le plus sûr moyen de s'affranchir de cette difficulté est de compenser la chute ohmique en réinjectant à l'électrode de travail une tension égale à la tension de chute ohmique. Ceci peut se faire de façon automatique à l'aide du dispositif contrôlant l'acquisition du signal (potentiostat avec système de compensation à contre-réaction positive par exemple) [1c].

Une dernière remarque nous amène à préciser que si la voltammétrie cyclique a l'avantage d'être relativement facile à mettre en œuvre et permet souvent, à partir des vagues

redox observées, d'identifier et de distinguer rapidement les processus globaux mis en jeu, les informations cinétiques obtenues comme la précision des mesures sont tout à fait similaires à celles des autres méthodes électrochimiques résolues en temps (saut potentiostatique, méthodes d'impédance...). Réciproquement, ces dernières n'offrent pas d'avantage particulier par rapport à la voltammétrie cyclique, si ce n'est d'être éventuellement plus adaptées (c'est-à-dire plus pratiques) à telle ou telle étude spécifique.

Transfert d'électron dissociatif

Une base essentielle de la chimie des transferts d'électrons est son association avec un bouleversement de la structure moléculaire, notamment une ou des ruptures de liaison. Comment les électrons cassent-ils les liaisons (*transfert d'électron dissociatif*, TED) est, dans ce cadre, une question fondamentale. Plus généralement, elle se trouve au cœur de la réactivité chimique et du fonctionnement de nombreux systèmes biologiques [5-6]. Un exemple concerne une classe d'enzymes anaérobies, les *déhalogénases réductrices*, qui utilisent pour substrats des molécules chlorées et polychlorées, polluants majeurs des eaux et des sols. Ces enzymes fonctionnent par un mécanisme de « déhalo-respiration », dans lequel la coupure successive d'une ou plusieurs liaisons carbone-chlore permet de libérer l'énergie nécessaire à la synthèse d'ATP (*figure 4*).

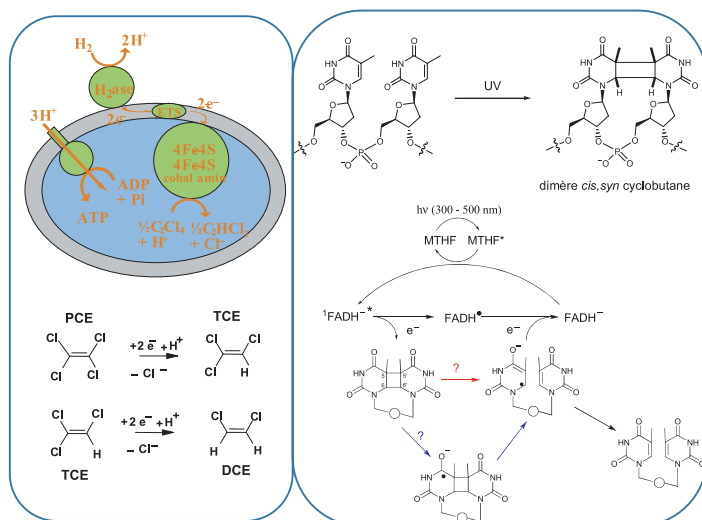


Figure 4 - Réduction du tétrachloroéthène par une enzyme de type *déhalogénase réductrice* (à gauche) ; lésion photoinduite (UV) sur un brin d'ADN et réparation catalytique par transfert d'électron dissociatif par une enzyme de type *photolyase* (à droite).

Un autre exemple emprunté aux sciences du vivant concerne la réparation de lésions de l'ADN à l'origine des cancers de la peau (dimères formés par appariement de deux bases (thymine) adjacentes suite à une surexposition au soleil) par des enzymes redox de type *photolyase*, qui fonctionnent selon un mécanisme catalytique déclenché par un transfert d'électron vers la lésion et suivi de la coupure du motif dimère pour reformer la séquence normale du brin d'ADN initial (*figure 4*) [7].

Une réaction de TED peut avoir lieu en une étape avec passage par un seul état de transition le long du chemin réactionnel. Transfert de charge et rupture de liaison sont alors simultanés (on parle de TED concerté). Parfois au contraire, l'électron injecté dans la molécule peut être

localisé temporairement dans une orbitale vacante énergétiquement accessible (par exemple l'orbitale LUMO de type π^* des cycles aromatiques), avant que la liaison covalente portant le groupe partant ne soit rompue dans une seconde étape (celle-ci peut être décrite comme un TED concerté intramoléculaire), ce qui implique le passage par un second état de transition (on parle alors de TED séquentiel). Dans tous les cas, il y a en fait une compétition entre les deux mécanismes et la voie suivie est la plus favorable sur un plan énergétique, c'est-à-dire celle passant par l'état de transition le plus bas en énergie. Pour décrire les réactions de TED concerté par un modèle structure-réactivité adéquat, il n'est pas question d'utiliser le modèle de Hush-Marcus [8] puisque les modes de vibration altérés par la réaction ne sont pas harmoniques (coupure de liaison). Le modèle de Hush-Marcus permet en effet de décrire les transferts de charge par sphère externe, c'est-à-dire sans changement important de la structure moléculaire, tandis que les réactions de TED concerté sont des réactions dites par sphère interne, avec la rupture d'une liaison covalente au cours du processus.

La réaction de TED concerté est décrite à l'aide de deux états électroniques (c'est un point commun avec le modèle de Hush-Marcus), dont l'intersection définit l'état de transition du processus (réaction adiabatique). Le premier état permet de modéliser l'énergie des réactifs (molécule $\text{R-X} + \text{e}^-$, X groupe partant) et on utilise pour cela une courbe de type Morse (la coordonnée de réaction est donc l'élongation de la liaison RX). Le second état permet de décrire l'énergie des produits coupés et on prend pour ce faire la partie répulsive de la courbe de Morse précédente (*figure 5*). Ce modèle a été initialement proposé par Savéant en 1987 [1c]. Dans sa version la plus simple, l'énergie des électrons dans l'électrode est assimilée au niveau de Fermi. On notera que le modèle est valable aussi bien pour des réactions ayant lieu à une électrode, comme illustré dans la suite, que pour des transferts électroniques homogènes.

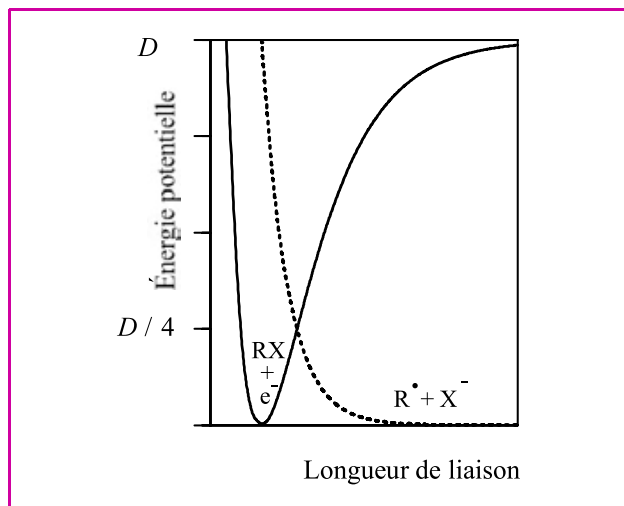


Figure 5 - Courbes d'énergie potentielle pour un transfert d'électron dissociatif concerté (réactifs : trait plein, produits : pointillé). L'intersection des deux courbes définit l'état de transition de la réaction. Cas d'une réduction.

On peut alors assez aisément démontrer que la barrière d'enthalpie libre $\Delta G^\ddagger$ est liée à l'enthalpie libre standard de la réaction ΔG^0 par une relation quadratique (ce formalisme est similaire à celui obtenu dans le modèle de Hush-Marcus,

c'est là un autre point commun avec ce modèle) [5-6]. Dans le cas d'une réaction de réduction ($\text{RX} + \text{e}^- \rightarrow \text{R}^\bullet + \text{X}^-$) à une électrode, les relations obtenues s'écrivent :

$$\Delta G^\ddagger = \frac{\lambda}{4} \left(1 + \frac{\Delta G^0}{\lambda} \right)^2 = \frac{\lambda}{4} \left(1 + \frac{E_{\text{électrode}} - E_{\text{RX} \rightarrow \text{R}^\bullet + \text{X}^-}^0}{\lambda} \right)^2$$

$$\alpha = \frac{\partial \Delta G^\ddagger}{\partial \Delta G^0} = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\Delta G^0}{\lambda} \right) = \sqrt{\frac{\Delta G^\ddagger}{\lambda}} \quad (1)$$

$$k_{\text{ET}} = Z e^{-\Delta G^\ddagger / RT}, \quad \lambda = \lambda_{\text{solvant}} + D$$

Dans ces équations, k_{ET} est la constante de vitesse du transfert électronique, Z est la fréquence de collision de la molécule sur la surface de l'électrode, $E_{\text{électrode}}$ et $E_{\text{RX} \rightarrow \text{R}^\bullet + \text{X}^-}^0$ sont respectivement le potentiel de l'électrode et le potentiel standard du couple $\text{RX}/\text{R}^\bullet + \text{X}^-$, α est le coefficient de transfert de la réaction ou facteur de symétrie (c'est un nombre sans dimension compris entre 0 et 1), tandis que λ est l'énergie de réorganisation mise en jeu dans la réaction (cette énergie est égale à la valeur prise par $4\Delta G^\ddagger$ lorsque $\Delta G^0 = 0$ d'après l'équation (1)). λ comprend deux termes additifs : d'une part l'énergie de dissociation homolytique de la liaison rompue D (i.e. l'enthalpie standard de réaction de $\text{RX} \rightarrow \text{R}^\bullet + \text{X}^\bullet$), et d'autre part λ_{solvant} qui mesure l'énergie de réorganisation du solvant autour de la molécule RX au cours du processus (cette dernière contribution est due au changement de la charge totale portée par la molécule, ce qui induit un changement de la polarisation du solvant).

L'enthalpie libre standard de réaction ΔG^0 (l'opposé de la « force motrice » de la réaction) est beaucoup plus négative que pour un simple transfert d'électron, car les produits formés sont plus stables (il y a un gain thermodynamique dû à la rupture de liaison). C'est une première différence majeure avec un transfert de charge sans bouleversement moléculaire important (transfert d'électron de type sphère externe). Par ailleurs, l'énergie de réorganisation λ , qui est comme indiqué précédemment la somme d'une contribution du solvant λ_{solvant} (mineure) et d'une contribution interne (majeure) égale à l'énergie de dissociation homolytique de la liaison rompue D , est sensiblement plus grande. Cette énergie de réorganisation différencie *fondamentalement* la cinétique d'un transfert d'électron de type sphère externe d'un transfert d'électron dissociatif concerté. Ce dernier est intrinsèquement plus lent du fait même d'une grande barrière intrinsèque, et cette lenteur se répercute sur la forme des courbes obtenues lors des expériences de voltammétrie cyclique par exemple.

En effet, en voltammétrie cyclique, fixer la vitesse de balayage revient à fixer l'énergie d'activation de la réaction au pic de la courbe et ce, quel que soit le mécanisme suivi (à partir du pic et au-delà, le courant est contrôlé par la diffusion des réactifs vers la surface de l'électrode, phénomène indépendant du mécanisme réactionnel et uniquement modulé par la vitesse de balayage expérimentale). La position du pic (potentiel $E_{\text{électrode}}$, équation (1)) s'ajuste en fonction de l'énergie de réorganisation λ et du potentiel standard E^0 du processus, qui est plus positif pour un TED concerté que pour un TED séquentiel car dans ce dernier cas, l'espèce formée est instable (autrement dit l'espèce formée est plus haute en énergie, beaucoup plus que les fragments coupés issus d'un TED concerté). Parallèlement, les largeurs de vague sont

plus grandes pour un TED concerté ; on peut en effet relier le coefficient de transfert α (équation (1)) au pic de la vague à la largeur de la vague à mi-hauteur par la relation suivante [1c, 6] :

$$\alpha = \frac{\partial \Delta G^\ddagger}{\partial \Delta G^0} = \sqrt{\frac{\Delta G^\ddagger}{\lambda}} = 1,857 \frac{RT}{F \times |E_p - E_{p/2}|}$$

où R est la constante des gaz parfaits, T la température, F la constante de Faraday, E_p le potentiel au pic de la vague et $E_{p/2}$ le potentiel à mi-hauteur du pic. Ceci implique bien que les vagues sont plus larges pour une réaction concertée en raison d'une valeur de λ plus grande.

La coupure réductrice de liaisons azote-halogène dans une famille de sulfonamides N-halogénés permet d'illustrer ces remarques [9]. Sur la *figure 6*, on peut remarquer que le dérivé chloré (2b) est réduit beaucoup plus facilement que le dérivé fluoré (2a) ; la première vague sur la figure correspond pour chaque composé à la rupture de la liaison N-X, X = Cl, F) et que la vague est sensiblement plus large. Ceci traduit à la fois le fait que le potentiel standard dans le cas du dérivé chloré est plus positif (contrôle de la position du pic) et que le transfert d'électron est plus lent (contrôle de la largeur du pic). Avec le dérivé chloré, la réaction est de type TED concerté, une liaison est coupée dans l'étape cinétiquement déterminante, la barrière intrinsèque est élevée, la courbe mesurée est large (environ 170 mV à mi-hauteur). Au contraire, avec le dérivé fluoré, la vague est beaucoup plus négative car le potentiel standard est celui de la formation

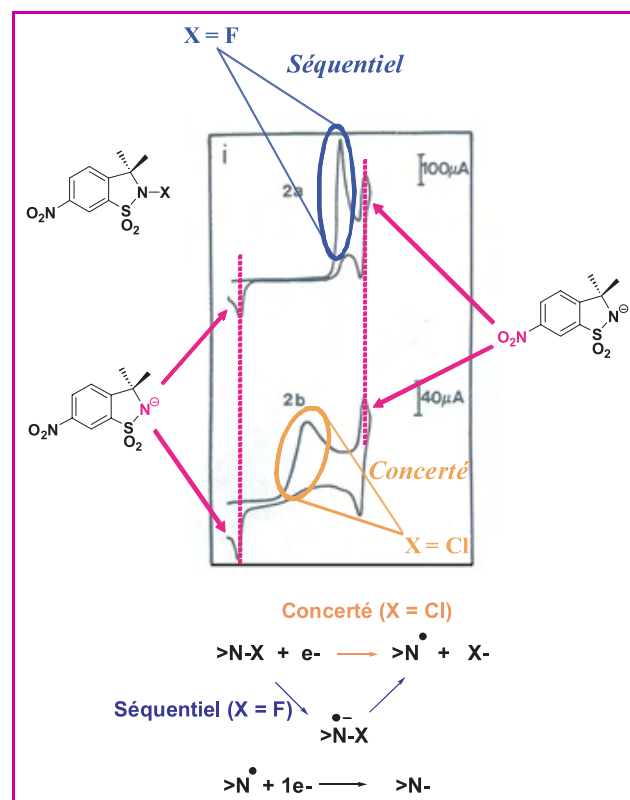


Figure 6 - Voltammogrammes obtenus lors de la réduction électrochimique de sulfonamides N-halogénés (2a : dérivé fluoré ; 2b : dérivé chloré) dans l'acétonitrile à une électrode de carbone (disque de diamètre 3 mm), à une vitesse de 0,5 V/s.

Horizontalement, le potentiel est compris entre +1 et -1,5 V vs ECS (électrode au calomel saturé), de la gauche vers la droite. Les courants de réduction sont orientés vers le haut.

d'un radical anion intermédiaire (TED séquentiel), potentiel que l'on peut identifier comme l'énergie de l'orbitale π^* du cycle aromatique. Simultanément, le transfert d'électron est rapide (transfert de type sphère externe, pas de bouleversement important de la structure), ce qui conduit à une vague « fine » (typiquement 60 mV à mi-hauteur, il y a dans ce cas un contrôle cinétique du processus par la coupure de liaison).

Malgré ou grâce à sa relative simplicité, le modèle du transfert d'électron dissociatif concerté est d'une remarquable robustesse. Les expressions analytiques issues de ce modèle sont facilement applicables, par leur généralité, à un grand nombre de situations expérimentales (coupures de liaisons C-halogène, N-halogène, C-O, O-O, C-S, S-S...). Dans toutes les réactions de la chimie où ces processus sont à l'œuvre, la réactivité et le mécanisme suivent principalement contrôlés par trois facteurs structuraux : la force de la liaison rompue, l'énergie de la plus basse orbitale vacante (*i.e.* potentiel redox du couple $RX/RX^{\bullet-}$), et le potentiel d'oxydation (*i.e.* la stabilité) du groupe partant [5-6]. S'il n'est pas question dans le cadre de cet article d'aller plus loin dans l'analyse théorique de ces réactions, il convient néanmoins de noter qu'au cours des dernières années, d'importants développements ont permis d'affiner le modèle. Le rôle du solvant dans la nature du mécanisme suivi a notamment été mis évidence ; il a également été possible d'identifier plusieurs cas expérimentaux pour lesquels le mécanisme (concerté vs séquentiel) change suivant l'énergie de l'électron injecté dans la molécule (réaction concertée à une électrode vs mécanisme séquentiel déclenché par une molécule donneur photo-excitée), un phénomène contre-intuitif de prime abord [5-6]... L'étude détaillée du caractère adiabatique ou non de la réaction suivant la nature de l'intersection des surfaces d'énergie mises en jeu a par ailleurs été entreprise, ainsi que le rôle de possibles interactions attractives entre fragments coupés en solvant polaire (TED concerté dit « collant ») sur la dynamique du processus.

La déchloration des dérivés aliphatiques et éthyléniques chlorés et polychlorés, qui sont des polluants majeurs des eaux et des sols à proximité des sites industriels, est un exemple qui nous a permis de mettre à profit l'utilisation de l'électrochimie pour caractériser de façon détaillée le fonctionnement d'une enzyme de type déhalogénase (*Sulfurospirillum multivorans*, figure 7). Cette enzyme a la

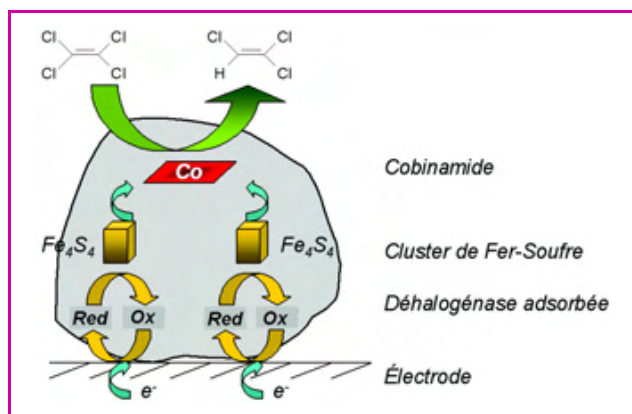


Figure 7 - Principe de fonctionnement d'une enzyme déhalogénase réductrice (*Dehalospirillum multivorans*) adsorbée sur une électrode de carbone en présence d'un co-substrat redox (Red : méthylviologène).

particularité de transformer le tétrachloroéthène (PCE) en tri-puis (Z)-1,2-dichloroéthène, dans un véritable mécanisme de « déhalo-respiration », au cours duquel la coupure successive d'une ou plusieurs liaisons carbone-chlore permet de libérer l'énergie nécessaire à la synthèse d'ATP. L'utilisation de ces enzymes déhalogénase réductrice pourrait constituer une alternative aux méthodes de déhalogénéation abiotiques (méthodes aussi peu efficaces que mal maîtrisées pour l'instant). Outre la quantification de la cinétique de fonctionnement de cette enzyme adsorbée sur des électrodes de carbone et la détermination du potentiel standard des centres accepteurs d'électron dans l'enzyme, nous avons pu montrer en nous appuyant sur les modèles théoriques que la réaction clef de déchloration du substrat par le cofacteur (complexe de cobalt porté au degré d'oxydation +I) ne consistait ni en une réaction de TED concerté, ni en une réaction de TED séquentiel. Au contraire, le dérivé chloré entre dans la sphère de coordination du cobalt au cours du processus [10].

Transfert couplé d'électron et de proton

Les réactions de transfert d'électron dissociatif permettent d'illustrer l'idée d'un bénéfice lié à la simultanéité des étapes en jeu (transfert de charge + coupure de liaison). Ce couplage intime conduit à un « gain thermodynamique » (*i.e.* à un surcroît de « force motrice », c'est-à-dire à une enthalpie libre standard de réaction plus négative). Cette « force motrice » est d'autant plus grande que la liaison rompue est forte. Il y a néanmoins un « prix cinétique à payer », puisqu'une grande énergie de liaison implique une enthalpie libre d'activation standard (barrière intrinsèque) élevée, ce qui ralentit le processus (équation (1)). Les réactions couplées de transfert d'électron et de proton sont un autre exemple où la concertation des deux étapes élémentaires conduit à un gain thermodynamique par rapport à l'étape cinétiquement limitante des chemins réactionnels séquentiels, impliquant d'abord un transfert d'électron (EP) ou un transfert de proton (PE, figure 8) [11].

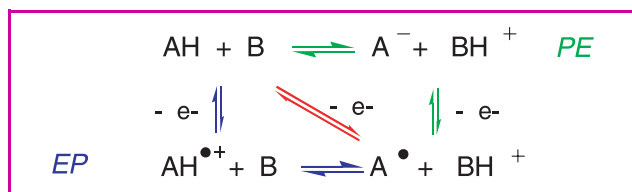


Figure 8 - Oxydation couplée à un transfert de proton (PCET). Chemins de réaction concerté (rouge) et séquentiels (EP, bleu ; PE, vert).

Au-delà de la similitude apparente avec les transferts de charge dissociatifs concertés, la concertation du transfert électron/proton pourrait jouer un rôle important dans l'efficacité de nombreux processus enzymatiques et naturels [12]. Le plus « célèbre » d'entre eux est sans doute la photosynthèse, qui permet d'oxyder l'eau en dioxygène avec libération de deux électrons et deux protons par molécule oxydée ($2 H_2O \rightarrow O_2 + 4 e^- + 4 H^+$). Au niveau du centre de dégagement du dioxygène, l'oxydation de molécules d'eau ligandées par des atomes de manganèse met en jeu le départ successif de plusieurs protons. L'association transfert électron/proton intervient également avec l'oxydation intermédiaire d'une tyrosine liée par liaison

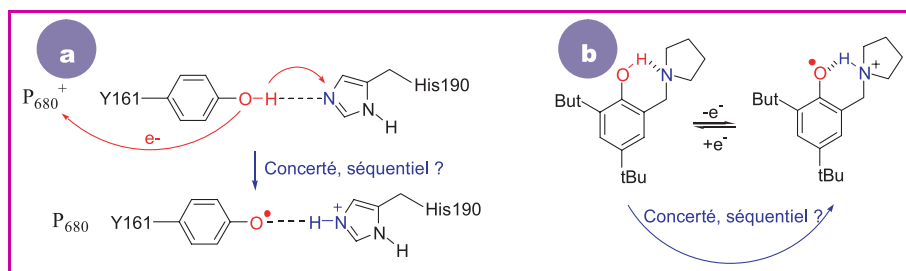


Figure 9 - (a) Oxydation de la tyrosine associée par liaison H à un résidu histidine (His 190) au sein du photosystème II ; (b) Oxydation d'un phénol biomimétique.

hydrogène à une histidine (figure 9a), par la chlorophylle photo-oxydée (P₆₈₀⁺).

L'oxydation de cet acide aminé se retrouve aussi au cœur du fonctionnement de plusieurs autres enzymes, notamment la *cytochrome c oxidase* ou encore la *ribonucléotide réductase*. Dans ce cadre, l'étude de l'oxydation à une électrode d'un phénol biomimétique (figure 9b) s'est avérée être une porte d'entrée extrêmement riche pour l'analyse des transferts concertés d'électron et de proton [13].

L'analyse des courbes de voltammétrie cyclique permet d'extraire les constantes de vitesse de transfert d'électron pour le processus d'oxydation. Ces voltammogrammes (figure 10a), chimiquement réversibles, consistent en l'oxydation monoélectronique du phénol et le transfert du proton phénolique vers la base azotée (le radical phénoxye est le produit thermodynamiquement stable). Lorsque le potentiel d'électrode est ramené à sa valeur de départ, le substrat initial est réobtenu (réduction du radical phénoxye et transfert retour du proton de la base azotée vers l'oxygène).

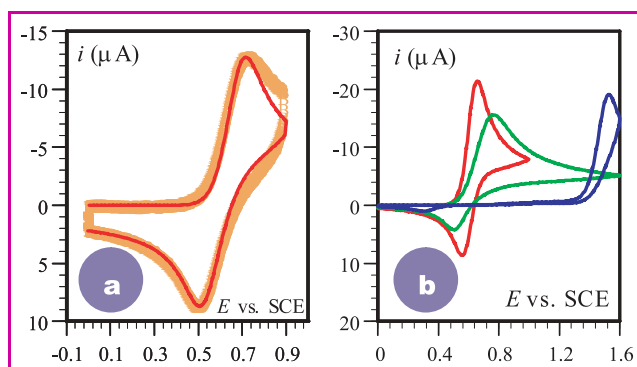


Figure 10 - a) Voltammogramme obtenu lors de l'oxydation électrochimique d'un phénol biomimétique (figure 9b) dans l'acétonitrile sur une électrode de carbone à une vitesse de 5 V/s (orange : courbe expérimentale ; rouge : courbe obtenue par simulation d'un mécanisme concerté de transfert d'électron et de proton) ; b) Courbes obtenues par simulation d'un mécanisme concerté (rouge) et séquentiel (vert, PE ; bleu, EP). Les courants d'oxydation sont orientés vers le haut.

La simulation des courbes expérimentales à partir des paramètres thermodynamiques pertinents montre que les mécanismes séquentiels EP (transfert d'électron suivi d'un transfert de proton dans une seconde étape) et PE (déprotonation initiale du phénol puis oxydation de l'anion phénoxyde) sont totalement incompatibles avec l'allure expérimentale des courbes obtenues (figure 10b). L'observation d'un effet cinétique isotopique indique par ailleurs que le transfert de

proton est impliqué dans l'étape cinétiquement déterminante du processus (le remplacement de l'hydrogène phénolique par un atome de deutérium permet en effet de mesurer un effet isotopique, certes modeste ($\sim 1,6$) mais réel). Il y a un transfert concerté d'électron (oxydation du phénol) et de proton (protonation de la base azotée). Le système évolue à travers un unique état de transition dont la position est déterminée par la réorganisation des atomes lourds

(phénol, molécules de solvant environnantes) et dans lequel l'électron et le proton sont transférés simultanément. Les expériences, répétées à diverses températures entre -20 et +20 °C, ont permis d'obtenir indépendamment l'énergie de réorganisation intrinsèque du processus (λ), ainsi que le facteur pré-exponentiel Z (équation (1)) [13].

À partir de travaux théoriques antérieurs, nous avons proposé un modèle des transferts concertés d'électron et de proton électrochimiques qui permet d'évaluer l'énergie de réorganisation, le facteur pré-exponentiel et finalement la constante de vitesse théorique en fonction de l'enthalpie libre de réaction [13]. Un bon accord entre les constantes de vitesse théoriques et expérimentales est obtenu sur l'exemple du phénol, ce qui permet de valider définitivement le mécanisme concerté. De façon générale, l'énergie de réorganisation dans un transfert concerté d'électron et de proton est peu différente de celle nécessaire à un transfert d'électron de type sphère externe. Par contre, le facteur pré-exponentiel Z peut, lui, être très inférieur au facteur de collision (processus non adiabatique). Ceci est lié au fait que le proton, en raison de sa faible masse, est transféré dans l'état de transition de la réaction à travers une barrière de potentiel (entre le centre donneur et le centre accepteur) par effet tunnel, et ce en raison de sa nature quantique. C'est là que réside le « prix cinétique à payer » pour que le chemin concerté soit suivi.

Au total, l'analyse des courbes électrochimiques associée à la simulation des différents mécanismes et au traitement théorique des lois de vitesse constitue une approche originale et particulièrement adaptée à l'identification de cas expérimentaux de transferts concertés d'électron et de proton et à leur analyse pour mettre à jour les facteurs clés qui les favorisent. Les prolongements naturels de ce travail concernent, d'une part l'étude des transferts couplés d'électron et de proton au niveau du centre de dégagement d'oxygène du photosystème II (oxydation de l'eau par des complexes de manganèse de haut degré d'oxydation), d'autre part la possibilité de concertation électron/proton avec un transport du proton à longue distance, une autre énigme de certains systèmes enzymatiques.

Conclusion

« Voir » les réactions chimiques à l'œuvre est un challenge auquel l'électrochimie moléculaire – ses méthodes et ses concepts, en association avec un travail de modélisation – contribue de façon décisive. Comme nous avons essayé de le montrer dans cet article, il ne s'agit pas tant d'une course à la résolution temporelle, mais bien plutôt d'extraire les informations thermodynamiques et cinétiques contenues dans les courbes expérimentales, puis de

confronter les résultats avec des modèles structure-réactivité et des calculs quantiques. C'est ainsi que nous avons pu analyser puis modéliser les réactions de *transfert d'électron dissociatif* et les réactions de *transfert couplé d'électron et de proton*. La compréhension à un niveau intime des différentes étapes élémentaires mises en jeu est un pas important dans l'étude de systèmes enzymatiques et naturels dans lesquels ces processus sont à l'œuvre. De ce point de vue, un exemple emblématique est fourni par la catalyse de l'oxydation de l'eau, qui revêt un intérêt très important pour les futures méthodes de bioproduction d'énergie renouvelable.

Remerciements

Ce travail n'aurait pas vu le jour sans l'aide, les conseils et la participation continue de Claude Andrieux et Jean-Michel Savéant, qui nous ont formés à l'électrochimie moléculaire, ni sans la contribution de nombreux étudiants, qui nous ont également accompagnés dans ces travaux. Qu'ils en soient tous chaleureusement remerciés.

Références

Les lecteurs intéressés par l'électrochimie et ses (nombreux) développements les plus récents pourront consulter le numéro thématique de *Chemical Reviews* de juillet 2008 (vol. 108, n° 7) entièrement consacré à l'électrochimie moléculaire et biomoléculaire.

- [1] a) Nicholson R. S., Shain I., Theory of stationary electrode polarography for a chemical reaction coupled between two charge transfers, *Anal. Chem.*, **1965**, 37, p. 178 ; b) Bard A.J., Faulkner L.R., *Electrochemical methods – Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, New York, **1980**, 2nd ed., **2000** ; c) Savéant J.-M., *Elements of Molecular and Biomolecular Electrochemistry: An Electrochemical Approach to Electron Transfer Chemistry*, John Wiley & Sons, Hoboken, N.J., **2006**.
- [2] Bard A.J., Mirkin M.V., *Scanning Electrochemical Microscopy*, Marcel Dekker, New York, **2001**.
- [3] a) Wightman R.M., Wipf D.O., High-speed cyclic voltammetry, *Accounts of Chemical Research*, **1990**, 23, p. 64 ; b) Wightman R.M., Probing cellular chemistry in biological systems with microelectrodes, *Science*, **2006**, 311, p. 1570 ; c) Amatore C., Arbault S., Guille M., Lemaître F., Electrochemical monitoring of single cell secretion: vesicular exocytosis and oxidative stress, *Chem. Rev.*, **2008**, 108, p. 2585.
- [4] Pinson J., Podvorica F., Attachment of organic layers to conductive or semiconductive surfaces by reduction of diazonium salts, *Chem. Soc. Rev.*, **2005**, 34, p. 429.
- [5] Costentin C., Robert M., Savéant J.-M., Electron transfer and bond breaking. Recent advances, *Chem. Phys.*, **2006**, 324, p. 40.
- [6] Houmam A., Electron transfer initiated reactions: bond formation and bond dissociation, *Chem. Rev.*, **2008**, 108, p. 2180.
- [7] Bousicault F., Robert M., Electron transfer in DNA and in DNA-related biological processes. Electrochemical insights, *Chem. Rev.*, **2008**, 108, p. 2622.
- [8] a) Marcus R.A., On the theory of electron transfer reactions. VI. Unified treatment for homogeneous and electrode reactions, *J. Chem. Phys.*, **1965**, 43, p. 679 ; b) Hush N., Adiabatic rate processes at electrodes. I. Energy-charge relationships, *J. Chem. Phys.*, **1958**, 28, p. 962.
- [9] Andrieux C.P., Differding E., Robert M., Savéant J.-M., Controlling factors in stepwise and concerted reductive cleavages. Illustrative examples in the electrochemical reduction of aromatic N-Halosultams, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, p. 6592.
- [10] a) Dieckert G., Gugova D., Limoges B., Robert M., Savéant J.-M., Electroenzymatic reactions. Investigation of a reductive dehalogenase by means of electrogenerated redox cosubstrates, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, p. 3583 ; b) Costentin C., Robert M., Savéant J.-M., Does catalysis of reductive dechlorination of tetra and trichloroethylene by vitamin B12 and corrinoid-based dehalogenases follow an electron transfer mechanism?, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, p. 12154.
- [11] Costentin C., Electrochemical approach to the mechanistic study of proton-coupled electron transfer, *Chem. Rev.*, **2008**, 108, p. 2145.
- [12] Huynh M.H.V., Meyer T.J., Proton-coupled electron transfer, *Chem. Rev.*, **2007**, 107, p. 5004.
- [13] Costentin C., Robert M., Savéant J.-M., Adiabatic and non-adiabatic concerted proton-electron transfers. Temperature effect in the oxidation of intramolecularly hydrogen-bonded phenols, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, p. 9953.



M. Robert



C. Costentin

Marc Robert (auteur correspondant, membre junior de l'Institut Universitaire de France) et **Cyrille Costentin** sont professeurs à l'Université Paris Diderot (Paris 7)*.

Marc Robert a reçu le **prix jeune chercheur de la division Chimie physique de la SCF-SFP** en 2006.

* Laboratoire d'Électrochimie moléculaire, UMR Université-CNRS 7591, Université Paris Diderot, 15 rue Jean-Antoine de Baïf, 75205 Paris Cedex 13.

Courriels : robert@univ-paris-diderot.fr, cyrille.costentin@univ-paris-diderot.fr



CNRS Formation Entreprises

Le CNRS | Annuaire | Mots-Clefs CNRS | Autres sites

Des formations aux technologies de pointe proposées aux entreprises par le CNRS

Stages de courte durée (3 à 5 jours), se déroulant dans les laboratoires du CNRS, regroupant une dizaine de stagiaires

Possibilité de stages en intra

Electronique
Génie logiciel
Modélisation, Information Scientifique et Technique
Traitement du signal, Optique, Vision 2D/3D
Mise en oeuvre de Matériaux
Caractérisation de Matériaux
Sécurité
Microscopies
Chimie, Chromatographie et Electrophorèse
Spectroscopie et Analyse
Spectrométrie de masse
Résonance Magnétique Nucléaire
Biologie
Collections et Moulages
Expérimentation animale
Qualité, Environnement

Centre de ressources en formation
Un problème de formation particulier ?
N'hésitez pas à nous consulter :
- par mail à 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>

Caractérisation des effets de taille finie dans les nano-objets

Apport de la modélisation

Florent Calvo

Résumé Les systèmes moléculaires finis présentent des propriétés physico-chimiques variant de façon non triviale avec leur taille. Au-delà des régimes mésoscopiques où peuvent s'appliquer des lois d'échelle, l'étude théorique de chaque nouvel objet requiert souvent un effort de modélisation à différents degrés selon que l'on s'intéresse à la morphologie, la thermodynamique ou encore la cinétique. Cette démarche est ici illustrée sur plusieurs exemples impliquant la structure d'agrégats métalliques libres, en interaction avec un fullerène, ou en alliages hétérogènes, en prenant éventuellement en compte la température finie. La relaxation sur de longues durées, dont l'étude est permise grâce à des méthodes statistiques, peut aussi révéler certains phénomènes atypiques tels que des chaleurs spécifiques négatives.

Mots-clés Agrégats, effets de taille finie, nano-objets, modélisation, simulation numérique, structure, thermodynamique, cinétique.

Abstract **Characterization of finite size effects in nano-objects: the contribution of modelling**
Finite molecular systems exhibit physical and chemical properties that vary with their size in a non trivial way. Beyond the mesoscopic regimes where scaling laws apply, the theoretical study of each new object often demands a significant effort in modelling. The modelling task itself varies depending on the goal, be it the morphology, thermodynamics or kinetics. Such an approach is illustrated here on several examples involving the structure of metallic clusters, either in free form, interacting with a fullerene, or in heterogeneous alloyed form, the finite temperature being possibly taken into account. The long-time relaxation, studied by means of statistical methods, may also reveal unconventional phenomena such as negative specific heats.

Keywords Clusters, finite size effects, nano-objects, modelling, numerical simulation, structure, thermodynamics, kinetics.

Les nanosciences ont aujourd'hui largement envahi le paysage scientifique, pour leurs promesses d'une manipulation et d'une fabrication accrues de molécules et matériaux aux propriétés sur mesure. Les bénéfices d'une telle miniaturisation sont souvent issus du fort rapport surface/volume présenté par les nanosystèmes, dont les applications les plus ambitieuses sont principalement attendues dans les domaines de l'électronique, du magnétisme, de l'optique et de la catalyse. Nous n'entrerons pas ici dans la description des procédés de synthèse des nanoparticules ni dans la revue de détail de leurs usages, tous deux très nombreux et objets d'ouvrages récents très complets [1]. Nous nous attarderons plutôt sur certaines difficultés d'aborder ces systèmes par la théorie et la justification d'une modélisation afin d'en déterminer les propriétés physico-chimiques.

D'un point de vue général, la diminution de la taille d'un matériau entraîne une variation de ses propriétés caractéristiques. L'énergie de liaison E par exemple subit une diminution pouvant être décrite en première approximation par des lois d'échelle similaires au modèle de la goutte liquide de la physique nucléaire selon :

$$\frac{E(N)}{N} \approx E_{\infty} + \frac{A}{N^{1/3}} + \frac{B}{N^{2/3}} + \dots$$

où N désigne le nombre d'atomes ou de molécules dans la nanoparticule, E_{∞} l'énergie de liaison du système

macroscopique, A et B des coefficients représentant respectivement des énergies de surface et de courbure. De telles lois décrivent assez bien le régime mésoscopique où la taille des objets est supérieure à plusieurs dizaines de nanomètres et sont vérifiées pour des propriétés aussi diverses que l'affinité électronique, la température de fusion ou l'activité catalytique (voir figure 1). Dans certains cas,

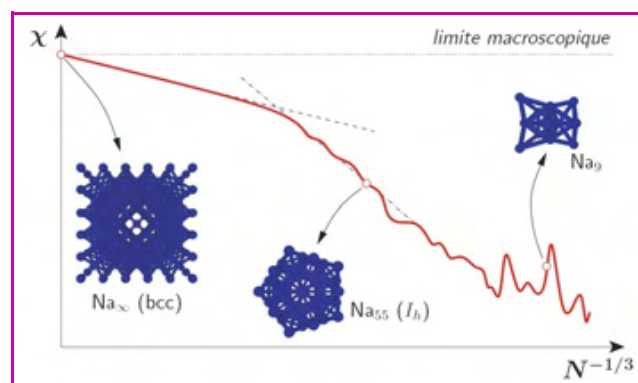


Figure 1 - Variations typiques d'une propriété physico-chimique χ avec l'inverse du rayon moyen $R = N^{-1/3}$ d'une nanoparticule.

Le présent cas illustre l'énergie de liaison du sodium. Deux régimes d'échelle sont indiqués par des lignes en tirets. Les plus grandes tailles sont cristallines (bcc), les tailles intermédiaires icosaoédriques en couches. Les plus petits agrégats présentent de forts effets non monotones et une grande dépendance de la structure vis-à-vis de la taille, à l'atome près.

Glossaire

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

Agrégats de van der Waals, ioniques : amas d'atomes ou de molécules liés par des interactions de dispersion (en $-1/r^6$) ou coulombiennes.

Effets non monotones : dont la variation avec un paramètre de contrôle n'est pas simplement croissante ou décroissante.

Ensembles canonique et microcanonique : ensembles de la mécanique statistique où la température et l'énergie totale sont respectivement les quantités conservées.

Ergodicité : un système est dit ergodique si chaque point de l'espace des phases est visité proportionnellement à sa densité d'états. Pratiquement, un système sera considéré comme non ergodique si certaines parties des espaces des phases ou des configurations, pourtant physiquement pertinentes, ne sont jamais visitées.

Interactions ionocovalentes : partiellement covalentes, ces liaisons possèdent un caractère également ionique dû à un transfert de charge (exemple : la liaison dans la molécule MgO).

Systèmes moléculaires finis : molécules, agrégats ou nanoparticules ; s'opposent aux phases condensées.

comme pour les moments magnétiques du fer nanométrique [2], on assiste à une *augmentation* de la propriété lorsque la taille diminue, ce qui rend d'autant plus attractives les nanoparticules magnétiques dans le contexte du stockage numérique.

Lorsque le nombre d'éléments diminue suffisamment, l'importance croissante de la surface peut conduire à des changements qualitatifs qui se manifestent de façon spectaculaire par l'apparition de structures en couches symétriques. Les icosaèdres sont un motif très répandu, notamment au sein des systèmes faiblement liés (gaz rares) ou des métaux simples et de transition, mais des motifs de moindre symétrie tels que les décaèdres de Mark ou les octaèdres tronqués peuvent également survenir [3]. Suivant la nature de la liaison chimique, des effets de couches électroniques sont également susceptibles de se produire, parfois en compétition avec des couches géométriques. Les structures en couche sont souvent associées à une plus grande stabilité et sont connues en spectrométrie de masse sous le nom de « nombres magiques » [4].

Alors que les propriétés fluctuent entre deux remplissages de couches successives, l'amplitude relative des fluctuations augmente progressivement lorsque la taille diminue encore, au point d'être comparable à la propriété elle-même [5]. Parfois, ces variations brutales sont amplifiées, voire issues de changements qualitatifs dans la liaison chimique : l'oxyde de magnésium par exemple évolue graduellement d'une liaison ionocovalente* dans la diatomique vers une liaison ionique pure dans le cristal, alors que le mercure n'acquiert son caractère métallique qu'au-dessus de plusieurs centaines d'atomes.

Dans ce régime des petites tailles, dont le seuil dépend du matériau et de la propriété considérés, les variations non monotones* deviennent particulièrement délicates à prédire et interpréter, rendant les approches théoriques exactes peu envisageables. Les surfaces de potentiel, reliant configuration atomique ou moléculaire et énergie de l'état électronique fondamental, doivent être explorées au cas par cas, notamment par la voie numérique. Les méthodes de chimie quantique, en particulier dans le domaine de la

théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT en initiales anglaises), ont récemment progressé au point de pouvoir traiter des dizaines de milliers d'atomes de façon statique lorsque les interactions sont à portée suffisamment courte (méthodes dites d'ordre N). Néanmoins, elles deviennent plus limitées dans le contexte dynamique et il est nécessaire de procéder à des approximations à mesure que la taille du système étudié ou que l'échelle de temps augmentent. Du point de vue des ordres de grandeur, indiquons que la DFT est couramment associée à une centaine d'atomes sur quelques dizaines de picosecondes, que des méthodes quantiques simples telles que les liaisons fortes permettent de traiter dix à cent fois plus d'atomes sur des durées dépassant la nanoseconde, et enfin que des modèles semi-empiriques et champs de forces explicites étendent ces nombres de nouveaux facteurs 100 à 1 000. Au-delà de ces échelles, des modèles mésoscopiques (gros grains) ou continus (méthodes d'éléments finis) permettent d'atteindre les tailles macroscopiques. Par ailleurs, l'exploration conformationnelle ne se mesure pas nécessairement par une durée physique mais plutôt par un nombre d'évaluations de l'énergie. Elle implique de ce fait un coût statistique élevé, même lorsqu'un biais fourni par l'intuition guide cette recherche. Une exploration intensive (ergodique*) des surfaces de potentiel est indispensable pour déterminer les structures stables rencontrées à basse température, mais aussi les possibles transitions entre ces structures pouvant se produire à température finie. Les nanosystèmes auxquels nous nous sommes intéressés, bien que dotés seulement de dizaines à centaines d'atomes, n'ont pu être abordés du point de vue statistique que grâce à un tel effort conséquent de modélisation, couplé à des stratégies de simulation puissantes basées sur les méthodes Monte Carlo et de dynamique moléculaire (voir encadré p. 34).

Quelques exemples d'applications de ces méthodes à l'étude de divers nano-objets, du point de vue de leurs propriétés statiques, mais aussi en prenant en compte les effets d'entropie et de température ainsi qu'éventuellement de dynamique, sont illustrés ci-après.

Transitions structurales

La morphologie de nanosystèmes est influencée par de multiples facteurs, aussi bien internes (taille, composition, éventuellement voie de préparation) qu'externes (température, pression, interaction avec un environnement solide ou liquide). Les transitions structurales dans les systèmes homogènes sont principalement dues à la compétition entre énergie de surface et contraintes internes. Par exemple, le motif icosaédrique est favorisé aux petites tailles dans les matériaux cristallisant en réseau cubique faces centrées, parce que les faces exposées présentent un caractère (111) dense. Aux grandes tailles, la pression exercée au cœur de l'icosaèdre augmente, pénalisant ce dernier aux dépens de motifs cubiques dont l'énergie de surface est moindre, mais pour lesquels la tension au cœur reste négligeable [6].

Dans les systèmes hétérogènes, la compétition entre différentes interactions est une cause fréquente de transition structurale. Le contact entre un agrégat de sodium et une molécule de fullerène, C_{60} , ainsi que la nature de l'objet formé par cette association, ont été un sujet controversé débattu entre groupes expérimentaux voici quelques années. Des mesures par spectrométrie de masse [7], notamment l'analyse de nombres magiques, ont été interprétées comme traduisant une couverture homogène et

Simulation moléculaire : optimisation globale et échantillonnage

Étant donnée une surface de potentiel $E(\mathbf{R})$, où $\mathbf{R}$ désigne la conformation atomique ou moléculaire du système étudié, l'*optimisation globale* consiste à déterminer la conformation d'énergie minimale, en principe occupée par le système à température nulle. L'*échantillonnage* de la surface de potentiel en fournit une représentation statistique, espérée représentative d'un ensemble caractérisé par la température (ensemble canonique), la pression (ensemble isotherme-isobare), etc. En pratique, échantillonnage et optimisation globale partagent une difficulté commune, qui réside dans le très grand nombre de minima locaux de la surface, croissant au moins exponentiellement avec le nombre d'atomes. Qu'une protéine parvienne à trouver sa structure native lui conférant sa fonction biologique a d'ailleurs été qualifié de paradoxal, compte tenu du nombre gigantesque de structures possibles. La surface $E(\mathbf{R})$ est généralement inconnue *a priori* dans sa globalité et doit être calculée en vol, ce qui rend bien plus délicates les approches basées sur les premiers principes. En dehors des cas où l'on ne s'intéresse qu'à une partie restreinte de l'espace des conformations, l'exploration ergodique de la surface passe donc plutôt par la modélisation. Dans tous les cas, elle s'effectue au moyen de simulations moléculaires, dont deux catégories principales sont à distinguer [1]. La *dynamique moléculaire* vise à résoudre les équations classiques du mouvement pour des conditions initiales imposées ; elle explore dans ses formes usuelles l'espace des phases des positions et vitesses. Les *méthodes Monte Carlo* reposent sur la construction d'une suite de conformations par perturbations aléatoires

successives (chaînes de Markov) selon des règles prédéfinies pour l'ensemble statistique voulu. Quelle que soit la méthodologie choisie, les conformations explorées appartiennent à une portion de l'espace d'autant plus vaste que l'énergie ou la température sont élevées, mais l'identification de structures stables nécessite invariablement leur refroidissement. Certaines méthodes telles que le Monte Carlo d'échange sont efficaces aussi bien pour l'échantillonnage à température finie que pour l'optimisation. Les approches Monte Carlo peuvent néanmoins être plus délicates à mettre en place pour des systèmes denses ou enchevêtrés (polymères ou biomolécules). Les méthodes de dynamique moléculaire, qui nécessitent de connaître le gradient de la surface, sont plus vulnérables aux instabilités numériques mais permettent seules la détermination de propriétés dépendant du temps telles que les constantes de diffusion. Il est parfois possible de chercher à échantillonner le long de coordonnées réactionnelles, en général pour estimer des variations d'énergies libres au lieu d'énergies internes. Des stratégies propres (méthodes de perturbation et intégration thermodynamiques, méthodes adaptatives telles que Wang-Landau ou métadynamique, etc.) sont disponibles dans ce but. Enfin, l'optimisation globale a également ses méthodes spécifiques (à fort contenu stochastique : sauts de bassins et algorithmes génétiques).

[1] a) Allen M.P., Tildesley D.J., *Computer Simulations of Liquids*, Oxford, 1987 ; b) Frenkel D., Smit B., *Understanding Molecular Simulation*, 2nd ed., Academic Press, NY, 2002.

plutôt isotrope du fullerène par le métal. D'autres mesures de dipôles et polarisabilités électriques [8] suggèrent en revanche une localisation du métal en un agrégat bien défini aux côtés du C_{60} . Nous avons entrepris de décrire ces agrégats en juxtaposant des modèles déjà éprouvés pour le sodium et le fullerène et en traitant spécifiquement l'interaction métal/carbone de façon semi-empirique. La contribution ionique du transfert partiel de charge au contact, résultant de la différence d'électronégativités entre éléments carbone et sodium, est ici rendue par des charges fluctuantes [9]. Un tel modèle, soigneusement paramétré grâce à des calculs traitant explicitement la structure électronique, permet une exploration efficace des surfaces de potentiel sur une grande gamme de tailles d'agrégats. Notre étude structurale a révélé que les atomes de sodium ont effectivement tendance à se répartir de façon isotrope lorsque leur nombre ne dépasse pas 7. Au-delà, un agrégat métallique nucléé et croît, captant progressivement les atomes auparavant isolés (voir figure 2).

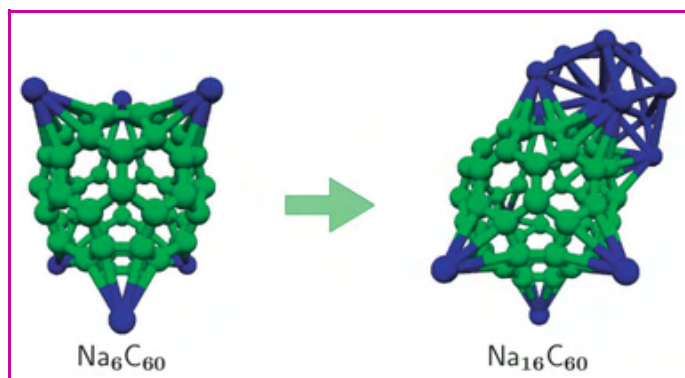


Figure 2 - Structures les plus stables identifiées pour les agrégats mixtes issus de l'interaction entre des atomes de sodium et un fullerène C_{60} . Six atomes de sodium se répartissent uniformément autour du fullerène (à gauche), mais seize d'entre eux forment une gouttelette métallique bien définie et quelques atomes éloignés (à droite).

Le transfert partiel de charge entre sodium et carbone renforce localement la liaison chimique, affaiblissant simultanément l'interaction entre atomes métalliques. Chargés, ceux-ci se repoussent mutuellement pour adopter une couverture quasi homogène en surface du fullerène. La charge transférée et le nombre d'atomes de sodium pouvant être au contact étant tous deux limités, la formation d'un trimère métallique finit par devenir préférable énergétiquement. La transition graduelle d'un régime de mouillage vers un régime ségrégué traduit donc une compétition entre liaisons métallique (intra-agrégat) et ionocovalente* (carbone/métal). Ces prédictions, qui ont permis de lever la controverse expérimentale, ont été confirmées depuis par de nouvelles mesures de photoionisation et photodissociation [10].

Rôle de l'entropie

Aux basses températures, la stabilité relative de structures moléculaires est principalement déterminée par des critères énergétiques provenant de la nature et de la force des liaisons chimiques. Des facteurs entropiques entrent en jeu lorsque la température devient significative. Plus précisément, si R_1 et R_2 désignent deux conformations d'énergies respectives E_1 et $E_2 > E_1$, la stabilité de ces conformations pourra s'inverser au-dessus d'une certaine température seuil T^* si les énergies libres satisfont à l'inégalité $E_1 - TS_1 > E_2 - TS_2$, $S_i(T)$ étant l'entropie de la conformation R_i . Un modèle simple mais réaliste consiste à ne considérer que la contribution vibrationnelle harmonique à l'entropie, soit :

$$S_i(T) = -k_B \sum_{\alpha} \ln[1 - \exp(-\hbar \omega_i^{(\alpha)} / k_B T)]$$

où $\omega_i^{(\alpha)}$ est la fréquence vibrationnelle du mode α de la conformation R_i , $\hbar$ et k_B les constantes de Planck réduite et

de Boltzmann. L'expression ci-dessus se simplifie à la limite classique $\hbar \rightarrow 0$ en :

$$S_i(T) \approx k_B \ln \prod_{\alpha} \frac{\hbar \omega_i^{(\alpha)}}{k_B T} = \nu k_B \ln \frac{\hbar \bar{\omega}_i}{k_B T}$$

ν et $\bar{\omega}_i$ désignant respectivement le nombre de modes vibrationnels et la fréquence géométrique moyenne. Le seuil de basculement de stabilité entre conformations satisfait donc approximativement la relation suivante :

$$T^* \approx \frac{E_2 - E_1}{\nu k_B \ln(\bar{\omega}_1 / \bar{\omega}_2)}$$

Ainsi, une transition induite par l'entropie se produira uniquement si $\bar{\omega}_1 > \bar{\omega}_2$, c'est-à-dire dans une vision topographique si la conformation la plus profonde de la surface d'énergie est aussi la moins évasée. De telles transitions induites par l'entropie, parfois multiples, ont pu être identifiées dans des agrégats métalliques [11] ou ioniques [12].

L'image rudimentaire précédente demeure en général valable lorsque les autres contributions à l'entropie (électronique, rotationnelle, etc.) sont prises en compte. Elle omet néanmoins une contribution, parfois essentielle : la dégénérescence énergétique. L'importance de cette dernière sur la structure la plus stable s'illustre sur des nanoparticules bimétalliques d'éléments semblables tels que le platine et le palladium. L'efficacité catalytique de ces métaux, déjà élevée pour chaque élément pur, s'avère encore améliorée lors de leur assemblage, comme en attestent diverses applications pour l'hydrogénation des composés aromatiques [13] ou la combustion du méthane [14] pour ne citer que quelques exemples. La structure stable d'un agrégat bimétallique est affectée par les compétitions entre rayons atomiques d'une part et entre énergies de surface d'autre part. Dans le cas de nanoparticules Pd-Pt, la structure généralement adoptée repose, au moins pour les petites tailles de quelques nanomètres, sur le motif icosaédrique. Des simulations ainsi que des mesures par spectroscopie d'absorption aux rayons X et microscopie électronique par transmission [15] indiquent que la surface de ces nanoparticules est enrichie en palladium. Les structures les plus stables issues de calculs numériques révèlent pourtant un ordre chimique interne sous l'aspect d'une alternance de couches successives de platine et de palladium. Cet ordre apparent contraste avec la structure cristalline cubique faces centrées des alliages Pd-Pt, formant des solutions solides quelle que soit la composition.

L'évolution des distributions d'énergie des isomères lorsque l'agrégat croît permet de rendre compte de cette transition vers la phase condensée [16]. Ces distributions peuvent être obtenues à partir de simulations numériques Monte Carlo, les configurations échantillonnées étant périodiquement soumises à des trempes afin d'identifier les isomères représentatifs. La figure 3 représente de telles distributions correspondant aux agrégats $\text{Pd}_{205}\text{Pt}_{104}$ et $\text{Pd}_{104}\text{Pt}_{43}$, choisis pour leurs remplissages idéaux de couches icosaédriques.

Pour chaque système, trois régions distinctes caractérisent les distributions. Aux basses énergies correspondent des isomères basés sur le motif icosaédrique, mais dont l'ordre chimique varie. Des défauts ponctuels viennent ensuite perturber plus ou moins fortement les isomères, toujours identifiables pourtant à des icosaèdres. Enfin, de nombreuses structures amorphes complètent le

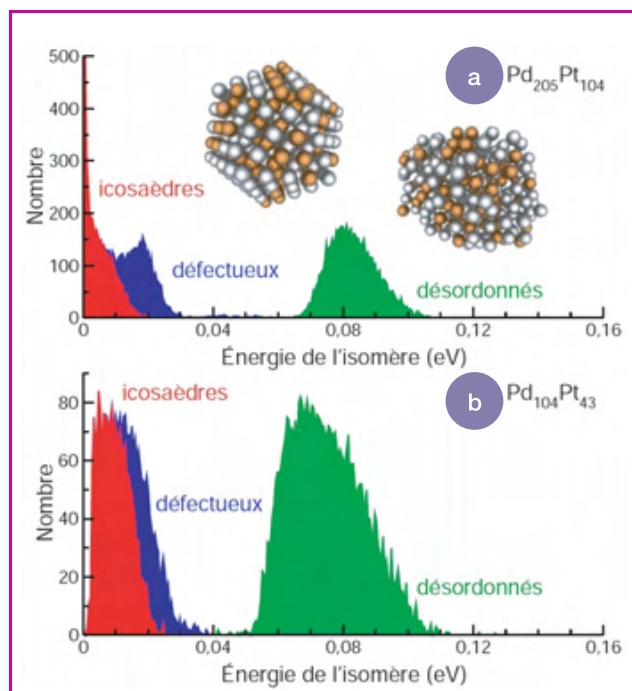


Figure 3 - Distributions des énergies potentielles des isomères de nanoparticules d'alliage platine-palladium contenant (a) 309 atomes, (b) 147 atomes.

Les énergies sont indiquées relativement à la valeur de référence pour l'isomère le plus stable. Ces distributions sont réparties en trois catégories, suivant que l'isomère soit icosaédrique, qu'il présente des défauts, ou qu'il soit désordonné et représentatif de la phase liquide. Des isomères icosaédrique et désordonné sont illustrés dans le panel (a), les atomes de palladium et de platine étant respectivement colorés en blanc et orange.

paysage d'énergie. Ces derniers isomères sont marqués par une absence d'ordre géométrique ou chimique et se manifestent à l'état liquide. La densité des structures icosaédriques augmente fortement lorsque l'agrégat double approximativement en taille entre $\text{Pd}_{104}\text{Pt}_{43}$ et $\text{Pd}_{205}\text{Pt}_{104}$. Par ailleurs, le léger écart énergétique entre l'icosaèdre en couches et les autres isomères icosaédriques, visible dans le plus petit agrégat, disparaît dans le plus grand. De cette dernière situation de quasi dégénérescence énergétique d'un grand nombre de structures naît la stabilisation de la solution solide. En effet, même à très basse température, l'état de plus basse énergie libre est représenté non pas par un seul isomère bien défini, mais par une superposition statistique de structures de même motif géométrique et d'ordre chimique essentiellement aléatoire.

Manifestations dynamiques

Les stabilités particulières d'agrégats s'expriment dès leur détection par spectrométrie de masse au sein de jets moléculaires. Ces mesures, effectuées après que les agrégats aient effectué un trajet dans une région de champ électrique, révèlent des pics plus ou moins intenses suivant la résistance de chaque système à la fragmentation naturelle (thermique). En effet, une nanoparticule dans le vide est fondamentalement instable car l'énergie initialement emmagasinée sous forme vibrationnelle finit tôt ou tard par se localiser sur un mode dissociatif, le plus favorable statistiquement étant généralement l'évaporation d'un monomère. La théorie de l'état de transition permet d'ailleurs de relier de manière simple l'énergie en excès E au temps de vie τ ou à la constante

de vitesse de dissociation $k = 1/\tau$ selon :

$$k(E) \propto \int_0^{E-E_0} \frac{\Omega'(E-E_0-\varepsilon)}{\Omega(E)} d\varepsilon$$

E_0 désignant l'énergie de dissociation, ε l'énergie cinétique libérée lors de la dissociation, Ω et Ω' les densités d'états respectives des agrégats parent et produit. L'énergie cinétique libérée n'est pas une quantité primordiale pour un grand système, car elle est toujours extrêmement faible devant l'énergie thermique disponible. Pour un petit agrégat, en revanche, elle est comparable à une fraction non négligeable de E_0 et rend le phénomène de refroidissement évaporatif particulièrement intense, surtout lors d'une cascade dissociative où un amas initialement chaud se désagrège en une succession de dissociations.

Alors que la cinétique de dissociation implique autant le parent que le produit *via* leurs densités d'états, l'énergie libérée concerne plus spécifiquement le produit. Cette relation suggère d'exploiter la cinétique d'évaporation pour remonter à certaines caractéristiques thermodynamiques, entièrement contenues dans les fonctions Ω . Une spécificité des systèmes finis, n'échangeant ni énergie ni matière avec un milieu extérieur, réside dans la nécessité de les décrire dans l'ensemble microcanonique* de la mécanique statistique. Cet ensemble n'est formellement équivalent à l'ensemble canonique qu'à la limite thermodynamique, lorsque celle-ci a un sens. Pour un agrégat atomique ou moléculaire dont l'énergie totale est fixée, la température $T(E)$ est une observable, mais n'est pas contrainte de croître avec l'énergie. Une telle chaleur spécifique négative, interdite dans l'ensemble canonique mais prédite de longue date par la simulation numérique, a été abondamment discutée avant d'être confirmée expérimentalement voici quelques années [17]. Elle tend à se produire pour des systèmes ne possédant pas de limite thermodynamique, soit en raison de leur taille finie comme dans le cas présent, soit parce qu'ils sont liés par des interactions de portée infinie (amas gravitationnels). La baisse de température lorsque l'énergie augmente est un phénomène paradoxal, dont l'interprétation est pourtant relativement simple dans le cas des agrégats. Cette occurrence coïncide avec un changement de phase où l'état nouvellement accessible au système, moins ordonné, est plus haut en énergie potentielle. Au seuil de ce changement, comme l'énergie totale du système est constante dans l'ensemble microcanonique, l'énergie cinétique est plus faible dans ce nouvel état, la transition s'effectue ainsi entre un état stable et chaud et un état métastable plus froid.

Un tel comportement n'est pas systématique, surtout dans les petits systèmes où les changements de phases sont peu exacerbés, mais il peut s'observer dans les agrégats magiques tels que Ar_{55} , dans un domaine étroit mais perceptible d'énergie totale. Afin de tirer le meilleur parti du phénomène d'évaporation pour extraire cette information thermodynamique, il convient d'étudier la dynamique du parent Ar_{56} . Les avancées des théories statistiques permettent désormais de simuler une cascade évaporative sur des temps macroscopiques et de façon quantitative, avec une précision comparable à la simulation numérique « exacte » [18]. La figure 4 représente l'évolution de la température cinétique moyenne d'agrégats d'argon contenant initialement 56 ou 28 atomes, et dont l'énergie interne est fixée. Chaque nouvelle évaporation modifie les énergies translationnelle, rotationnelle et vibrationnelle de l'agrégat, affectant la température de chaque produit intermédiaire. Le plus souvent, l'évaporation d'un atome conduit à une perte nette

d'énergie interne traduite par une baisse de la température cinétique. L'agrégat Ar_{28} initialement thermalisé à 42 K évacue ainsi environ cinq atomes en 10 ms, le produit final étant environ deux fois plus froid. Ce comportement se retrouve également sur Ar_{56} ; cependant, la toute première évaporation est associée à une augmentation temporaire de la température. Un tel phénomène paradoxal est caractéristique de la relation non monotone* entre énergie interne et température microcanonique dans l'agrégat produit Ar_{55} , pour lequel une diminution d'énergie peut se traduire par une augmentation de la température (voir la courbe calorifique $T(E)$ schématisée en bas à gauche). En revanche, lorsque la température croît avec l'énergie, toute diminution d'énergie concomitante à une évaporation est nécessairement associée à une diminution de température (voir la courbe calorifique de Ar_{27} schématisée en haut à droite de la figure 4).

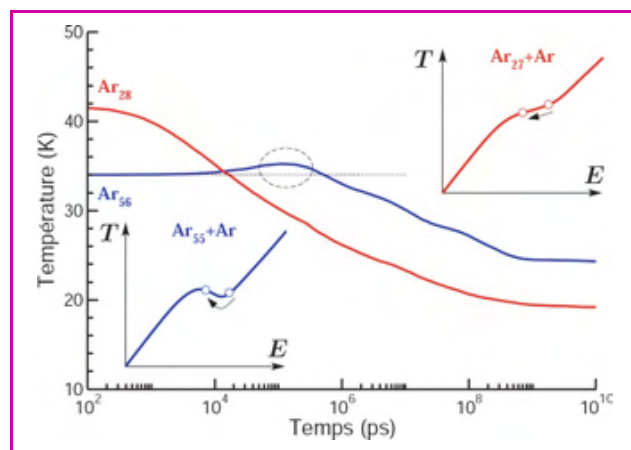


Figure 4 - Température cinétique d'agrégats d'argon initialement thermalisés et subissant une cascade évaporative.

Le comportement usuel, représenté ici pour le système Ar_{28} , est un refroidissement régulier associé à la relation monotone (croissante) entre énergie E et température T dans les différents produits de dissociation. La présence d'une courbure négative dans la courbe calorifique microcanonique $T(E)$ suffit à produire un agrégat paradoxalement plus chaud lors de la perte d'énergie associée à l'évaporation d'un atome. Ceci survient pour Ar_{56} qui se dissocie en $\text{Ar}_{55} + \text{Ar}$.

Les chaleurs spécifiques négatives sont probablement l'une des propriétés thermodynamiques les plus spectaculaires des agrégats, dont la mise en évidence actuelle repose précisément sur des expériences de dissociation [17]. D'autres phénomènes tels que transitions structurales, plastiques, etc., présentent de même des signatures sur les observables liées à la dissociation. Plus généralement, l'analyse des produits de fragmentation – leurs abondances et leurs énergies cinétiques – demeure une voie privilégiée pour remonter aux propriétés fondamentales de systèmes moléculaires finis à l'équilibre thermodynamique.

Les phénomènes de fragmentation non statistiques impliquent une absence de redistribution de l'énergie excédentaire parmi les degrés vibrationnels. De tels phénomènes se produisent le plus souvent lors d'une excitation sur des états électroniques excités et pour des systèmes moléculaires relativement petits. En général, une excitation arbitraire conduisant à une fragmentation violente est suivie d'une relaxation plus douce, mais sur des échelles de temps beaucoup plus lentes, lorsque l'énergie électronique en excès s'est convertie en énergie vibrationnelle sur les principaux produits de dissociation. La modélisation de ces différentes étapes est devenue possible récemment grâce à une description atomistique explicite aux temps

courts et une description statistique aux temps longs [19]. Un tel cadre multi-échelles pourrait permettre d'aborder d'autres problèmes de relaxation dans les systèmes moléculaires en phase gazeuse, comme la photodissociation ou la dissociation induite par collisions.

Conclusion

L'ambition affichée des nanosciences réside dans la synthèse et le contrôle de matériaux supramoléculaires organisés, dont les briques élémentaires possèdent des caractéristiques spécifiques désirées – la taille de ces briques étant suffisamment faible pour que chaque nouvel atome ou molécule affecte les propriétés de manière non triviale et surtout non prédictible par de simples arguments d'échelle. Cette discipline à l'interface de diverses branches de la physique et de la chimie évolue rapidement grâce aux efforts conjoints de l'expérience et de la théorie par voie numérique.

Nous avons illustré dans cet article comment la modélisation et la simulation moléculaire permettent de prédire les propriétés structurales et statistiques d'agrégats atomiques aussi variés que nanoparticules bimétalliques, systèmes hétérogènes métal/fullerène ou encore agrégats de van der Waals. La structure, dont découlent les observables physico-chimiques, est généralement difficile à déterminer sans hypothèse *a priori* ou même intuition. Les algorithmes d'échantillonnage, couplés aux méthodes Monte Carlo ou de dynamique moléculaire, permettent en pratique d'aborder aussi bien cette recherche structurale qu'une représentation statistique du système à température finie. Les relations entre structure, thermodynamique et dynamique, révélées notamment par des approches cinétiques, fournissent alors une image plus complète des systèmes étudiés.

Même si la validation des calculs numériques par la confrontation expérimentale reste indispensable, les capacités purement prédictives des algorithmes et modèles resteront à l'avenir mises à l'épreuve par la complexité et la richesse toujours croissantes des nanosystèmes, aussi bien en phase gazeuse qu'en interaction avec un milieu extérieur. Les progrès dans les méthodes de structure électronique et les stratégies multi-échelles poussent cependant à un certain optimisme, et la voie vers la compréhension théorique des mécanismes de nanostructuration de matériaux étendus devrait s'élargir très prochainement.

Remerciements

L'auteur souhaite associer à ses distinctions divers collaborateurs ayant largement contribué aux travaux

évoqués ici, notamment Pascal Parneix, David Wales, Pierre Labastie, Fernand Spiegelman, Jonathan Doye, Philippe Dugourd, Michel Broyer, ainsi que d'autres non évoqués. L'assistance technique d'Isabelle Compagnon, particulièrement efficace, mérite aussi d'être soulignée.

Références

- [1] *Les nanosciences*, vol. 1, 2 et 3, M. Lahmani, P. Houdy, C. Dupas, C. Bréchnignac, P. Boisseau (eds), Belin, **2006-2007**.
- [2] Billas I.M.L., Becker J.A., Châtelain A., de Heer W.A., *Phys. Rev. Lett.*, **1993**, 71, p. 4067.
- [3] Baletto F., Ferrando R., *Rev. Mod. Phys.*, **2005**, 77, p. 371.
- [4] Martin T.P., *Phys. Rep.*, **1996**, 273, p. 199.
- [5] Jortner J., *Z. Phys. D: At. Mol. Clusters*, **1992**, 24, p. 247.
- [6] Doye J.P.K., Calvo F., *Phys. Rev. Lett.*, **2001**, 86, p. 3570.
- [7] Martin T.P., Malinowski N., Zimmermann U., Näher U., Schrabner H., *J. Chem. Phys.*, **1993**, 99, p. 4210.
- [8] Dugourd P., Antoine R., Rayane D., Compagnon I., Broyer M., *J. Chem. Phys.*, **2001**, 114, p. 1970.
- [9] Roques J., Calvo F., Spiegelman F., Mijoule C., *Phys. Rev. Lett.*, **2003**, 90, art. 075505 ; *Phys. Rev. B*, **2003**, 68, art. 205412.
- [10] Pellarin M., Cottancin E., Lermé J., Vialle J.-L., Broyer M., Tournus F., Masenelli B., Mélinon P., *Eur. Phys. J. D*, **2003**, 25, p. 31.
- [11] Cleveland C.L., Luedtke W.D., Landman U., *Phys. Rev. Lett.*, **1998**, 81, p. 2036.
- [12] Calvo F., Labastie P., *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102, p. 2051.
- [13] Pawelec B., Mariscal R., Navarro R.M., van Bokhorst S., Rojas S., Fierro J.L.G., *Appl. Catal. A: Gen.*, **2002**, 225, p. 223.
- [14] Persson K., Ersson A., Carrera A.M., Jayasuriya J., Fakhrai R., Fransson T., Järas S., *Catal. Today*, **2005**, 100, p. 479.
- [15] Bazin D., Guillaume D., Pichon C., Uzio D., Lopez S., *Oil and Gas Science and Technology*, **2005**, 60, p. 801.
- [16] Calvo F., *Faraday Discussions*, **2008**, 138, p. 75.
- [17] Schmidt M., Kusche R., Hippler T., Donges J., Kronmüller W., von Issendorff B., Haberland H., *Phys. Rev. Lett.*, **2001**, 86, p. 1191.
- [18] Calvo F., Parneix P., *J. Chem. Phys.*, **2007**, 126, art. 034309.
- [19] Calvo F., Bonhommeau D., Parneix P., *Phys. Rev. Lett.*, **2007**, 99, art. 083401.



Florent Calvo

est chargé de recherche au CNRS dans le Laboratoire de spectrométrie ionique et moléculaire (LASIM)*.

Il a reçu la Médaille de bronze du CNRS en 2003 et le **prix jeune chercheur de la division Chimie physique de la SCF-SFP en 2008**.

* LASIM, UMR 5579 CNRS/UCBL, Domaine scientifique de la Doua, Université Claude Bernard Lyon 1, Bât. Alfred Kastler, 43 bd du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex.
Courriel : fcalvo@lasim.univ-lyon1.fr

« Comment ça marche ? »

Agroalimentaire, carburants, colles, cosmétiques, matériaux, peintures, pharmacie, produits d'entretien...

La rubrique de L'Actualité Chimique qui répond à vos questions sur la chimie de votre quotidien.

Proposez-nous vos sujets, vos projets d'articles...

Coordinatrice de la rubrique : Véronique Nardello-Rataj (Université de Lille)

Courriel : veronique.rataj@univ-lille1.fr - Tél./fax : 03 20 33 63 69.



Sur le calcul de la variance

Mohamed Jemal

Résumé La variance calculée par application de la relation de Gibbs peut être retrouvée par la méthode de dénombrement qui consiste à soustraire du nombre de variables dont dépendent les potentiels chimiques, le nombre de relations entre ces variables à l'équilibre. Dans le cas général, pour un système non réactif, ces relations découlent des égalités de potentiels chimiques dans les phases. On montre ici que pour des systèmes contenant une (ou plusieurs) phase(s) à composition(s) constante(s), le nombre de relations à l'équilibre est réduit et les relations à considérer sont d'une part les égalités de potentiels chimiques individuels et d'autre part, les égalités de combinaisons linéaires de ces derniers. Des exemples d'illustration sont donnés et les conséquences pratiques d'un calcul de variance sont développées.

Mots-clés **Variance, relation de Gibbs, phase, composition constante, relations à l'équilibre.**

Abstract Variance value which is calculated according to Gibbs phase rule can be found again by subtracting from the number of intensive parameters on which depend the chemical potentials, the number of relationships between these parameters. Generally in non-reacting systems, such relations result from the equalities between individual chemical potentials, but for systems having one (or more) constant composition(s) phase(s), the number of relationships is less and the equilibrium is governed by the equalities between the chemical potentials together with the equalities between linear combinations of the latter. Some examples are given and the practical consequences of the variance calculation are developed.

Keywords **Variance, Gibbs rule, phase, constant composition, equilibrium relationship.**

P our calculer la variance d'un système, il est nécessaire de préciser au préalable la nature de ses constituants, qui peuvent être réels ou fictifs. Ainsi par exemple, pour le système obtenu par dissolution d'un sel dans l'eau, les constituants peuvent être les ions et l'eau, ou cette dernière et le sel neutre (constituant fictif). Mais quelle que soit la manière dont on définit les constituants, la variance est la même, car le nombre de constituants indépendants est le même. Ce dernier se calcule en soustrayant du nombre de constituants celui des relations particulières qui existent entre les compositions ; relations qui traduisent des bilans de matière (par exemple, le rapport entre les concentrations des ions) et/ou qui découlent de l'application de la loi d'action de masse (dans le cas des systèmes réactifs).

Du point de vue mathématique, la variance est le nombre de paramètres intensifs indépendants d'un système à l'équilibre. Pour la calculer, il suffirait donc de retrancher du nombre total de paramètres intensifs le nombre de relations qui existent entre ces paramètres à l'équilibre. Ce calcul a été effectué pour la première fois en 1875-76 par Gibbs [1] pour un système ne comportant que des équilibres entre phases (systèmes non réactifs). Les variables considérées étaient la température, la pression et les potentiels chimiques des constituants. À l'équilibre, le potentiel chimique d'un constituant donné étant le même dans toutes les phases, le nombre de variables potentiels chimiques est donc égal à celui des constituants. En tenant compte de la température et de la pression, le nombre total de variables intensives est de $(p + 2)$, où p est le nombre de constituants. Ces variables sont reliées par les relations de Gibbs Duhem, en nombre égal à celui des phases (ϕ), d'où l'expression de la variance $v = p + 2 - \phi$.

Plus tard, les potentiels chimiques ont été remplacés par les fractions molaires des constituants et les relations de Gibbs Duhem par les égalités des μ_i [2]. Si l'on admet que tous les constituants sont présents dans toutes les phases

et qu'aucune composition n'est constante, le nombre de variables de composition sera de $p\phi$, et le nombre total de variables intensives $n = p\phi + 2$. D'autres variables doivent également être prises en considération dans le cas des systèmes sensibles au champ magnétique ou électrique et des systèmes divisés et colloïdaux [3]. Dans le cas le plus courant, les relations entre les variables sont de deux types : d'une part, les relations de définition des fractions molaires dans les phases ($\sum_i x_i^{(\alpha)} = 1$), au nombre de ϕ , et d'autre part, les égalités des potentiels chimiques des constituants, au nombre de $(p - 1)$ pour chacun⁽¹⁾. Le nombre total de relations est donc $m = p(\phi - 1) + \phi$ et la différence entre « n » et « m » conduit à $v = p + 2 - \phi$. Prigogine et Defay [2] ont fait remarquer dès 1950 que si l'un des constituants est absent de l'une des phases, cela fera disparaître à la fois sa fraction molaire et son potentiel chimique dans cette phase, et ainsi « n » et « m » auront diminué d'une unité chacun et la relation de Gibbs reste valable. Plus tard, d'autres auteurs ont rappelé cette assertion [4-6]. Il en est de même lorsque l'une des phases est formée d'un corps pur, à la différence près que dans ce cas, « n » et « m » auront diminué de $(p - 1)$ chacun. L'équilibre statique peut être considéré comme dérivant du cas général par soustraction de « n » et de « m » d'un nombre de paramètres et de relations égal à $p(\phi - 1)$ [7].

Quoi qu'il en soit, pour un système donné, la variance calculée par application de la relation de Gibbs doit pouvoir être retrouvée par la méthode du dénombrement, qui consiste à soustraire du nombre total de variables intensives dont dépendent les potentiels chimiques, le nombre de relations entre ces variables à l'équilibre. Ceci peut être vérifié dans des cas simples. Par exemple, dans le cas d'un système formé d'un liquide binaire (A + B) en équilibre avec le solide A, l'application de la relation de Gibbs conduit à une variance de 2 ; valeur qui peut être retrouvée en considérant les trois paramètres intensifs dont dépendent les potentiels chimiques (T, P et une composition dans la phase liquide) et

l'égalité des potentiels chimiques de A dans les deux phases.

On peut toutefois remarquer que si une (ou plusieurs) variable de composition reste constante dans le système lorsque les autres variables sont modifiées, elle ne sera pas prise en considération dans le lot des variables, et les potentiels chimiques des constituants n'en dépendent pas. Cette situation pose un problème. Par exemple, dans une certaine gamme de température, le système ternaire Ti-Nb-Al fait apparaître sous pression ordinaire un liquide (L) de composition variable, en équilibre avec une phase solide (S) répondant à la formule $Ti_xNb_{(1-x)}Al_3$ [8]. La composition du solide en Al est constante (3/4). Ce système peut être considéré comme étant formé de trois constituants : Ti, Nb et Al. Dans cette hypothèse, les variables de composition dont dépendent les potentiels chimiques dans les phases sont au nombre de trois (deux dans la phase liquide et une dans la phase solide), et le nombre total de variables intensives est de cinq, en incluant T et P. Si l'on retranche les trois égalités de potentiels chimiques, on arrive à une variance égale à 2. Or ce système est à trois constituants indépendants et sa variance calculée par la relation de Gibbs est de 3. On peut le vérifier en considérant ce système comme étant formé de cinq constituants : Ti, Nb, Al, $TiAl_3$ et $NbAl_3$ (ces deux derniers formant une solution solide de composition variable), entre lesquels il existe deux réactions chimiques équilibrées :



Il y a donc là une situation paradoxale dans laquelle la relation de Gibbs conduit à une valeur de la variance qui ne peut être retrouvée en appliquant la démarche qui a conduit à l'établissement de la formule générale. Cette situation se retrouve également dans les systèmes binaires qui donnent lieu à un (ou plusieurs) composé intermédiaire, A_xB_y , dans les domaines où ce dernier est en équilibre avec la phase liquide. Dans l'hypothèse où le composé intermédiaire est considéré comme phase binaire à composition constante, les égalités de potentiels chimiques dans les phases sont au nombre de deux. En considérant les trois variables intensives dont dépendent les potentiels chimiques (T, P et une composition dans le liquide), on trouve une valeur erronée de la variance : 1.

Cas où la composition dans une phase reste constante

La relation de Gibbs a été établie en admettant que toutes les compositions sont susceptibles de varier, ce qui a conduit à un nombre total de variables égal à $n = p\phi + 2$. Mais si l'une des variables de composition est maintenue constante par le système lorsque les autres variables intensives varient, le nombre de variables dont dépendent les potentiels chimiques diminue d'une unité, alors que celui des potentiels chimiques ne change pas. Il en est de même de celui des relations de définition des fractions molaires. Que devient alors l'expression de la variance ?

Si l'on désigne par $x_1^{(1)}$ cette composition, on a :

$$x_1^{(1)} = n_1^{(1)} / [n_1^{(1)} + n_2^{(1)} + \dots + n_p^{(1)}]$$

En différenciant cette expression, on obtient :

$$dn_1^{(1)} = x_1^{(1)} [dn_1^{(1)} + dn_2^{(1)} + \dots + dn_p^{(1)}],$$

ce qui conduit à la relation :

$$dn_1^{(1)} = [dn_2^{(1)} + dn_3^{(1)} + \dots + dn_p^{(1)}] x_1^{(1)} / [1 - x_1^{(1)}] \quad (I)$$

La variation dG de l'enthalpie libre globale correspondant au transfert de matière à T et P constantes, depuis la phase (1) vers une autre phase, (2) par exemple, a pour expression :

$$dG = [\mu_1^{(1)} - \mu_1^{(2)}] dn_1^{(1)} + [\mu_2^{(1)} - \mu_2^{(2)}] dn_2^{(1)} + \dots + [\mu_p^{(1)} - \mu_p^{(2)}] dn_p^{(1)}$$

Si toutes les compositions étaient variables, les $dn_i^{(1)}$ seraient indépendants et cette relation conduirait, à l'équilibre, à l'égalité des potentiels chimiques de chaque constituant. Dans le cas présent, en remplaçant $dn_1^{(1)}$ par son expression (I) ci-dessus, on obtient :

$$dG = \{[\mu_1^{(1)} - \mu_1^{(2)}] x_1^{(1)} / [1 - x_1^{(1)}] + \mu_2^{(1)} - \mu_2^{(2)}\} dn_2^{(1)} + \{[\mu_1^{(1)} - \mu_1^{(2)}] x_1^{(1)} / [1 - x_1^{(1)}] + \mu_3^{(1)} - \mu_3^{(2)}\} dn_3^{(1)} + \dots + \{[\mu_1^{(1)} - \mu_1^{(2)}] x_1^{(1)} / [1 - x_1^{(1)}] + \mu_p^{(1)} - \mu_p^{(2)}\} dn_p^{(1)} \quad (II)$$

À l'équilibre, dG = 0 quelles que soient les quantités de matière transférées, ce qui conduit à (p - 1) relations du genre :

$$[\mu_1^{(1)} - \mu_1^{(2)}] x_1^{(1)} / [1 - x_1^{(1)}] + \mu_i^{(1)} - \mu_i^{(2)} = 0 \text{ avec } i = 2, 3, \dots, p$$

On en déduit (p - 1) égalités de type :

$$x_1^{(1)} \mu_1^{(1)} + [1 - x_1^{(1)}] \mu_i^{(1)} = x_1^{(1)} \mu_1^{(2)} + [1 - x_1^{(1)}] \mu_i^{(2)} \quad (III)$$

Les ($\phi - 2$) phases restantes ont des compositions variables et sont en équilibre avec la phase (2). Il y a au total ($\phi - 1$) phases à composition variable. Les relations d'équilibre entre ces phases sont les égalités des potentiels chimiques individuels : il y en a ($\phi - 2$) pour chaque constituant et p($\phi - 2$) pour l'ensemble. Si l'on tient compte des relations de définition des fractions molaires, au nombre de ϕ , le nombre total de relations entre les variables intensives sera de $m = (p - 1) + p(\phi - 2) + \phi = p(\phi - 1) + \phi - 1$. Par rapport à son expression initiale [$m = p(\phi - 1) + \phi$], « m » a diminué d'une unité et la relation de Gibbs reste ainsi valable, mais certaines relations qui régissent l'équilibre ne sont pas les mêmes que celles qui sont à la base de l'établissement de la relation de Gibbs.

On peut donc conclure que le nombre de degrés de liberté d'un système où toutes les phases ont des compositions variables n'est pas affecté si l'une de ces compositions devient constante, pourvu que le nombre de phases ne change pas. On peut montrer qu'il en est de même lorsque deux ou plusieurs compositions dans les phases deviennent constantes [9]. Pour ces systèmes, le calcul de la variance s'effectue par simple application de la relation de Gibbs ; par contre, la méthode du dénombrement conduit à un résultat erroné si l'on considère, pour tous les constituants, les égalités des potentiels chimiques individuels. Dans l'exemple cité ci-dessus, il n'y a qu'une phase à composition variable (le liquide) en équilibre avec une autre phase ayant une composition fixe (le solide) ; de ce fait, l'équilibre n'est pas régi par des égalités de potentiels chimiques individuels, mais par des combinaisons linéaires de type de la relation (III), qui doivent être écrites pour les (p - 1) constituants dont la composition n'est pas restée constante, à savoir ici Ti et Nb. Ces combinaisons conduisent aux relations suivantes :

$$3 \mu_{Al}^{(S)} + \mu_{Ti}^{(S)} = 3 \mu_{Al}^{(L)} + \mu_{Ti}^{(L)} \\ \text{et } 3 \mu_{Al}^{(S)} + \mu_{Nb}^{(S)} = 3 \mu_{Al}^{(L)} + \mu_{Nb}^{(L)} \quad (III)$$

L'existence de ces deux relations au lieu des trois égalités de potentiels chimiques permet de retrouver la valeur 3 de la variance.

On peut remarquer que si ce système contenait en plus une autre phase liquide (L'), le nombre de variables intensives serait augmenté de 2, qui peuvent être $X_{Ti}^{(L')}$ et $X_{Nb}^{(L')}$, et le nombre de relations serait accru de 3, qui sont les égalités des potentiels chimiques des constituants dans les liquides (L) et (L'). La différence conduirait à la valeur 2 qui peut être retrouvée par la relation de Gibbs.

Dans le cas du composé binaire en équilibre avec le liquide, cité précédemment, les égalités de potentiels chimiques dans les phases sont à remplacer par l'unique relation :

$$x \mu_A^{(S)} + y \mu_B^{(S)} = x \mu_A^{(L)} + y \mu_B^{(L)} \quad (IV)$$

Cette équation relie T , P et $X_A^{(L)}$ (ou $X_B^{(L)}$), ce dernier paramètre n'étant présent que dans l'expression des potentiels chimiques de A et de B dans le liquide. On retrouve ainsi la valeur 2 de la variance.

Si le composé A_xB_y présente une fusion congruente, à sa température de fusion, le liquide a une composition fixe. De ce fait, le nombre de paramètres intensifs dont dépendent tous les potentiels chimiques est réduit à 2, T et P , entre lesquels existe la relation (IV). La variance de ce système est donc de 1 ; valeur que l'on peut retrouver par application de la relation de Gibbs en considérant le système comme étant formé d'un corps pur de formule A_xB_y , et la relation (IV) donne la variation de la température de fusion de ce composé avec la pression. Cette variation peut également être établie en égalisant les potentiels chimiques du composé intermédiaire dans les phases solide et liquide.

Les relations (III) et (IV) rappellent celles que l'on écrit pour un système comprenant une réaction chimique à l'équilibre (système réactif). Dans le premier exemple, tout se passe comme si on avait affaire à une réaction entre $(3 \text{ Al} + \text{Ti})$ à l'état solide pour donner $(3 \text{ Al} + 1 \text{ Ti})$ dans l'état liquide, ou inversement. Dans le deuxième exemple, cela fait penser à une réaction entre $(x \text{ A} + y \text{ B})$ dans un état physique donné, pour donner $(x \text{ A} + y \text{ B})$ dans l'autre état. Mais la ressemblance n'est que formelle car d'une part, la réaction chimique transforme la nature des constituants, ce qui n'est pas le cas ici, et d'autre part, l'apparition d'une réaction chimique dans un système, sans modification du nombre et de la nature de ses constituants, fait diminuer son nombre de degrés de liberté⁽²⁾, alors que lorsque la composition de l'une de ses phases devient constante, ce dernier n'est pas affecté.

On peut donc conclure que la relation de Gibbs reste valable pour des équilibres qui sont régis par des égalités de potentiels chimiques individuels et/ou par des combinaisons linéaires de ces derniers, alors qu'elle a été établie en considérant uniquement les égalités des μ . Du reste, dans la démonstration originelle, ces derniers avaient été pris pour des variables. Cette démonstration ne pouvait donc pas s'appliquer pour des systèmes ayant une (ou plusieurs) phase(s) à composition fixe.

Conséquences pratiques d'un calcul de variance

Du point de vue pratique, la variance calculée pour un système donné est la même pour tous les systèmes de même nature (ou espèce), c'est-à-dire les systèmes qui ont les mêmes constituants dans les mêmes phases (les compositions des phases peuvent être différentes d'un système à l'autre), si bien que si l'expérimentateur veut modifier les conditions expérimentales sans vouloir changer

la nature des constituants et des phases à l'équilibre, il ne peut jouer que sur un nombre de variables intensives ne dépassant pas la variance. La variance d'un système à l'équilibre apparaît ainsi comme étant le nombre maximal de variables intensives que l'on peut faire varier arbitrairement dans ce système sans que la nature de ses constituants ni celle de ses phases ne soit modifiée lorsque l'équilibre sera rétabli. De plus, lorsque l'expérimentateur a fixé parmi le lot des paramètres intensifs un nombre égal à la variance, à l'équilibre les autres paramètres seront fixés par le système lui-même.

Si l'expérimentateur impose un nombre de paramètres plus élevé que la variance, l'équilibre qui s'établira sera d'une espèce différente de celle pour laquelle la variance a été calculée, c'est-à-dire qu'il comprendra un nombre de phases et/ou de constituants différent, car la variance a été calculée pour un système contenant les réactifs et les produits de toutes les transformations et ces dernières ont une enthalpie libre nulle. Si on impose un nombre de paramètres intensifs supérieur à la variance, certaines transformations ou leurs inverses auront une enthalpie libre négative, et de ce fait elles se produiront jusqu'à disparition de certains constituants et/ou de certaines phases

Premier exemple : la solubilité d'un solide

Lorsque l'on dissout progressivement un solide A dans un liquide B, la solution devient saturée lorsque la dissolution s'arrête et le système à l'équilibre comportera deux phases. Un tel système a une variance de 2. Les paramètres intensifs susceptibles de varier, et dont dépendent les potentiels chimiques, sont au nombre de 3 (T , P et une fraction molaire dans le liquide, $x_A^{(lq)}$ par exemple). Parmi ces paramètres, seuls deux sont indépendants, ce qui veut dire que si l'on fixe les valeurs de T et P , l'équilibre des deux phases imposera une valeur bien déterminée de $x_A^{(lq)}$, qui n'est autre que la solubilité de A exprimée en fraction molaire. On en conclut que sous une pression donnée, la solubilité d'un solide dans un liquide donné ne dépend que de la température. Ce résultat peut être retrouvé en partant de l'égalité des potentiels chimiques de A dans les phases liquide et solide, et en développant les expressions des μ_A . De plus, en partant de l'équilibre des deux phases, si par un moyen quelconque on impose à température et pression données une composition en A dans le liquide plus faible que la solubilité, la dissolution – devenant thermodynamiquement possible – se produira jusqu'à disparition du solide, et le système ne contiendra à la fin que la phase liquide.

Deuxième exemple : la solution solide $Ti_xNb_{(1-x)}Al_3$ en équilibre avec la phase liquide

Ce système a une variance de 3, ce qui veut dire que parmi les cinq paramètres intensifs dont dépendent les potentiels chimiques des constituants – $T, P, X_{Al}^{(L)}, X_{Ti}^{(L)}$ et $X_{Ti}^{(S)}$ (ou x) –, seuls trois sont indépendants. De ce fait, quand on fixe trois paramètres, le système fixera à l'équilibre la valeur des deux restants. Par contre, si on n'en fixe que deux parmi les trois restants, un seul sera indépendant. En conséquence, à T et P données, la composition de la phase solide (x) ne dépend que de $X_{Al}^{(L)}$ ou de $X_{Ti}^{(L)}$. Si bien que si l'on veut rechercher la corrélation entre x et la composition du liquide, en vue de fabriquer un solide de composition déterminée, il suffirait d'analyser les solides en équilibre avec des liquides ayant différentes teneurs en Al par exemple,

sans se soucier de celle en T_i , car la variation de x en fonction de $X_{A_i}^{(L)}$ est indépendante de celle en fonction de $X_{T_i}^{(L)}$. Cet exemple illustre l'intérêt de la règle des phases dans la recherche de la procédure expérimentale en vue d'élaborer des matériaux.

En conclusion, la règle des phases s'est avérée applicable pour bien des cas qui n'étaient pas prévus dans les hypothèses d'origine. Par delà l'aspect mathématique, elle est d'une grande importance sur le plan pratique, car elle permet non seulement d'expliquer le comportement des systèmes à l'équilibre, mais également de prévoir le changement de comportement à la suite de modifications des paramètres. Ces prévisions peuvent être d'une grande utilité sur le plan expérimental.

Remerciements

L'auteur remercie Hervé Lemarchand et Alain Mayaffre qui ont analysé les deux premières versions de cet article pour avoir soulevé à chaque fois des questions pertinentes qui l'ont incité à développer certains points.

Notes et références

- (1) D'autres relations entre les variables T et P doivent être prises en considération dans le cas atypique du point critique [10-11].
- (2) Par exemple, au voisinage de la température ordinaire, le système contenant du carbone en présence du mélange CO/CO_2 est à trois constituants indépendants et sa variance est de 3. À température élevée, lorsque l'équilibre de Boudouard s'établit, il devient bivariant.

- [1] Gibbs J.W., *The Scientific Papers*, Dover Publications, New York, **1961**, p. 96.
- [2] Prigogine I., Defay R., *Thermodynamique chimique*, Desoer, **1950**, p. 180.
- [3] Jensen W.B., Generalizing the phase rule, *J. Chem. Educ.*, **2001**, 78(10), p. 1369.
- [4] Denbigh K., *The principles of Chemical Thermodynamics*, 3rd ed., Cambridge University Press, **1971**, p. 182.
- [5] Levine N., *Physical Chemistry*, Mc Graw Hill, **1995**, p. 188.
- [6] Muyu Z., *The Theory and Calculation of P-T-X Multicomponent Phase Diagrams*, Nova Science Publishers, **1996**, p. 5.
- [7] Jemal M., Quelques secrets de la règle des phases, XXV^e JEEP, Annecy, 10-12 mars **1999**, p. 229.
- [8] Raghavan R., Phase diagram evaluations (aluminium-niobium-titanium), *J. Phase Equilib. Diff.*, **2005**, 26(4), p. 360.
- [9] Jemal M., Systèmes de phases à compositions constantes : relations d'équilibre et calcul de la variance, *Entropie*, **2002**, 243, p. 46.
- [10] Battino R., The critical point and the number of degrees of freedom, *J. Chem. Educ.*, **1991**, 68(4), p. 276.
- [11] Morrison G., Determining degrees of freedom, *J. Chem. Educ.*, **1993**, 70(7), p. 606.



Mohamed Jemal

est professeur à la Faculté des sciences de Tunis*, Université de Tunis El Manar, et y dirige le Laboratoire de Thermodynamique appliquée.

* Faculté des sciences de Tunis, Département de chimie, 2092 Tunis El Manar (Tunisie).
Courriel : jemal@planet.tn

La chimie et la mer Ensemble au service de l'homme

Minh-Thu Dinh-Audouin, coord.

La mer fait rêver. Elle invite au départ, à l'exploration. C'est d'elle qu'est venue la découverte des nouveaux mondes : jadis l'Orient des épices puis l'Amérique ; au XX^e siècle, le développement de la civilisation du pétrole, du commerce mondial. Mais la mer ne peut se réduire aux espaces marins qui constituent cet irremplaçable milieu de communication : c'est un monde en soi dont les immenses profondeurs fascinent et intimident encore l'humanité — le rêve de Jules Verne. La science s'est penchée sur ce monde, au cours de la dernière génération et toujours davantage ; elle lui découvre une extrême richesse — l'incroyable diversité de la vie marine, les ressources minérales insoupçonnées des grands fonds — mais aussi d'une extrême fragilité, d'une chimie délicate.

« Chimie », le mot est lâché : les équilibres chimiques et la diversité des éléments qui font la mer conditionnent au-delà de son évolution le devenir même de toute notre planète. La chimie contient les clefs qu'il nous faut connaître pour vivre en harmonie avec elle pour le bien de l'humanité.



Des spécialistes de l'exploration et de l'étude scientifique de la chimie de la mer nous présentent ici comment les scientifiques peuvent : « comprendre la mer », ses courants profonds planétaires et séculaires qui jouent le rôle clef dans nos prévisions sur le changement climatique ; comment aussi les hommes peuvent « profiter de la mer » en y trouvant les ressources minérales (mais seront-elles exploitables ?) pour lesquelles nos continents nous promettent la pénurie, ou biologiques par des substances nouvelles promesses de bienfaits (médicaments par exemple). Mais ici comme ailleurs, sur mer comme sur terre, nos comportements sont bien irresponsables en matière d'environnement et une troisième partie de cet ouvrage, « la chimie pour aider la mer », appelle à l'utilisation de techniques avancées pour lutter contre la pollution.

Construit à partir du colloque « La chimie et la mer, ensemble au service de l'homme » présenté à la Maison de la Chimie le 22 octobre 2007, ce livre, grâce à l'enthousiasme et la grande compétence des ingénieurs et scientifiques auteurs des différents chapitres avertit le lecteur sur l'immense champ d'études — peut-être ultérieurement de conquêtes — que constitue le monde marin. Sans chercher à être exhaustifs mais en voulant d'abord sensibiliser le lecteur, les thèmes sont abordés sous l'angle des sciences chimiques qui permet de faire saisir la complexité des océans, et l'impérieuse nécessité que les hommes maîtrisent leurs interventions, sous peine de détruire ce milieu qui peut tant les aider. Un ouvrage grand public.

Ouvrage grand public, à paraître en septembre 2009
978-2-7598-0426-9, 208 pages (encoleure, illustrées), 24 €



www.edpsciences.org

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

Titre				Prix unitaire	Quantité	Total
La chimie et la mer				24 €	x	= €
Frais de port*	1 livre	2 livres	3 livres	4 livres	5 livres ou plus	+ €
France métropolitaine	+ 4 €	+ 5 €	+ 6 €	+ 7 €		
DOM et Europe	+ 7 €	+ 9 €	+ 11 €	+ 13 €		
TOM et reste du monde	+ 9 €	+ 12 €	+ 15 €	+ 18 €		
TOTAL GÉNÉRAL						= €

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

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

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 :

Un TP de chimie analytique en séquence d'investigation

Xavier Bataille, Erwan Beauvineau, Nicolas Cheymol, Vincent Mas et Michel Vigneron

Résumé

Cet article présente un TP de chimie analytique : le dosage de la vitamine C contenu dans un comprimé de Vitascorbol®. L'originalité tient dans la façon dont la séance a été construite : le protocole de dosage réalisé est celui des étudiants. La première étape consiste à mettre au point une stratégie en fonction d'une liste de matériel et de produits disponibles. Puis ils proposent et réalisent leur protocole, et enfin l'évaluent. En fin de séance, si le temps le permet, une étude comparée des différents protocoles et des résultats obtenus peut être réalisée. Les étudiants ont ainsi à relever un défi et pour cela, ils doivent mobiliser à la fois leurs connaissances en chimie analytique et leurs savoir-faire expérimentaux en matière de dosage. Ce type de séance est très apprécié des étudiants qui se sentent responsabilisés et disposent d'une certaine liberté d'action pour effectuer des tests et ainsi valider ou non leur hypothèse. La séquence proposée ici s'inscrit dans le cadre d'une démarche d'investigation dont quelques aspects sont détaillés.

Mots-clés

Démarche d'investigation, dosage d'un produit de la vie courante, vitamine C, mise au point d'un protocole, chimie analytique, iodométrie.

S'il est évident que les travaux pratiques sont une activité essentielle pour notre discipline, nous pouvons cependant nous demander si chaque étudiant prend bien conscience de leur rôle dans sa formation. Pour certains, l'expérimentation proposée est « *juste une recette à suivre au mot près pour parvenir au résultat* » ; pour d'autres, c'est la « *crainte d'échouer, de ne pas comprendre ce qu'il faut faire* » ; et enfin pour quelques-uns, c'est « *une perte de temps puisqu'en cours on a déjà montré que...* »

Ce sentiment peut avoir pour origine le fait qu'une grande majorité de TP sont souvent trop dirigés, laissant ainsi peu d'initiative à l'étudiant. Ils pensent donc légitimement qu'il s'agit d'un simple exercice pratique où tout est prévu, si bien testé que la solution est unique, qu'il n'existe pas de marge de manœuvre, et que le résultat attendu est possible. Pour s'en convaincre, il suffit de consulter de nombreux ouvrages de travaux pratiques ou des manuels scolaires pour constater que la plupart des énoncés sont des protocoles fermés, qui ne se résument alors qu'à une succession d'étapes, de manipulations ou de gestes à effectuer dans un certain ordre. Ces opérations souvent justifiées, cohérentes, justes et fiables, certes, mais imposées à l'étudiant sans réflexion préalable, lui laissent un rôle d'exécutant peu valorisant (niveau de tâche faible). La conséquence est que ces activités expérimentales ne permettent pas à l'étudiant d'appréhender complètement ce qu'est une démarche scientifique ; ils ont surtout comme fonction de graver dans leur mémoire des gestes à reproduire parfaitement sans forcément les avoir compris. Or, un des objectifs des travaux pratiques devrait être justement de se confronter au travail de laboratoire, à la démarche du chercheur, et prendre conscience qu'entre ce qu'un professeur expose au tableau et la réalisation au laboratoire, il y a souvent un long parcours. C'est alors un moment privilégié pour montrer aux étudiants comment la recherche se construit, l'intérêt du droit à l'erreur, du tâtonnement, du développement

de l'esprit créatif, de la curiosité, du sens de l'observation, toutes ces valeurs essentielles en sciences expérimentales.

Née aux États-Unis dans les années 1990, la démarche d'investigation (DI), en anglais « *inquiry based experiment* », met au premier plan l'aptitude des étudiants :

- à concevoir, à conduire une démarche scientifique pour la résolution d'un problème ;
- à formuler des explications scientifiques utilisant l'expérience pour prouver leur hypothèse ;
- à communiquer leurs résultats et à les exploiter.

De nombreuses recherches semblent mettre en évidence un plus grand intérêt pour la pratique des sciences chez les étudiants pratiquant cette démarche et un goût pour formuler des hypothèses scientifiques, mettre au point des protocoles expérimentaux pour les vérifier, analyser et interpréter les résultats d'une ou plusieurs expériences. Ils font davantage preuve d'esprit d'initiative, d'esprit critique, de curiosité et de créativité. Ils se sentent alors responsabilisés et par conséquent s'investissent davantage dans le travail qui leur est demandé et dans leur apprentissage des connaissances scientifiques. Dès lors, il faut se demander comment nous, enseignants, pouvons construire de telles séquences pour :

- illustrer une notion abordée en cours ;
- découvrir un concept, une notion ou une technique ;
- ou prendre du recul par rapport à un ensemble de savoirs ou de savoir-faire.

En France, la DI s'est développée à l'école primaire sous l'impulsion notamment de « La main à la pâte » à l'initiative de Georges Charpak, et au collège où la démarche d'investigation est préconisée dans l'enseignement des sciences depuis 2005⁽¹⁾. Le « socle commun des connaissances et des compétences » met également en avant des objectifs de formation pour tous les élèves dans le domaine expérimental tels que « savoir observer, questionner, formuler une hypothèse et la valider, argumenter, modéliser de façon élémentaire. »

Pour autant, dans la poursuite des études après le collège, notamment au lycée général et technologique et dans les filières post-bac, cette démarche est encore rarement mise en place. On la retrouve néanmoins sous une certaine forme dans le cadre des Olympiades nationales et internationales de la physique ou de la chimie, mais aussi dans les TPE (travaux personnels encadrés, au lycée) et TIPE (travaux d'initiatives personnelles encadrés, en classes préparatoires aux grandes écoles). Cependant, une évolution dans ce domaine se dessine tant au lycée qu'en post-bac⁽²⁾.

Enfin, un rapport de la Commission européenne (« L'enseignement scientifique aujourd'hui : une pédagogie renouvelée pour l'avenir de l'Europe ») présidé par Michel Rocard, vante également les mérites de la DI pour redonner l'envie aux étudiants de s'engager dans des filières scientifiques.

Nous vous proposons ici un exemple de séance d'investigation en chimie analytique : la mise au point d'un protocole expérimental de dosage. Cette expérience a été réalisée simultanément en classe de BTS chimiste et en classes préparatoires aux grandes écoles (option PC) en fin de seconde année.

Les atouts de la démarche d'investigation

L'idée maîtresse de la démarche d'investigation est de mettre en place un enseignement moins magistral et centré sur une implication beaucoup plus importante de l'étudiant. Quel que soit le niveau envisagé (primaire, collège, lycée, post-bac), il semble que la DI permette de faire acquérir des savoirs et des savoir-faire de manière plus durable sur le long terme. Quelles sont les contraintes associées à cette démarche ? :

- elle ne peut se pratiquer que si les étudiants s'impliquent ;
- elle nécessite de poser clairement d'où l'on part (constat, besoin, situation, diagnostic, prérequis, connaissances préalables des étudiants...), où l'on va (objectifs, problématiques) et par où l'on doit passer (phase de questionnement, de raisonnement, d'expérimentation...) ;
- elle se ponctue par différentes phases mais ne se pratique pas de la même façon en primaire, en collège, au lycée et en post-bac : il n'y a donc pas de « modèle » ou de chronologie unique ;
- elle nécessite une gestion de groupes et une gestion du temps différentes (débat possibles, communication et critique des résultats, formalisation...) ;
- elle permet à l'étudiant un cheminement différent et institue un droit à l'erreur.

Dans ce cadre, le travail de la classe s'inscrit alors plutôt dans une démarche qui permet de développer un **raisonnement scientifique**, d'apprendre à formaliser et communiquer des résultats et des conclusions, même si ces résultats ne sont pas ceux attendus (l'erreur n'est plus assimilée à un échec mais au contraire comme source d'apprentissage). La valorisation de ces résultats n'a lieu pour l'étudiant que s'il est capable de les **communiquer** au reste du groupe, à l'aide de différents moyens de communication. Une grande place est alors faite à l'oral et l'utilisation des différents médias (vidéoprojecteur, Flexcam®, tableau numérique interactif, etc.). Cette démarche permet aux étudiants d'apprendre à développer **sens critique** et **esprit de synthèse**. Ils apprennent aussi à s'interroger sur des observations proches de leur quotidien ou du domaine sur lequel ils sont ou seront amenés à travailler, à affiner leur

curiosité sur l'actualité, la société, notre environnement, notre quotidien, les arts ou l'histoire et ce, avec un regard scientifique. L'implication repose sur un questionnement qui s'appuie sur différentes situations choisies dans lesquelles les étudiants peuvent observer, confronter leurs conceptions, argumenter, reformuler, expérimenter, faire des recherches documentaires... Cette situation (dite « déclenchante ») peut prendre des formes très différentes, mais vise toujours le même but : capter l'attention de l'étudiant et initier un questionnement afin de rendre la suite (la théorisation de la science) plus attractive. Elle doit permettre de formaliser un problème dont la solution ne doit être ni triviale ni trop complexe. L'étudiant doit prendre conscience que le seul moyen d'obtenir une solution acceptable est de mettre en place un protocole de résolution basé sur une démarche scientifique : hypothèse(s) – expérience(s) – conclusion(s). Cette phase pouvant être quelquefois difficile, la DI se pratique très souvent en petites équipes (deux ou trois étudiants).

Le sujet proposé aux étudiants

Il s'agit d'une expérience classique que l'on retrouve, par exemple, dans « *Des expériences de la famille Réd-Ox* » de Danielle Cachau-Hereillat (de Boeck, 2007, p. 302-304). Afin de la transformer en une séance fondée sur la démarche d'investigation, nous avons décidé de n'indiquer aux étudiants que l'objectif recherché : le dosage de l'acide ascorbique dans un comprimé de Vitascorbol®, et d'imposer une liste de matériel et de produits mis à la leur disposition. Il s'agit alors de mettre au point un protocole pour vérifier les informations indiquées sur la boîte de comprimés.

Ce TP est réalisé en 3 heures, en fin d'année, avec des étudiants en BTS chimie seconde année et en classes préparatoires aux grandes écoles, option PC.

Énoncé du sujet

Comment vérifier que la masse d'acide ascorbique contenu dans un comprimé de Vitascorbol® est bien de 500 mg comme indiqué sur la boîte ? Vous détaillerez votre démarche, vos résultats. Une discussion sur la précision des résultats est attendue.

Produits et matériel à disposition



Produits

- solution de thiosulfate de sodium à environ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$,
- solution de diiode dans KI (sous forme triiodure) à environ $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$,
- solution d'iodure de potassium à 10 % (m/V),
- solution d'acide chlorhydrique à 50 % (V/V),
- flacon d'iodate de potassium solide,
- comprimés de Vitascorbol® à 500 mg en vitamine C,
- thiodène.

Matériel

- burette graduée de 25 mL,
- lot de pipettes jaugées (10, 25, 50 mL),
- pipette graduée de 5 mL,
- lot de fioles jaugées (25, 50, 100 mL),
- mortier + pilon,
- entonnoir,
- balance de précision au milligramme,
- pH-mètre + électrodes + solutions tampons (4 ; 7),
- conductimètre + cellule.

Documents à disposition

- table de potentiels standards ;
- il est précisé que l'acide ascorbique s'oxyde avec transformation d'une fonction énediol en dicétone, ceci afin de pouvoir écrire plus facilement la demi-équation électronique⁽³⁾ ;
- un diagramme potentiel-pH de l'iode limité aux espèces I^- , I_2 et IO_3^- tracé pour une concentration totale en élément iode dissous $C = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ avec équirépartition de l'élément à la frontière.

Objectifs du TP

- proposer un protocole de dosage de l'acide ascorbique en fonction du matériel, des produits et des données théoriques mis à disposition, en réinvestissant les notions de chimie des solutions ;
- mettre en place une discussion sur la qualité de leur dosage (étalonnage des solutions, précision, choix de la technique de dosage...).

Quel mode d'évaluation choisir ?

Dans cette démarche, peut-être davantage que dans un TP plus classique, se pose la question de l'évaluation. Que peut évaluer un enseignant pendant et à l'issue d'une séance de type investigation ? L'évaluation par « compétences » (on entend par compétence le fait d'être capable de mobiliser et de réinvestir des savoirs, des savoir-faire et des attitudes afin d'atteindre un objectif donné) semble bien adaptée à la DI⁽⁴⁾. L'avantage de ce mode d'évaluation est d'être beaucoup plus proche des exigences du monde professionnel. Il permet à l'étudiant de mieux s'évaluer (voire s'auto-évaluer), de mieux connaître ses points forts et ses faiblesses. L'évaluation est ainsi centrée sur la démarche scientifique. L'enseignant fait une estimation de la façon dont l'étudiant s'est approprié le problème, de la façon dont il a cherché à le résoudre (mise au point d'un protocole, analyse critique des données expérimentales, qualité des gestes expérimentaux...) et la façon dont il va communiquer ses résultats. Dans la phase « communication », il est possible d'imaginer la question : « rédiger le compte rendu », sans apporter plus de précisions. Ce serait donc à l'étudiant de saisir ce qui est important et

nécessaire (écriture de l'équation de la réaction, calcul des rendements), intéressant à développer (choix des conditions, des méthodes de purification, des solvants utilisés), ou encore ce qui permettrait de compléter l'étude (analyses de spectres, conclusion sur la réaction...). Il faut alors accepter que les premiers essais (les premiers TP de type investigation réalisés avec une promotion) ne soient pas totalement concluants.

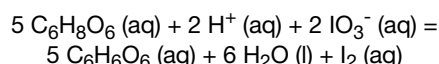
La construction de grilles de compétences peut aider à l'évaluation formative de la séance ; nous en proposons un exemple dans le *tableau* ci-contre. Certaines compétences sont extraites du socle commun (disponible sur le site Eduscol⁽⁵⁾) et d'autres inspirées de l'ouvrage de M. Ruffenach et D. Courtilot cité dans la note (4). Cette grille d'évaluation par compétence est à adapter selon les situations ; il est essentiel de la communiquer par avance aux étudiants et il est souhaitable de présenter les critères d'évaluation qui seront retenus.

Déroulement de la séance

Arrivés dans la salle, les étudiants découvrent le défi proposé. Sur les chariots, le matériel et les produits sont mis à leur disposition. Les groupes de travail (binômes) se forment et le travail commence.

Première phase de la démarche : étant donnés les produits disponibles et le matériel fourni, comment réaliser le dosage de la vitamine C dans un comprimé ?

Il faut donc trouver un protocole de dosage qui convienne, pour le moment sur le papier. La mise en œuvre d'une réaction d'oxydoréduction s'impose très vite chez tous les groupes compte tenu à la fois des substances disponibles et des données accessibles. En s'aidant des potentiels standards des différents couples redox, de nombreux groupes proposent de faire réagir le diiode avec la vitamine C. À ce stade, certains choisissent cette réaction pour un titrage direct, d'autres préfèrent un titrage indirect en utilisant un excès de diiode qui sera titré par une solution de thiosulfate de sodium. Un groupe souhaite réaliser un suivi pH-métrique parce que la réaction du diiode avec la vitamine C produit des ions oxonium. Enfin, quelques groupes ont proposé de faire le titrage de la vitamine C en utilisant comme titrant l'iodate de potassium selon la réaction :



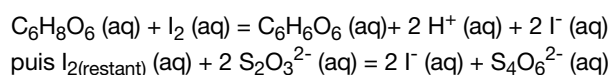
Le rôle de l'enseignant dans cette phase de travail est de passer dans les groupes, de mettre en place un questionnement pour que chaque étudiant puisse argumenter son choix de protocole (calcul de constante d'équilibre, espèces colorées ou non en vue d'un titrage colorimétrique, utilisation d'un indicateur coloré...). Le principe n'est pas de leur dire si ce qu'ils proposent est « bien ou non », mais de les écouter et de discuter avec eux sur la pertinence de leurs arguments, un peu comme des scientifiques dans un laboratoire de recherche.

La seconde phase consiste à choisir des conditions expérimentales (volumes de prise d'essai, concentration des solutions, réalisation de la solution à doser, etc.). C'est à ce stade que les étudiants rencontrent les premières vraies difficultés, différentes selon leur formation initiale. Par exemple, les étudiants de CPGE choisissent de dissoudre le comprimé de Vitascorbol® dans de l'eau déminéralisée mais ne savent ni dans quel volume, ni dans quelle verrerie. Une fois cet obstacle franchi, arrive le problème des excipients

Exemple de grille d'évaluation d'un TP d'investigation.

	acquis	en cours d'acquisition	non acquis
Connaissances mobilisées pour résoudre un problème			
Savoir adapter ses connaissances à la situation proposée			
Savoir observer, questionner, formuler une hypothèse et la valider ou non, argumenter, modéliser			
Comprendre le lien entre les phénomènes observés, les concepts utilisés et le langage mathématique qui aide à les décrire			
Richesse et variété des idées			
Proposer un protocole expérimental			
Savoir extraire des informations d'un texte			
Aptitudes expérimentales			
Développer des habiletés manuelles, être familiarisé avec certains gestes techniques			
Savoir utiliser correctement le matériel mis à disposition			
Participer à la conception d'un protocole et le mettre en œuvre en utilisant les outils appropriés, y compris informatiques			
Efficacité de la mise en application			
Respecter les règles de sécurité et prendre conscience des risques			
Être capable de s'adapter à l'environnement de travail			
Communication			
Qualité des documents rédigés (diaporama, rapports ; orthographe, grammaire)			
Aisance à l'oral			
Aptitude à gérer un groupe (activité de superviseur à tour de rôle)			
Analyser, exprimer et exploiter correctement les résultats d'une mesure ou d'une recherche, d'une expérience			
Utiliser les langages scientifiques à l'écrit et à l'oral			
Conclusion scientifique			
Comprendre qu'à une mesure est associée une incertitude et l'évaluer			
Savoir interpréter des résultats et tirer une conclusion d'un travail réalisé			
Savoir présenter un travail, une production, un calcul soigné et bien structuré			

peu solubles dans l'eau et de la mousse qui peut apparaître au cours de la dissolution et qui gêne la préparation de la solution dans la fiole jaugée. Toujours en CPGE, peu d'étudiants ont pensé à utiliser un bécher pour dissoudre le comprimé dans un peu d'eau déminéralisée, puis à filtrer la solution dans une fiole jaugée en lavant plusieurs fois le bécher par des petites portions d'eau déminéralisée. Ensuite, il faut choisir le volume de la prise d'essai à titrer en lien avec la concentration du titrant de façon à avoir une chute de burette de l'ordre de 15 mL sur un volume total de burette de 25 mL. Un petit calcul s'impose compte tenu des réactions mises en jeu :



Une fois choisis le volume de la prise d'essai et la concentration du titrant, les étudiants sont prêts à réaliser le titrage. Cependant, en CPGE, aucun groupe ne s'est aperçu d'un problème supplémentaire : les solutions de diiode et de thiosulfate ont une concentration indiquée approximative ! Ils ne peuvent donc convenir pour un titrage. Il faut alors les titrer à leur tour... Pour cela, on pourra utiliser un étalon solide : l'iodate de potassium. En BTS, les étudiants ont procédé différemment. Habités à raisonner sur la validité et la précision de leurs analyses, ils ont dès le départ axé leur méthodologie sur la réalisation d'étalonnages des solutions à partir de la seule espèce dont on peut mesurer une quantité précise : le solide. Ils se sont alors répartis le travail : certains

étalonnant (avec dédoublement de chaque manipulation de façon à faire des tests de répétabilité), d'autres choisissant les réactions de titrage, d'autres diluant et faisant des tests rapides, d'autres se spécialisant dans les calculs. Tout est par ailleurs centralisé sur le tableau par les étudiants.

En classe de CPGE, les étudiants n'avaient jamais été confrontés à ce problème. Une lecture précise de la liste de matériel et l'observation des différents flacons les a amenés à le découvrir. D'où une nouvelle phase d'investigation : comment déterminer avec précision la concentration des solutions de diiode et de thiosulfate de sodium ? Certains ont donc pensé utiliser la solution d'iodure de potassium à 10 % (m/V) pensant que « c'était plus précis ». Il a donc fallu leur faire découvrir que seul l'iodate de potassium pouvait convenir étant donné que l'on pouvait peser une masse précise au milligramme près de cette substance. Restait à chercher comment l'impliquer dans un étalonnage des solutions de diiode et de thiosulfate de sodium. Deux groupes de CPGE ayant trouvé la réponse, ils sont passés au tableau pour exposer leur idée : « *On prépare une solution d'iodate de potassium de concentration parfaitement connue par pesée précise de l'iodate de potassium. On rajoute un volume V de solution d'iodure de façon à être en excès d'iodure par rapport à l'iodate (les informations approximatives des concentrations les guidant). On acidifie de façon à provoquer la rétrodismutation. On connaît donc précisément la quantité de diiode qui est en solution. On dose par la solution de thiosulfate de sodium. On peut donc*

déterminer précisément la concentration de la solution de thiosulfate de sodium. Puis, on dose la solution de diiode fournie avec cette solution de thiosulfate dont on connaît à présent la concentration précise. On a donc à présent des solutions de diiode et de thiosulfate de sodium de concentrations parfaitement connues avec une estimation de l'incertitude compte tenu de la verrerie utilisée. » Le même résultat a été obtenu avec les étudiants de BTS, mais plus rapidement du fait de leur habitude du laboratoire. Une précision a été cependant apportée concernant l'estimation des incertitudes. On ne calcule pas l'incertitude en ne tenant compte que de la verrerie mais en y intégrant aussi le manipulateur ainsi que la méthode de détermination de l'équivalence. En BTS, les étudiants déterminent alors, expérimentalement, un écart-type de répétabilité et/ou de reproductibilité. Ainsi, chaque manipulation doit être dédoublée et la concordance des résultats vérifiée.

La dernière phase correspond à la réalisation expérimentale des différents protocoles proposés, l'exploitation des résultats, l'analyse critique (précision, comparaison avec les indications portées sur la boîte de comprimés).

Formalisation des résultats

Nous avons demandé aux étudiants de faire un compte rendu en une feuille maximum sans apporter plus de précisions. C'est donc ici à l'étudiant de saisir ce qui est important et nécessaire :

- justifier le choix du protocole,
- expliquer comment ce protocole a été validé,
- indiquer les relations (mathématiques, chimiques) à établir ou à utiliser,
- donner les conclusions que l'on peut tirer des résultats obtenus.

Bilan

L'ensemble des groupes a réussi à trouver un protocole de dosage et le tester dans le temps imparti. L'interprétation des résultats a également été possible et selon les groupes, l'erreur relative variait entre 2 et 7 %. En CPGE, les étudiants ont tous réussi à trouver différents facteurs sources d'imprécision en analysant leur pratique expérimentale. Ils ont même fait preuve d'un véritable esprit critique envers leur pratique (ce qui n'est pas toujours le cas lors de séances de TP plus guidées). C'est ainsi que deux groupes ont eu l'honnêteté de reconnaître une valeur aberrante sur la quantité de vitamine C dans un comprimé suite à un mauvais choix de verrerie (utilisation d'une éprouvette graduée pour mesurer le volume de la prise d'essai à la place d'une pipette jaugée, ou bien la réalisation de la solution à doser dans un erlenmeyer) — erreur non observée en BTS —, mais aussi un comprimé pas complètement solubilisé, une difficulté à repérer le changement de couleur... En BTS, le problème venait plus de l'aspect calculatoire, comme choisir correctement les excès de tel ou tel réactif, les problèmes de nombres stœchiométriques...

Le groupe qui a envisagé un suivi pH-métrique du titrage direct de la vitamine C par le diiode a bien constaté la diminution du pH au fur et à mesure de l'ajout de diiode et sa stabilisation après l'équivalence. La détermination du volume équivalent est cependant trop imprécise du fait d'une variation de pH trop faible autour de l'équivalence. Néanmoins, un suivi conductimétrique pourrait améliorer la précision : il faudrait tester cette hypothèse...

Ce TP a permis de revoir la notion d'excès (la stœchiométrie de la réaction de rétrodismutation n'est pas à nombres stœchiométriques simples), de ne pas oublier de mettre toujours un excès d'ions iodure pour solubiliser le diiode formé et de nombreuses autres petites astuces de laboratoire.

Tout au long de cette séance, les étudiants se sont investis fortement. Ils ont cherché un protocole de dosage ; ils ont dû gérer leur temps, faire preuve de rigueur, confronter ce qu'ils avaient prévu avec leur propre réalisation et quelquefois ils ont dû adapter leur protocole initial. Ils ont fait preuve d'esprit critique et d'initiative. Ils ont été obligés de s'approprier le problème afin de pouvoir le résoudre dans la limite des contraintes que nous leur avons imposées.

Conclusion : qu'apporte la DI à l'enseignement ?

Au cours des séances de TP en investigation avec nos étudiants, nous avons constaté que :

- la découverte des phénomènes et la recherche de leur explication par une démarche qu'ils ont construite eux-mêmes semblent permettre une meilleure appropriation du sujet ;
- leur esprit critique est fortement sollicité ;
- la DI crée en général une forte cohésion entre les étudiants d'un même groupe de TP et instaure une relation différente entre les étudiants et le professeur ;
- la DI place l'étudiant en situation de réussite car l'erreur commise ne traduit pas forcément une déficience de celui-ci. Toutes les formes de talents sont valorisées, ce qui permet à tous les types d'étudiants de briller à un moment ou un autre de la séance.

Et le rôle de l'enseignant dans cette démarche ?

Il est évident que le rôle du professeur dans le cadre de ce type de séances change considérablement, et d'une certaine manière, il se trouve revalorisé ! En effet, il adopte un rôle de « facilitateur », de guide, afin d'aider les étudiants à mieux s'approprier le sujet de TP. Il les assiste pour qu'ils avancent dans leur travail, il cherche à les motiver et les responsabiliser en mettant en place un climat de confiance. Dans cette atmosphère, chaque groupe prend conscience qu'il a un rôle à jouer face à l'objectif qu'il s'est fixé. L'enseignant pose des questions pour obliger les étudiants à proposer des hypothèses et imaginer des protocoles, pour recadrer certains groupes qui s'éloigneraient de la problématique, et utilise les réflexions des étudiants afin de faire avancer la résolution du problème. Plus d'autonomie en TP ne signifie donc pas moins de rigueur, moins de sécurité, ou la possibilité de faire « n'importe quoi ». Le professeur doit veiller à ce que le choix des expériences à réaliser soit conforme à l'objectif fixé tout en respectant les règles de sécurité. Aucune expérience ne doit être mise en œuvre sans une justification **rigoureuse** de la part de ceux voulant la réaliser.

Est-ce difficile de réaliser des TP en DI ?

Pour l'enseignant, la mise en place nécessite un certain travail en amont, une certaine analyse de ses pratiques et une envie réelle de se lancer et d'aller jusqu'au bout, quitte à tâtonner un peu au début. Au niveau des contenus, il n'est cependant pas nécessaire de se lancer dans de grands



projets totalement innovants et trop ambitieux, mais plus raisonnablement partir de TP connus et maîtrisés et :

- d'en modifier l'aspect ;
- de créer une ou des situations induisant un scénario, assorti de questionnements, menant à un ou des problèmes ;
- de se laisser la liberté de modifier certains des paramètres (toujours en expliquant pourquoi, justifications et recherches à l'appui).

Au niveau du déroulement des séances, il faut accepter :

- de travailler différemment avec les étudiants (souvent par groupes de plus de deux étudiants) ;
- de gérer des projets et des restitutions de comptes rendus de natures plus variées ;
- d'être très sollicité (du moins au début) car ce type de séance est forcément plus mouvementé qu'un TP classique (où tout est installé et prêt).

Pratiquer des TP de cette façon procure une réelle satisfaction tant de la part des étudiants que du professeur. Cependant, il ne faut pas négliger un aspect important : la prise de risque de la part de l'enseignant. En laissant aux étudiants davantage de liberté, la possibilité de proposer, de faire des choix, de modifier des protocoles, l'enseignant devra faire face aux problèmes rencontrés, être capable d'apporter une assistance aux différents groupes, d'en recadrer certains qui pourraient s'éloigner de la problématique initiale. En contrepartie, on assiste à des séances vivantes, au cours desquelles l'investissement des étudiants est sans comparaison avec les séances plus traditionnelles. Finalement, le principal objectif de cette démarche est de donner l'habitude aux étudiants de mobiliser leurs connaissances et savoir-faire pour résoudre un problème, d'avoir un esprit critique, de savoir créer et innover, d'expérimenter, de savoir tirer profit des échecs

et pas seulement des victoires. C'est la notion même de « compétence » qui est ici mise en œuvre.

Remerciements

Les auteurs remercient leurs étudiants de BTS chimiste et CPGE (PC) de l'ENCPB pour avoir participé à ces séances avec enthousiasme, rigueur et dynamisme. Ils remercient également Van Tong Chung et Yann Legros pour leur aide dans la réalisation de ce TP.

Notes et références

- (1) BO spécial n° 6 du 28 août 2008.
- (2) Lire notamment les rapports de l'Inspection générale disponible sur le site du Ministère de l'Éducation nationale.
- (3) Notons que si l'on dispose de plus de temps, il est également envisageable de leur faire trouver expérimentalement ce résultat par une recherche de la stœchiométrie de la réaction et une analyse IR comparée (réactifs/produits).
- (4) Pour plus de détails, consulter le rapport de l'Inspection générale de l'Éducation nationale, *Les livrets de compétences : nouveaux outils pour l'évaluation des acquis*, rapport n° 2007-048, juin 2007, disponible sur le site du ministère de l'Éducation nationale, et l'ouvrage de M. Ruffenach et D. Courtillot, *Enseigner les sciences physiques - L'enseignement par compétences*, Bordas, 2009.
- (5) <http://eduscol.education.fr>

Bibliographie

- Lechtanski V.L., *Inquiry-Based Experiments in Chemistry*, ACS Publication, 2000.
- Gallagher-Bolos J.A., Smithenry D.W., *Teaching Inquiry-Based Chemistry: Creating Student-Led Scientific Communities*, Heinemann, 2004.
- Ruffenach M., Courtillot D., *Enseigner les Sciences physiques*, tomes 1 et 2, Bordas, 2004 et 2006.
- Ruffenach M., Courtillot D., *Enseigner les sciences physiques - L'enseignement par compétences*, Bordas 2009.
- *Le BUP*, numéro spécial « Démarche d'investigation au collège », 886, juillet/août-sept. 2006.
- Faire des sciences physiques et chimiques, *Les cahiers pédagogiques*, 469, E. Chevigny (coord.), 2009.

Webographie

- www.educnet.education.fr/rnchimie : site de ressources nationales de chimie. Depuis mars 2009, ce site hébergé sur Educnet propose une rubrique « Démarche d'investigation » dans laquelle vous pouvez proposer vos contributions.



X. Bataille



E. Beauvineau



N. Cheymol



V. Mas



M. Vigneron

Xavier Bataille et Erwan Beauvineau sont professeurs agrégés en BTS chimiste, et Nicolas Cheymol (auteur correspondant) est professeur de chaire supérieure en classes préparatoires aux grandes écoles, option PC, à l'École Nationale de Chimie, Physique et Biologie (ENCPB)*.

Vincent Mas est professeur au lycée Arago à Perpignan.

Michel Vigneron est Inspecteur d'académie – Inspecteur pédagogique régional (IA-IPR) dans l'Académie de Versailles.

* ENCPB, 11 rue Pirandello, 75013 Paris.
Courriel : cheymol.n@aliceadsl.fr

La découverte de la fuchsine

Maurice Chastrette

Résumé En 1859, les Frères Renard prenaient un brevet pour la fabrication de la fuchsine selon le procédé découvert par Verguin. Cet article se propose de replacer la découverte de Verguin dans son environnement scientifique et industriel, en décrivant l'état de l'art de la teinturerie à cette époque, l'utilisation déjà existante de plusieurs colorants de synthèse et le rôle du contexte industriel lyonnais. Le développement très rapide de la chimie des colorants et les procès concernant la fuchsine sont exposés, ainsi que leurs conséquences pour l'industrie chimique européenne.

Mots-clés Colorants, fuchsine, histoire, industrie chimique.

Abstract The discovery of fuchsine

During the year 1859, Renard Brothers patented a process found by Verguin leading to fuchsine, a new dye. This paper aims at presenting Verguin's discovery in its scientific and industrial context, by describing the state of the art in tinctorial processes at this time, the previous use of synthetic dyes and the role played by the textile industries at Lyon. The development of a fast-growing dye chemistry and the lawsuits about fuchsine are presented as well as their consequences for the European chemical industry.

Keywords Dyes, fuchsine, history, chemical industry.

Le 2 février 1858, François Emmanuel Verguin prenait un brevet de quinze ans pour la *Préparation d'une matière colorante violette au moyen des combinaisons nitrées et chlorées de certains carbures d'hydrogène liquides*. Ce colorant, qui sera nommé fuchsine l'année suivante, est souvent considéré, mais à tort, comme le deuxième colorant de synthèse, le premier étant la célèbre mauvéine obtenue par William Perkin en 1856. Plusieurs auteurs ont étudié les premières années du développement industriel des colorants de synthèse [1], mais la personnalité de Verguin et les circonstances de sa découverte restent très peu connues [2]. Cet article se propose de replacer la synthèse de la fuchsine dans son contexte scientifique et industriel et de montrer les conséquences qu'elle a eues pour l'industrie chimique européenne.

Le contexte de la découverte

Les colorants pour la teinture et l'impression sur étoffes au milieu du XIX^e siècle

Les matériaux naturels dont on dispose pour la teinture et l'impression sur étoffes permettent d'obtenir une palette de couleurs assez large, mais ils sont peu concentrés, impurs et de qualité très fluctuante. La faible concentration en colorants entraîne une production importante de sous-produits et une pollution des rivières. Comme la concentration est mal connue, les opérations ne sont pas vraiment reproductibles. Le maître teinturier, qui doit être éminemment adaptable et aime garder ses secrets, juge ses matériaux selon leur aspect, leur odeur et leur goût, et en prépare éventuellement une partie lui-même. Les progrès vont être dus principalement à la maîtrise de l'extraction des colorants et des procédés utilisés pour les applications, et aussi à la définition précise des teintures mise en place grâce au cercle chromatique de Chevreul. En fait, les deux principaux colorants sont l'indigo et la garance qui, jusqu'à l'arrivée des colorants de synthèse, restent chers. D'autres



© Tracey Kimmeskamp - Fotolia.com.

colorants comme la gaude ou l'orseille sont utilisés conjointement avec ces derniers et plus rarement seuls.

Les teinturiers ont cherché à limiter les inconvénients signalés ci-dessus en modifiant les produits naturels comme, pour ne citer que deux exemples, la garance et l'orseille. En 1828, Lagier, Colin et Robiquet prennent un brevet pour la préparation de la garancine par extraction de la garance à l'aide d'acide sulfurique concentré [3], technique précieuse car la teinturerie n'utilisait jusqu'alors que la moitié des colorants de la garance, l'autre moitié restant fixée dans le résidu ligneux. Par ailleurs, la fleur de garance, mise dans le commerce à partir de 1851, est obtenue après une fermentation alcoolique de la garance qui la débarrasse des parties dont la combinaison avec les mordants de fer avait une influence fâcheuse sur la couleur. La garancine et la fleur de garance ont été utilisées couramment en Normandie et en Alsace.

L'orseille, tirée de lichens comme la *Rocella tinctoria* ou de la paille d'Auvergne (*Pertusaria desalbescens*), est

connue depuis l'Antiquité. Elle était utilisée, depuis son introduction à Florence en 1300, pour économiser les teintures rouges et bleues plus solides mais plus chères. En 1858, la maison Guinon, Marnas et Bonnet à Lyon introduisit la pourpre française [4], plus brillante et plus stable que l'orseille dont elle est tirée, et qui eut un grand succès jusqu'à l'apparition des violets d'aniline. Pour l'obtenir, on dissout les acides de l'orseille dans l'ammoniaque, puis la solution est exposée à l'air. Lorsque la liqueur prend une teinte rouge-cerise, elle est portée à ébullition, puis maintenue à 60-70 °C jusqu'à ce qu'elle prenne une teinte pourpre. On précipite les colorants, au moyen de sels de calcium, de magnésium ou d'aluminium, sous forme de laques qui donnent le violet d'orseille désigné sous le nom de pourpre française. La pourpre française était un bon produit tinctorial grâce à ses nuances lilas et mauve, à sa couleur vive et à sa stabilité. Son prix initial de 200 francs par kg est tombé à 80 francs quand d'autres fabricants l'ont préparée, comme les frères Depouilly à Paris.

Les colorants de synthèse avant Perkin

La découverte de Perkin est généralement considérée, à juste titre, comme le point de départ de l'industrie des colorants, mais la mauvéine n'est pas le premier colorant de synthèse utilisé en teinture. Voici quelques-uns de ses précurseurs dont l'un, l'acide picrique, pourrait revendiquer le titre de premier colorant de synthèse.

L'**acide picrique** avait été obtenu par Woulfe dès 1771 [5], puis par Hausmann en 1788 [6], par action de l'acide nitrique sur l'indigo. Fourcroy et Vauquelin l'ont préparé en 1806 par action de l'acide nitrique sur la chair ou le sang [7] et Laurent l'a obtenu par nitration du phénol [8]. Dès 1829, il avait été utilisé comme colorant aux Gobelins. En 1842, Guinon tire un profit industriel des propriétés tinctoriales de l'acide picrique qui donne de beaux jaunes vifs avec la soie. En 1849, il fonde une usine à Saint-Fons, près de Lyon, pour le fabriquer selon le procédé de Laurent. Un historien lyonnais a pu écrire que « l'application de l'acide picrique avait jeté dans la teinture lyonnaise une certaine passion pour l'étude des matières colorantes » [2].

L'**acide rosolique**, un autre colorant dérivé du phénol, avait été obtenu en 1834 par Runge à partir des résidus de fabrication du phénol [9]. C'est Persoz qui, en 1859, met au point un mode de préparation qui va être utilisé par la maison Guinon, Marnas et Bonnet, resté secret jusqu'en 1862 puis breveté [10], alors que Kolbe et Schmidt [11] retrouvent ce même colorant, appelé aussi aurine ou coralline, en chauffant un mélange de phénol, d'acide oxalique et d'acide sulfurique.

Tirée du guano, la **murexide** (figure 1) a connu une carrière brève mais intéressante. K.W. Scheele avait obtenu en 1776, à partir de calculs urinaires humains, un colorant rouge pourpre. En 1818, W. Prout utilise pour le préparer les excréments de *Boa constrictor* qui contiennent jusqu'à 90 %

du sel d'ammonium de l'acide urique [12]. Il montre que l'oxydation de l'acide urique par l'acide nitrique, suivie d'un traitement à l'ammoniac, donne un produit pourpre et suggère que ce produit pourrait être utilisé pour teindre la laine. L'étude est reprise à la fin des années 1830 par Liebig et Wöhler qui donnent au composé le nom de murexide par allusion à la pourpre antique [13]. La production est évidemment limitée par la rareté des excréments de boa. Les excréments de poule ou de canard, plus abondants, sont trop pauvres en acide urique. L'histoire change complètement avec l'arrivée du guano, importé du Pérou comme engrais. Le premier bateau arrive à Liverpool en 1835. Dans la seule année 1841, 1 700 tonnes sont importées mais on atteint 220 000 tonnes en 1847. Le guano contenait au début environ 20 % d'acide urique, mais ce taux a baissé lorsque les dépôts les plus riches se sont épuisés [14]. À Manchester en 1857-59, un fabricant important, Robert Rumney, traitait 12 tonnes de guano par semaine pour obtenir 12 quintaux de murexide [15]. Le guano coûtait 6 000 £ par an et la murexide en rapportait environ 100 000 [14]. Le procédé consistait à traiter le guano par un acide dilué pour éliminer les sels ammoniacaux, puis à traiter le résidu par la soude pour dissoudre l'acide urique. L'acide urique obtenu était précipité avec de l'acide chlorhydrique, traité avec de l'acide nitrique puis par un excès de carbonate d'ammonium, pour donner la murexide ou purpurate d'ammonium [15].

Depouilly frères et Charles Lauth ont développé les applications de la murexide pour la teinture et l'impression sur étoffes [16]. Elle était stable à la lumière mais se décolorait assez vite dans l'atmosphère des villes et résistait mal à un lavage à l'eau très chaude, contrairement à la pourpre antique. L'appauvrissement du guano et surtout l'arrivée des colorants dérivés de l'aniline entraînèrent la disparition de la murexide après une vingtaine d'années de succès. Hofmann constate en 1862 que : « Quoique, de nos jours, l'industrie de la murexide ne soit plus que l'ombre de ce qu'elle était il y a quelques années, son histoire restera toujours un des épisodes les plus intéressants et les plus instructifs de l'histoire chimique des matières colorantes » [17].

Le **pittacalle** (belle poix) a été obtenu en 1834 par Reichenbach en versant de l'eau de baryte dans une solution de picamare dans l'alcool [18]. Reichenbach obtenait le picamare, dont le nom rappelle son amertume, en distillant du goudron de hêtre. Le pittacalle est une substance bleue plus sensible que le tournesol à l'action des acides et des bases. Avec le chlorure d'étain, il donne une couleur bleu foncée, stable à la lumière, à l'eau et au savon, pouvant concurrencer l'indigo.

Le milieu industriel lyonnais

Les industries liées au textile et en particulier à la soie sont bien développées à Lyon au début du XVIII^e siècle et créent une forte demande de colorants pour la teinture et l'impression. L'école de La Martinière, fondée en 1826 grâce à un legs du major-général Martin qui avait fait fortune en Inde, a formé des élèves (Perret, Coignet, Guinon, Verguin et Marnas par exemple [19]) dont la contribution à l'industrie chimique lyonnaise a été importante. Les méthodes pédagogiques originales de son premier directeur, le polytechnicien Charles Henry Tabareau (X 1808) et le choix des programmes, riches en applications à la teinture, y sont sans doute pour beaucoup [19].

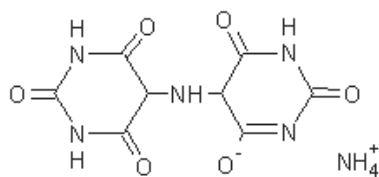


Figure 1 - La murexide.

Les entreprises des frères Perret et de Guimet, innovantes et florissantes, s'insèrent dans un tissu industriel important décrit par P. Cayez [20] (tableau I).

Tableau I - Vue d'ensemble des fabriques de produits chimiques à Lyon en 1855 (d'après [20]).

Maison	Production	Nombre d'ouvriers	Chiffre d'affaires (en francs)
Perret	acide sulfurique	500	2 000 000
Coignet	colle, phosphates	300	1 500 000
Guimet	bleu	80	1 000 000
Ribollet	orseille	20	500 000
Raffard	colorants	15	275 000
Renard	colorants	65 (en 1847)	??

En 1822, Claude Perret, fabricant de soude aux Brotteaux, obtient l'autorisation d'établir à Perrache une fabrique d'acide sulfurique (obtenu par combustion du soufre), d'acide nitrique et de divers autres produits chimiques. Devant l'augmentation du prix du soufre importé de Sicile, Perret et ses fils décident d'utiliser les gisements de pyrite situés près de Lyon et, après plusieurs essais de grillages, déposent le brevet de procédé le 2 février 1836. Les Perret s'assurent bientôt le monopole de la production d'acide sulfurique. Cependant, les émanations de l'usine de Perrache provoquent la mort des peupliers plantés au voisinage, les réclamations des riverains et le transfert de la production. L'entreprise sera vendue en 1872 à Saint-Gobain.

Dans le domaine des colorants, plusieurs maisons (Renard, Raffard, Ribollet, Guinon, etc.) fournissent l'industrie textile. Guinon et Chabaud avaient fondé en 1831 une entreprise de teinturerie très prospère. La maison Guinon, Marnas et Bonnet emploie en 1855 environ 300 ouvriers et se distingue par des innovations dont quelques-unes ont été décrites précédemment (acide picrique, aurine).

Perkin et la mauvéine

Perkin découvre en 1856 la mauvéine [21], un colorant produit en oxydant par le bichromate de potassium une aniline providentiellement impure. On sait que Perkin, alors âgé de 18 ans, travaillait dans le laboratoire du Royal College of Chemistry, fondé en 1845, sous la direction de A.W. Hofmann, et qu'il fit sa découverte dans son laboratoire familial pendant les vacances de Pâques. Hofmann aura une influence décisive sur la chimie des colorants, d'abord en Angleterre puis en Allemagne, à partir de 1864. La fondation de la société Perkin & Sons est considérée comme marquant le début de l'industrie des colorants de synthèse, grâce à la mise au point des outils industriels qui ont été largement utilisés ensuite. La mauvéine n'a pas été brevetée en France car Perkin a laissé passer le délai de six mois entre la patente anglaise et le brevet français. Ceci a permis aux fabricants français de la produire sur le marché français et de répondre à la mode du mauve soutenue par l'impératrice Eugénie et

par la reine Victoria. L'usine des Perkin qui fabriquait surtout de l'alizarine à partir de 1869 a été vendue à Brooke, Simpson et Spiller, successeurs de Simpson, Maule & Nicholson, en 1873, lorsque la concurrence allemande est devenue trop forte. Les acheteurs ont connu des difficultés financières, cessé la production de mauvéine [22] et tenté de vendre dès 1875. Meth-Cohn et Smith ont montré longtemps après que la formule de la mauvéine fréquemment rencontrée est fautive et que c'est un mélange de deux composés obtenus à partir de mélanges d'aniline et d'ortho et paratoluidines [23] (figure 2). Girardin décrit le mode opératoire conduisant à la mauvéine [24].



Auguste Wilhelm Hofmann.
Coll. Edelstein, Hebrew University.

La découverte de la fuchsine

Les recherches sur l'aniline et le succès de la mauvéine ont incité de nombreux chimistes à tenter d'obtenir un autre colorant. Les premiers à avoir réussi ce pari au plan industriel sont les frères Renard, teinturiers à Lyon, à partir de l'invention de Verguin.

En 1828, François Emmanuel Verguin (1814-1864) sort de l'École de La Martinière, avec la première mention en mathématiques, et entre dans l'établissement fondé par Claude Perret. Encouragé à suivre des cours de chimie à l'École de Médecine de Lyon, il se fait remarquer par le professeur Dupasquier qui en fait son préparateur. Il passe ensuite au Collège Royal (qui deviendra plus tard le Lycée Ampère) où il est mentionné comme préparateur de physique et de chimie pour l'année 1844 [25]. Il écrit alors un ouvrage de chimie élémentaire pour l'enseignement et restera enseignant jusqu'en 1855 [26].

Louis Raffard, teinturier lyonnais, ayant acheté un terrain à Givray, près de Roussillon, construit en 1855 une usine de fabrication d'acide picrique, en concurrence avec celle de Guinon. À cette occasion, Verguin, quittant l'enseignement pour une profession plus rentable, est engagé comme chimiste et directeur. L'usine, dont la cheminée de 12 mètres produit souvent une fumée rougeâtre, est vue d'un mauvais œil par les riverains qui l'accusent d'entraîner des dommages pour la vigne [27]. Verguin pense qu'il peut obtenir, comme Perkin, un nouveau colorant et procède à de nombreux essais. Il obtient en 1858, par action à froid d'une « solution de bichromate quelconque » sur des composés nitrés, réduits en amines dans une première étape, un colorant qui sera plus tard appelé fuchsine puis magenta, en référence à la victoire des troupes françaises à Magenta, et aussi rouge d'aniline. Le colorant a sans doute été obtenu à Givray (ou peut-être dans le laboratoire installé au château de Damette, à Irigny, propriété de Piaton, un teinturier lyonnais parent de Verguin). Le 2 février 1858, Verguin prend le brevet français N° 35.297, complété par une première addition décrivant l'utilisation du naphthalène nitré (le 10 mai 1858). Il propose à Raffard de lui vendre son invention ou de l'exploiter en commun, mais celui-ci refuse, considérant que l'invention a été faite dans son usine et avec ses produits. Une deuxième addition (le 4 avril

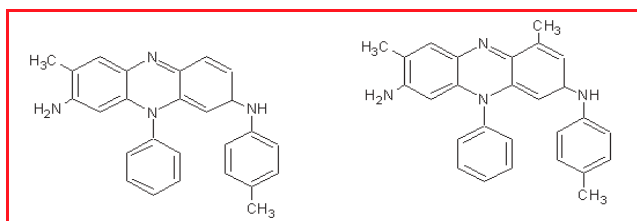


Figure 2 - La mauvéine A (à gauche) et B.

1859, Verguin n'étant alors plus employé par Raffard) décrira l'industrialisation du procédé.

L'invention de Verguin est vendue pour 300 000 francs, payables en quinze annuités, aux frères Renard, teinturiers à Lyon, qui exploitent déjà le violet de Perkin et prennent à leur tour, le 8 avril 1859, un brevet qui décrit l'action à chaud du tétrachlorure d'étain (et non plus d'un « bichromate quelconque ») sur l'aniline [28]. Ce brevet d'invention de quinze ans « pour la préparation et l'emploi d'une matière colorante rouge dite Fuchsine » contient une disposition qui donne aux inventeurs la propriété exclusive du colorant et non pas du seul procédé de fabrication : « Étant bien entendu que quelles que soient les manipulations effectuées, quels que soient les corps employés, nul ne peut fabriquer la matière rouge extraite par nous de l'aniline, sans porter atteinte à notre droit d'inventeur, qui a pour base première, pour but exclusif et pour résultat définitif, non pas un procédé ni une substance quelconque mais bien la nouvelle matière rouge résultant de nos travaux. »

Il est indiqué dans le brevet que le nom de fuchsine est choisi « à cause de la ressemblance à la couleur de la fleur du fuchsia », ce qui concurrence fortement, sans l'exclure tout à fait, l'explication fréquemment rencontrée reliant la fuchsine à la traduction en allemand (Fuchs) du nom des frères Renard. Le brevet précise aussi : « Par cette description nous entendons donc nous réserver la propriété :

1° De la préparation de cette nouvelle matière colorante obtenue en faisant réagir sur l'aniline certains chlorures métalliques anhydres, et spécialement le bichlorure d'étain ;
2° De l'application de cette matière colorante à la coloration par teinture ou impression de toutes les substances textiles, soie, laine, coton et fil, et de plus des peaux et plumes. »

Le brevet de 1859 sur la fuchsine a été complété par six additions (8 août, 1^{er} octobre, 19 novembre, 26 novembre, 15 décembre 1859, 14 février et 3 juillet 1860) et trois patentes anglaises prises sous le nom de Brooman (12 avril, 27 octobre et 20 novembre 1859).

Verguin achète en 1860 une propriété à Roussillon [24], monte un laboratoire et se consacre à l'histoire de la chimie et de l'alchimie. Il meurt à Hyères en novembre 1864, très peu avant que lui soit attribué le prix Dolfuss de la Société chimique de Mulhouse. Le centenaire de sa découverte a été marqué par des Journées Verguin organisées à Lyon [29].

Les conséquences

La fuchsine industrielle

Les frères Renard réalisent au début des profits considérables, mais le prix du kilogramme de fuchsine décroît de 112 francs en août 1859 à 100 francs en décembre 1859, puis à 60 francs en mai 1860, par suite de la concurrence d'autres fabricants [30]. Nous parlerons plus loin des conséquences juridiques de cette concurrence, mais voyons d'abord les développements techniques. Le procédé initial pour la synthèse de la fuchsine n'est évidemment pas très satisfaisant et d'autres procédés d'oxydation de l'aniline apparaissent très rapidement, aussi bien en France qu'en Angleterre [31]. Girard et de Laire écrivent en 1873 : « Douée d'un éclat et d'une richesse incomparables, la fuchsine causa plus encore que sa devancière la mauvéine une véritable révolution dans l'industrie de la teinture. [...] Les recherches se multiplièrent, dans l'espace de quelques mois de nouveaux modes pour

préparer la fuchsine furent trouvés, décrits, brevetés et appliqués de tous côtés » [32].

Chacun des inventeurs obtient un produit très semblable à la fuchsine mais lui donne un nom particulier. La maison Gerber-Keller, de Mulhouse, qui possède une longue expérience dans l'industrie des toiles peintes, prend le 29 octobre 1859 un brevet pour un procédé de synthèse de l'azaléine utilisant l'action sur l'aniline du nitrate de mercure. L'un des frères Depouilly prend avec Lauth un brevet sur l'obtention d'une matière colorante rouge par action de l'acide nitrique [33].

Le procédé de Perkin selon Girardin [24]

« On fait dissoudre à froid 100 parties de sulfate d'aniline ; on y ajoute 33 parties de bichromate de potasse, et on laisse en contact pendant 10 à 12 heures. Il se fait peu à peu un dépôt noir consistant en indisine et en une matière brune résineuse. On le lave et on le dessèche à 100° : on le traite alors par de la benzine ou de l'huile de houille qui dissout la matière résineuse, sans toucher à la coloration violette. On purifie celle-ci en la dissolvant dans l'esprit de bois ou l'alcool ; on filtre et on évapore la solution à siccité dans une cornue chauffée au bain-marie. Le résidu est le violet d'aniline ou l'indisine. »

Le procédé de Verguin

« Les sels alcaloïdiques étant obtenus par l'un des moyens indiqués ci-dessous, on mélange leurs solutions avec la solution d'un bichromate soluble, je prends le bichromate de potasse, il se forme plus ou moins rapidement un précipité noir qui est formé de matière colorante violette, de matière brune de nature résineuse et d'oxyde de chrome. » La deuxième addition au brevet précise qu'il faut « cent parties de sulfate d'aniline, 160 parties de bichromate et 20 fois leur poids d'eau. »

Le procédé des frères Renard [28]

« Pour l'obtenir nous chauffons à l'ébullition un mélange d'aniline et de bichlorure d'étain anhydre, nous maintenons à l'ébullition pendant quinze à vingt minutes. Le mélange jaunit d'abord, se fonce, devient jaunâtre puis enfin il finit par devenir d'un beau rouge lorsqu'on le regarde en couches minces et par transparence, mais en masse il paraît noir. »

Plusieurs inventeurs brevettent presque simultanément l'obtention de la fuchsine par oxydation de l'aniline par l'acide arsénique [32]. Hillmann obtient une patente anglaise le 10 décembre 1859, Nicholson prend un brevet anglais (26 janvier 1860) mais Medlock, ancien étudiant de Hofmann, arrive à un procédé presque identique et le brevète (18 janvier 1860) une semaine avant Nicholson. Les droits en sont cédés à Simpson, Maule & Nicholson qui vendent le produit sous le nom de roséine. Girard et de Laire prennent le 1^{er} mai 1860 un brevet français analogue [34] et le vendent à Renard Frères en avril 1861. Le procédé à l'acide arsénique devient le procédé courant, en dépit des problèmes causés par l'emploi de composés de l'arsenic. Cependant, Monnet et Dury produisent industriellement du rouge d'aniline par le procédé de Hofmann au tétrachlorure de carbone.

Le foisonnement des colorants de l'aniline et l'élucidation de leur structure chimique

En 1860, Charles Girard et Georges de Laire, membres du laboratoire de Pelouze, obtiennent un colorant bleu en chauffant un sel d'acide organique de la fuchsine avec de l'aniline. Ils prennent un brevet le 2 janvier 1861, bientôt

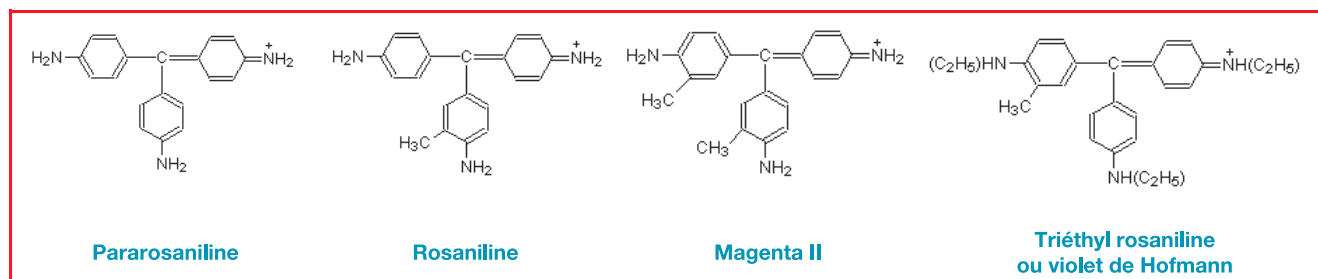


Figure 3.

acheté par Renard Frères et Franc qui cèdent les droits de fabrication du bleu en Angleterre en 1862 à Simpson, Maule & Nicholson [35]. En 1861, Persoz, de Luynes et Salvétat obtiennent un nouveau colorant bleu en changeant les conditions de la réaction qui conduisait à la fuchsine [36].

Hofmann étudie la composition du rouge et du bleu d'aniline et montre que le bleu est du rouge triphénylé. Ceci ouvre la possibilité d'alkylation de la fuchsine et bientôt, Hofmann est capable d'obtenir des violets brillants [37] dont le brevet est vendu à la firme de Simpson, aux frères Renard et à une compagnie allemande. Les violets de Hofmann, trouvés à la suite d'une recherche scientifique et non plus par tâtonnements, remplacent le mauve de Perkin dès 1864.

Hofmann montre plus tard que le rouge d'aniline se forme à partir d'un mélange d'aniline et de toluidine, et que la fuchsine industrielle est en fait un mélange de plusieurs composés dont les proportions dépendent de la composition de « l'aniline » initiale qui est elle-même un mélange variable d'aniline et de toluidines ortho et para (figure 3). De plus, la formation de la fuchsine s'accompagne de celle d'un composé de structure différente, dérivé de l'acridine, appelé chrysaniline par Hofmann [38-39].

Selon le rapport de Hofmann, Girard et de Laire sur l'exposition universelle de 1867, les matières colorantes présentées à l'exposition de 1862 appartiennent à deux groupes : les dérivés du phénol et les dérivés de l'aniline [40]. Le premier groupe comprend d'une part l'acide picrique et ses dérivés, et d'autre part les dérivés du phénol (l'acide rosolique, la péonine ou coralline, qui en dérive par action de l'ammoniaque, et l'azuline qui est produite à partir de la péonine). Le second groupe comprend la mauvéine et ses sels, la fuchsine et ses sels et trois dérivés de la fuchsine (bleu de rosaniline, violet de rosaniline et chrysaniline jaune).

Par ailleurs, en cinq ans, la palette des teintes s'est élargie avec l'apparition de nouveaux colorants verts, gris, marrons et noirs. Les auteurs du rapport notent qu'entre 1862 et 1867, les prix ont baissé de manière remarquable (l'aniline est passée de 12-18 à 3,50 frs le kg au maximum, l'acide picrique de 25-30 à 10 frs le kg, le chlorhydrate de rosaniline de 250-300 à 25-30 frs le kg) grâce à l'amélioration des procédés. La disponibilité du procédé de Béchamp, pour la fabrication de l'aniline, dont Perkin lui-même a souligné l'importance, a fortement contribué au développement des couleurs d'aniline.

Les procès de la fuchsine et leurs conséquences

Les qualités tinctoriales de la fuchsine et de ses dérivés ainsi que leur prix élevé incitèrent de nombreux industriels à la produire, et ils n'eurent pas de peine à trouver des procédés de fabrication moins onéreux que celui des frères Renard. Pour obtenir et maintenir un monopole sur la fuchsine et les produits dérivés (bleu d'aniline et violets de

Hofmann), les frères Renard, alliés à la firme Simpson, Maule & Nicholson, firent jouer la disposition particulière de leur brevet et intentèrent une série de procès à leurs concurrents. Il s'en suivit une histoire industrielle très mouvementée qui eut des conséquences qu'ils n'avaient pas du tout prévues.

Au cours de ces procès, où la question de l'antériorité de la découverte fut soulevée, il apparut nettement que la fuchsine avait été obtenue avant l'invention de Verguin par plusieurs chimistes (dont le Polonais Jakub Natanson en 1856 [41] et Hofmann), mais qu'ils n'en avaient pas vraiment perçu l'intérêt tinctorial. Hofmann avait présenté le 20 septembre 1858 dans un rapport à l'Académie des sciences la description de la réaction de l'aniline et du tétrachlorure de carbone, qui lui avait permis d'obtenir un précipité huileux et d'observer que « des lavages à l'alcool froid et deux ou trois cristallisations dans l'alcool bouillant rendent la matière cristalline parfaitement blanche et pure, tandis qu'une substance très soluble d'une magnifique couleur rouge cramoisi reste en solution » [42]. Persoz, de Luynes et Salvétat ont étudié la relation entre la « matière cramoisie signalée par Hofmann et la matière tinctoriale rouge découverte par MM. Renard Frères » et conclu, à tort comme nous le savons maintenant, qu'« il n'y a aucune analogie entre ces deux substances » [36]. Cette position jouera en faveur des frères Renard lors de nombreux procès.

Un autre de ces procès concerne la préparation à Mulhouse du bleu d'aniline découvert par Girard et de Laire et formé par action de l'aniline sur la fuchsine. Finalement, les parties se réconcilient avec la création en décembre 1863 d'une société commune, la société « La Fuchsine » au capital de 4 000 000 frs. Les bénéfices sont partagés entre six personnes comme indiqué dans une lettre de Renard Frères et Franc au *Moniteur* : « Le surplus forme les bénéfices et est attribué : 24 pour 100 à MM Renard frères et Franc et à MM Girard, de Laire et Pelouze [...] Ces 24 pour 100 sont, dès à présent, partagés entre ces messieurs dans la proportion d'un sixième, soit 4 pour 100 pour chacun » [43]. En fait, les bénéfices se feront rares et la société sera vendue en 1868 à Poirrier, industriel à Saint-Denis, puis mise en liquidation en 1870.

Dans la plupart des procès, les parties n'arrivent pas à un accord et les juges tranchent en faveur de Renard Frères et Franc. Ainsi, l'arrêt du 31 mars 1863 considère « qu'il est établi par les documents de la cause, qu'en 1845 et années suivantes, la science avait reconnu l'existence d'une matière colorante rouge, résultant de diverses réactions opérées sur l'aniline, mais qu'aucune production ni application industrielle de cette matière n'avait été faite, quand, le 8 avril 1859, Renard et Franc ont pris un brevet [...] » [44].

Ces jugements très controversés induisent le départ de nombreux industriels qui doivent ou bien abandonner la fuchsine et ses dérivés ou bien quitter le territoire français.

La plupart migrent vers la Suisse (Bâle et Genève) où une loi sur les brevets ne sera adoptée qu'en 1907. La victime la plus malheureuse fut Raffard qui fabriqua la fuchsine d'abord dans son usine de Givray puis en Suisse, d'où il devait l'importer. Une série de procès, qu'il perdit tous, le conduisirent à la ruine et à la vente de son usine qui fut démolie vers 1873.

Alexandre Clavel avait commencé à produire de la fuchsine à Bâle où la fabrication ne posait pas de problème tant qu'on n'exportait pas en France. Sa firme sera vendue à Bindschedler et Busch en 1873. De leur côté, à la suite de procès avec les frères Renard, Jean et Armand Gerber-Keller, chimistes à Mulhouse, doivent arrêter leur production et émigrer à Bâle où ils produisent de la fuchsine à partir de 1864. Les établissements des Gerber, de Clavel et de la firme Bindschedler et Busch forment le noyau de ce qui sera en 1884 la Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel (CIBA).

Conclusion

La chimie des colorants de synthèse industriels est marquée par deux découvertes, celles de Perkin et de Verguin, qui doivent beaucoup au hasard, dans l'ignorance des structures chimiques des produits. Dans la dizaine d'années qui suivit, l'industrie chimique des colorants connut un extraordinaire développement, particulièrement en Allemagne, et sous l'influence de savants comme Hofmann, se dota des concepts qui ont permis de raisonner les inventions et de mettre rapidement un terme au règne de la garance, puis de l'indigo. L'invention de Verguin, trop bien protégée, aurait dû assurer aux frères Renard le monopole de la chimie de la fuchsine. Une forte concurrence les conduisit à tenter de nombreux procès, tous gagnés, qui ont finalement entraîné une fuite des entreprises, très dommageable pour la France, signalée dès 1862 par A. Würtz qui établit une longue liste de migrations et résume ainsi la situation : « *Les fabricants de matières colorantes les plus intelligents, ceux qui, jusqu'alors, s'étaient toujours tenus en tête des perfectionnements et avaient concentré à Paris, Lyon et Mulhouse l'industrie de la fabrication des produits tinctoriaux les plus fins et les plus nouveaux pour la France et pour l'étranger, sont allés fonder des établissements en dehors de nos frontières. Le monopole les mettait dans l'impossibilité de satisfaire aux besoins de leur clientèle étrangère qui demande les diverses couleurs de l'aniline, et ils ont dû transporter leur industrie à l'étranger* » [45].



Laboratoire de synthèse de colorants, Basel (Suisse), 1909.
© Novartis.

Références

- [1] a) Ott F., *La société industrielle de Mulhouse 1826-1876. Ses membres, son action, ses réseaux*, P.U. de Strasbourg, **1999** ; b) Fauque D., *BUP*, **1994**, 88, p. 1753 ; c) Travis A.S., *The Rainbow Makers: the Origins of the Synthetic Dyestuffs Industry in Western Europe*, Lehigh Ass. University Press, Londres, **1993**.
- [2] Sack E.E., *Revue générale des matières colorantes. Teintex*, déc. **1958**.
- [3] Colin J.J., Robiquet P.J., *Ann. Chim. Phys.*, **1827**, XXXIV, p. 225 ; Brevet de Lagier, Colin et Robiquet, **1828**.
- [4] Guinon, Marnas et Bonnet, Brevets N° 36 029 et 36 030 du 31 mars **1858**.
- [5] Woulfe P., *Trans. Royal Soc. London*, **1771**, p. 129.
- [6] Hausmann J.M., *J. Phys.*, **1788**, 32, p. 165.
- [7] Fourcroy A., Vauquelin N., *Ann. Chim.*, **1806**, 55, p. 303 et 56, p. 37.
- [8] Laurent A., *Ann. Chim.*, **1841**, 3(3), p. 221 ; *Liebigs Ann.*, **1842**, 43, p. 219.
- [9] Runge F.F., *Poggendorffs Ann.*, **1834**, 31, p. 65 ; *Moniteur Scientifique*, **1863**, p. 533.
- [10] Guinon, Marnas et Bonnet, Brevet N° 54 910 du 21 juillet **1862**.
- [11] Kolbe H., Schmitt R., *Ann. Chem. Pharm.*, **1861**, CXIX, p. 110 et 169.
- [12] Prout W., *Ann. Phil.*, **1818**, XIV, p. 363 ; *Phil. Trans. Royal Soc.*, **1818**, p. 108, 420.
- [13] Liebig J., Wöhler F., *Ann. Chem. Pharm.*, **1839**, 26, p. 321.
- [14] www.chriscooksey.demon.co.uk/murexide/index.htm
- [15] Anonyme, Notice sur les produits chimiques du Lancashire méridional, traduction du rapport de Schunk, Angus Smith et Roscoe, *Moniteur Scientifique*, **1862**, p. 558.
- [16] Depouilly frères et Lauth C., *Moniteur Scientifique*, **1859**, p. 968, selon [15].
- [17] Hofmann A.W., Rapport sur les produits chimiques industriels de l'exposition internationale de Londres en 1862, *Moniteur Scientifique*, **1865**, p. 337.
- [18] a) Reichenbach K.L., *Pogg. Ann.*, **1834**, 31, p. 78. et *Schweiger J. für Chemie*, **1834**, 68, p. 1 ; b) voir aussi Kaufmann G.B., *J. Chem. Ed.*, **1977**, p. 753.
- [19] Lang T., *Notice sur l'École La Martinière*, Lyon, **1883**.
- [20] Cayez P., *Métiers Jacquard et hauts fourneaux aux origines de l'industrie lyonnaise*, Presses universitaires de Lyon, **1978**.
- [21] Perkin W.H., Patente anglaise provisoire le 28 août 1856 et complète le 2 février 1857 et *J. Chem. Soc.*, **1879**, 35, p. 717.
- [22] Garfield S., *Mauve*, Faber & Faber, Londres, **2000**.
- [23] a) Meth-Cohn O., Smith M., *J. Chem. Soc. Perkin 1*, **1994**, p. 5 ; b) voir aussi Gurr E., *J.S.D.C.*, **1969**, 85, p. 473.
- [24] Girardin J., *Leçons de chimie appliquée aux arts industriels*, 4^e éd., tome II, Masson, Paris, **1861**.
- [25] *Annuaire départemental du Rhône*, année **1844**.
- [26] Verguin R., *Généalogie et Histoire*, **1993**, 73, p. 10.
- [27] Écrits de M. le chanoine Pénin, curé de Roussillon, le 1^{er} décembre **1917**.
- [28] Renard F., Renard J., Brevet N° 40.635 du 8 avril **1859** et additions ; Patente anglaise du 12 avril **1859**.
- [29] Prax Y., *Chimie et Industrie*, **1958**, 80(6), p. 720.
- [30] Procès de Renard contre Monnet et Dury, *Moniteur Scientifique*, **1862**, p. 121.
- [31] Barreswill C.L., *Moniteur Scientifique*, **1863**, p. 179.
- [32] Girard C., de Laire G., *Traité des dérivés de la houille applicables à la production de matières colorantes*, Masson, Paris, **1873**.
- [33] Lauth C., Depouilly P., Patente N° 176 du 24 janvier **1860**.
- [34] Girard C., de Laire G., Brevet du 1^{er} mai 1860, *Moniteur Scientifique*, **1861**, p. 328.
- [35] Girard C., de Laire G., Brevet N° 48033 du 2 janvier **1861**.
- [36] Persoz J., de Luynes V., Salvétat L., *C.R. Acad. Sci.*, **1861**, 52, p. 448 et 700.
- [37] Hofmann A.W., Patente anglaise du 22 mai **1863**.
- [38] Hofmann A.W., *Proc. Roy. Soc. London*, **1863-1864**, 13, p. 6 et *Ber.*, **1869**, 2, p. 379.
- [39] Fischer O., Koerner G., *Ber.*, **1868**, 17, p. 203.
- [40] Hofmann A.W., de Laire G., Girard C., Rapport du jury international de l'exposition universelle de 1867 à Paris, *Matières colorantes dérivées de la houille*, P. Dupont, Paris, **1867**.
- [41] Natanson J., *Ann. Chem. Pharm.*, **1856**, 98, p. 297.
- [42] Hofmann A.W., *C.R. Acad. Sci.*, **1858**, 47, p. 492.
- [43] Renard Frères et Franc, *Moniteur Scientifique*, **1864**, p. 189.
- [44] Arrêt de la Cour Impériale de Paris du 31 mars 1863, *Moniteur Scientifique*, **1863**, p. 314.
- [45] Würtz A., *Avenir Commercial*, nov. **1862**, cité par Dollfus-Mieg et al., *Moniteur Scientifique*, **1862**, p. 793.



Maurice Chastrette*

a été professeur à l'Université Lyon 1.

* 828 chemin de Combe Martin, 69300 Caluire.
Courriel : maurice.chastrette@wanadoo.fr

Une nouvelle rubrique : la maîtrise du risque chimique

Depuis toujours, *L'Actualité Chimique* publie articles et informations qui contribuent à mieux gérer le risque chimique. Cet engagement répond à la demande éclairée des chimistes de maintenir et mettre à jour leurs connaissances en la matière : évaluations de la toxicité ou de la réactivité des substances qu'ils manipulent, nouvelles méthodes de gestion des stocks ou des déchets, recommandations de précautions de manipulation, nouvelles attentes réglementaires...

Alors, pourquoi parler aujourd'hui du lancement d'une « nouvelle rubrique » ? C'est que dans la dernière décennie, la valeur « risque » a vu son statut dans la société prendre une dimension nouvelle, au-delà du cadre des laboratoires et des usines. Les manifestations fortes de cette évolution sont par exemple : le souci partagé de préserver l'environnement, la montée des préoccupations relatives à la santé publique, l'intolérance sociale vis-à-vis des négligences en matière de sécurité... Peut-être plus démonstratif que tous ces exemples, pour nous chimistes, c'est l'adoption de la réglementation REACH qui porte la marque des attentes légitimes de la société et des engagements du secteur de la chimie. En effet, qui aurait pu croire il y a peu, que toutes les exigences qu'ils portent soient acceptées d'une manière aussi complète par toute l'industrie, par tous les utilisateurs de substances chimiques en Europe ?

Devenue un souci ubiquitaire, la notion de « maîtrise des risques » a vu son champ s'étendre : à côté des risques d'accidents catastrophiques, on s'est aperçu de l'importance des « risques chroniques » ; à côté des dommages physiques, on s'est mis à reconnaître les dommages psychologiques (le stress) ; à côté des dommages à la personne, on s'est mis à souligner les dommages à l'environnement. La « maîtrise du risque » s'est mise à déborder du champ des préoccupations pratiques et immédiates : en quête de compréhension profonde et de capacité prévisionnelle, elle s'est enrichie et met en œuvre sa propre recherche scientifique. Un domaine scientifique, avec ses composantes de recherches fondamentale et appliquée, porté à la fois par des organismes de recherche dédiés tels que l'INERIS (Institut National de l'Environnement industriel et des RISques) en France, mais également par des filières d'enseignement spécialisées qui se développent dans les écoles d'ingénieurs et à l'université.

Notre rubrique « Maîtrise du risque chimique » veut s'ouvrir à toutes ces tendances et ambitionne d'être présente dans trois sous-thèmes – trois sous-rubriques – que sont : « la recherche scientifique pour la maîtrise du risque », « la maîtrise du risque en pratiques », et enfin « l'approche de la maîtrise du risque – enseignement et formation ».

Les préoccupations sur le risque chimique, comme il vient d'être rappelé, ayant dépassé les portes des laboratoires de chimie pour entrer dans une relation d'échange entre les chimistes et la société, *L'Actualité Chimique* a souhaité traiter ce sujet dans le cadre d'un partenariat. C'est bien naturellement avec l'INERIS qu'elle a élaboré le projet commun de cette nouvelle rubrique. Au-delà de cette collaboration avec l'INERIS, dont la coordination est assurée à l'INERIS par Pierre Toulhoat, directeur scientifique, et Lionel Perrette, ingénieur « prévention des risques », les lecteurs de *L'Actualité Chimique* savent que cette « inauguration » de rubrique est en fait un appel aux contributions provenant du milieu de la chimie et des spécialistes de la gestion du risque. Qu'individus ou organismes, chercheurs, industriels nous apportent pour publication les résultats de leurs recherches, leurs réflexions et leurs expériences, afin que tous les chimistes les partagent et progressent vers la société de la chimie durable. L'enseignement lui aussi se transforme sous l'impulsion de ces préoccupations nouvelles et *L'Actualité Chimique* se fera l'écho des réflexions et initiatives concernant la chimie dans ce domaine, aidée par Elisabeth Bordes-Richard, professeure à l'Université de Lille 1.

Pour ce coup d'envoi, nous proposons d'ouvrir un dossier étoffé sur un grand sujet d'actualité : le règlement européen REACH. Ainsi, après avoir présenté les éléments fondamentaux du dispositif (voir l'article de Sylvie Tissot, ci-après) et les défis lancés aux sciences du vivant et à la chimie en toxicologie et écotoxicologie (voir l'encadré p. 62) par cette réglementation ambitieuse, nous nous intéresserons aux méthodes et aux résultats des recherches relatives à l'évaluation et à la prédiction de l'écotoxicité et à la toxicité des substances. REACH, on le voit, est un dispositif d'une ambition inhabituelle, un véritable défi pour la recherche européenne. Encadré par des jalons calendaires stricts, il conduit les laboratoires publics et privés à des efforts d'organisation considérables. On peut prévoir que des progrès importants dans la méthodologie en toxicologie verront le jour, ainsi bien entendu, que de très nombreux résultats d'études. Les publications suivantes de notre rubrique en fourniront maints exemples au fil des mois et des années à venir.

Un avant-programme riche pour lancer cette nouvelle rubrique qui, je l'espère, vous accompagnera dans vos réflexions et vos actions au profit de la santé et de la sécurité de tous.

Paul Rigny, rédacteur en chef

Pourquoi faire de la recherche scientifique sur le risque ?

Paul Rigny

La société déstabilisée par « le risque »

Daté des années 1990 (d'aucuns disent, symboliquement depuis la chute du mur de Berlin), un syndrome d'inquiétude a envahi la société occidentale. Reposant sur des exigences sans concession relatives à la santé de l'individu d'une part, à la sécurité du citoyen de l'autre, ce syndrome structure les comportements : le « risque » – à la santé, à la sécurité – prend possession de toutes les préoccupations.

Parmi celles-ci, celles qui ont trait à l'environnement sont particulièrement illustratives. C'est perceptible depuis maintenant quelques décennies : l'environnement dérange ! On peut se rappeler les années 1960 et la candidature, signifiante mais plutôt anecdotique, de René Dumont aux élections présidentielles de 1965 en France, la montée des mouvements « verts »... En fait, il est intéressant de remonter aux divers événements qui ont marqué cette évolution et que l'on trouve dans la référence [1].

D'une complexité impressionnante, constitué de toute la planète – du monde minéral ou du monde vivant, du plus petit au plus grand organisme –, l'environnement, poussé par ces préoccupations, devient un objet de science. On veut le comprendre, on veut le maîtriser, soit, mais il faut d'abord l'étudier ! Cette démarche est certainement « naturelle », mais ne s'agirait-il pas d'un objectif impossible ? Car, plus complexe encore, c'est l'interaction (au plan matériel mais aussi au plan psychologique) entre l'Homme et l'environnement qui est le vrai sujet de l'étude – cette interaction au centre de laquelle se trouve « le risque ».

Que peut faire le politique dans une société où « l'inquiétude » est dominante ? Imposer ? Mais les temps de l'autoritarisme et du pouvoir absolu sont passés – au moins

peut-on l'espérer – dans nos sociétés. Les populations concernées réclament de plus en plus fort d'avoir leur mot à dire sur les décisions qui vont venir modifier leur environnement. De grandes manifestations, comme celles des années 90 sur la centrale nucléaire Superphénix, ont changé la nature du dialogue démocratique. De profondes évolutions sont survenues et la nécessité de l'adhésion des populations n'est aujourd'hui plus contestée. Le problème des risques associés aux activités industrielles ou économiques est devenu le problème de « l'acceptabilité » par le public des décisions des acteurs économiques.

Autrefois – c'est du moins la version idyllique –, le citoyen s'en remettait sans état d'âme à ses délégués (pouvoir politique, administratif, opérateurs industriels...) pour la gestion des risques le concernant. On vivait dans un état de « quiétude » basé sur la confiance, mais il semblerait que celle-ci ait été rompue – la conscience nouvelle des risques environnementaux a donné au citoyen le sentiment qu'il avait été trompé. Toute la question politique est alors : comment rétablir cette confiance ?

La réponse est cherchée par les sociologues dans la conception d'autres schémas de fonctionnement des institutions. Il est aujourd'hui compris que l'information sur les processus de décision eux-mêmes (qui, quel organisme, est responsable de la décision à chaque stade ?) est aussi importante que l'information technique *stricto sensu*. Est également comprise l'importance du contrôle des diverses étapes des décisions ; le mot clef est ici « transparence » et s'est traduit par la création d'agences indépendantes – dotées de pouvoirs importants, selon les cas pouvoir plus d'influence ou plus réglementaire, l'extrême en la matière étant probablement l'ASN (Autorité de sûreté nucléaire). Nous serions en train de vivre le passage de la « démocratie délégative » à la « démocratie participative » [2].

L'une des marques de ce passage est l'appel à la parole de tous les acteurs concernés et la prise en compte des ressentis – c'est en fait une rénovation profonde du « dialogue social ». La fixation de « normes » environnementales, l'une des principales interventions de l'administration, ne doit plus se faire « entre professionnels » mais impliquer le public. Des débats publics sont menés sous l'égide d'une commission spécialisée (la CNDP, Commission nationale du débat public), des « conférences-citoyens » sont organisées. Geste aussi officiel que possible, depuis 1995, le « principe de précaution » est inscrit dans la Constitution sous une formulation qu'il est salubre de reproduire *in extenso*, tant les mots en sont pesés, peut-être pour ne fermer aucune interprétation : « Lorsque la réalisation d'un dommage, bien qu'incertaine en l'état des connaissances scientifiques, pourrait affecter de manière grave et irréversible l'environnement, les autorités publiques veillent, par application du principe de précaution et dans leurs domaines d'attributions, à la mise en œuvre de procédures d'évaluation des risques et à l'adoption de mesures provisoires et proportionnées afin de parer à la réalisation du dommage. »



© Alexey Bannykh – Fotolia.com.

Quelqu'exégèse que l'on fasse sur cette formulation, il doit être reconnu que sa simple présence dans la constitution a pour effet de pousser au débat en faisant pression sur les acteurs.

Dans tous ces débats, l'expert, le scientifique, sont convoqués – et par toutes les parties prenantes – pour alimenter le débat.

La recherche scientifique, partenaire obligatoire du dialogue

On comprend bien la logique idéale (on pourrait dire irréaliste) du dialogue entre décideurs et public en présence des experts : si chacun comprend les arguments de tous, on pourra arbitrer pour le bénéfice et à la satisfaction de tous ; si tous les chercheurs expliquent ce qu'ils savent, les ingénieurs leurs difficultés pratiques et les solutions qu'ils proposent, les administrateurs leurs objectifs, on aura l'exacte mesure des risques et des enjeux et on saura s'en prémunir.

Mais cette logique idéale est bien évidemment irréaliste : dans un domaine aussi difficile à cerner que celui des effets des perturbations de l'environnement sur la santé, si l'on attend de la science des réponses définitives, on ne fait que surestimer ses capacités. On ne peut guère parler dans ces questions de vérité technique ou scientifique déterministe et les réponses se donnent en termes de « probabilité ». « Probabilité », c'est bien l'aveu des incertitudes de la science et de la technique et la source des incompréhensions des non-spécialistes : « on me parle d'une probabilité infime pour qu'un accident environnemental ou industriel survienne dans la région, mais... si ça tombe chez moi ? »

La réalité du dialogue est tout autre : il trouve sa vertu en lui-même. Le citoyen se pose des questions, il faut qu'il puisse interroger des spécialistes, mais les réponses ne sont jamais suffisantes ; il faut appeler d'autres spécialités, puis d'autres encore. Chaque citoyen se construit ainsi son idée, non pas par les réponses générales qu'on espérait au début mais sur des points spécifiques. Et l'idée construite ne porte pas seulement sur les aspects techniques mais sur les comportements des acteurs : cet expert, ce médecin... il inspire (ou non) confiance, son travail est bien (ou non) fait, des autorités de contrôle honnêtes et indépendantes me le garantissent (ou non). Et l'acceptabilité résulte avant tout de cette « confiance » qu'un débat ouvert est capable de rétablir.

Le statut de la science dans nos sociétés lui confère une responsabilité particulière. Sa réputation « d'objectivité » au sens où elle serait construite par une suite de propositions prouvées et argumentées fait que le citoyen la convoque d'abord comme arbitre. Il en attend la clef de ses questions. En même temps, les réponses honnêtes des scientifiques lui font prendre conscience des limites de la science : elle permet à l'humanité de conquérir du pouvoir sur le monde, mais il reste – restera toujours – bien des mystères, des questions sans réponses.

De se voir ainsi projeté au milieu de débats, comme expert et détenteur de connaissances censées permettre au citoyen de « se faire son opinion » n'a pas laissé le chercheur indemne. Au cours des années récentes, le discours des scientifiques s'est profondément modifié ; il est devenu moins péremptoire, plus modeste, soucieux d'apporter ce qu'il sait au débat, mais non d'amener une solution indiscutable de dire le bien et le mal. Cette évolution pédagogique, imposée par le dialogue avec le grand public, est encore en cours ; elle est fondamentale pour que se maintienne le respect mutuel et que soit conforté le rôle de la science dans la société. On peut la résumer par le passage progressif à travers trois phases, bien illustrées par la question des risques [3].

- Première phase : le **dialogue de persuasion**. Assis sur sa légitimité sociale, le chercheur (le savant) explique que les risques sont « raisonnables » et doivent être acceptés ; que d'ailleurs l'opération discutée envisagée est porteuse de bénéfices pour l'intérêt général.

- Mais les dommages peuvent quand même se manifester et le dialogue de persuasion a échoué. On se tourne vers un autre type de dialogue où il s'agit d'expliquer par tous les moyens possibles tous les éléments du problème qui se pose : c'est le **dialogue d'information**. L'expert a abandonné tout complexe de supériorité ; il apporte les informations dont il est détenteur et devient conscient que la réalité a aussi beaucoup de facettes sur lesquelles il n'a pas de compétence particulière (ce peut être sur l'évaluation économique de la situation, sur la nature d'éventuelles perturbations sociales, sur les diverses prévisions à moyen ou long terme), qu'il ne détient pas les solutions.

- Se présentent alors deux difficultés majeures : comment traiter « rationnellement » la nature de l'inquiétude des populations – différence entre le « risque réel » et le « risque perçu » ; comment assurer la légitimité du donneur d'information – qui sera vite taxé d'être biaisé par ceux dont l'inquiétude n'est pas calmée ou par ceux qui ne veulent pas qu'elle le soit. Ceci conduit les débats vers la phase du **dialogue d'éducation** que l'on met en place bien avant que les débats proprement dits n'interviennent. L'idée en est que la nécessité sociale des prises de risques serait mieux acceptée si les différentes parties prenantes en étaient mieux averties. On fournit donc, par exemple *via* les conférences-citoyens, une formation sur les questions qui permettront de jauger les avantages et inconvénients des décisions affectées de prise de risques.

Cette approche présente de nouveau des insuffisances. Pourquoi demander l'effort d'un difficile apprentissage à ceux dont ce n'est pas la vocation ? Et peut-on penser qu'ils ne souffriront vraiment plus d'une inégalité de connaissance par rapport à l'expert ? Les recherches sur la pédagogie des contacts entre scientifiques et non-scientifiques se poursuivront tant ces matières sont évolutives et mal comprises. Ce qui est clair est qu'il ne s'agit pas d'une question mineure : au-delà de la recherche qu'ils doivent faire pour enrichir les connaissances aidant à la maîtrise des risques, les scientifiques doivent aussi s'employer à éviter les incompréhensions du citoyen.

Risques avérés et risques suspectés

Il y a lieu de ne pas tout mélanger, en particulier en matière d'environnement. On distingue des risques avérés et des risques suspectés, vis-à-vis desquels le rôle des scientifiques comme les réactions du citoyen sont très différents.

Les premiers concernent les détériorations évidentes du milieu dans lequel nous évoluons : les rivières qui deviennent inutilisables, l'eau non potable, l'air malsain, le bruit qui stresse, les sols stérilisés etc., tout ceci s'accompagnant bien sûr de risques pour la santé des habitants. Ces situations sont traitées par le politique (lois sur l'eau, sur l'air, sur les déchets) par la fixation de normes. Il y a là, en principe, un champ ouvert à la recherche scientifique car la bonne connaissance des dommages associés aux risques permettrait de fixer ces normes « rationnellement », alors qu'en pratique, c'est plus le pragmatisme que la science qui mène le jeu : les normes, toujours urgentes, précèdent l'aboutissement de la connaissance.

Les seconds (risques suspectés) sont les pollutions invisibles, réelles ou non, nocives ou non, mais qui nourrissent les craintes d'une partie de la population. Les « faibles perturbations de l'environnement » entrent dans cette catégorie.

La liste en est innombrable. C'est le cas bien médiatisé des « faibles doses » de radioactivité périodiquement soulevées par les journaux : radioactivité décelée dans une école, site industriel abandonné, émission d'une exploitation industrielle. Autre cas, récemment popularisé : celui des émissions d'ondes électromagnétiques associées à l'usage des téléphones portables. Autre exemple encore, important au chimiste : les émissions dans l'environnement de faibles quantités de substances chimiques, effets secondaires des activités industrielles ou agricoles.

Ces risques « suspects » posent des problèmes très ardues au plan social comme au plan technique. Leurs effets nocifs supposés sont non démontrés mais aussi non démontrables ; ils sont pourtant « ressentis » par une partie de la population sous forme de craintes, voire de stress. On voudrait taxer les craintes d'irrationnelles et les disqualifier, mais non, elles sont là et il faut y répondre. La recherche scientifique rencontre là des défis majeurs que l'on illustrera par les remarques suivantes concernant l'évaluation des dommages faibles :

- Pour des effets faibles, **l'épidémiologie** est intrinsèquement impuissante. Mettre en évidence des effets faibles demanderait de suivre des « échantillons » très nombreux sur très longtemps. Mais la « pertinence » de ces échantillons, au sens où les paramètres autres que le facteur suivi resteraient semblables dans tout l'échantillon, ne peut être garantie.

- Le recours à **l'expérimentation**, faite donc sur l'animal ou en laboratoire sur organe, pose la question de la validité de la transposition ultérieure à l'humain – une question qui dépasse les connaissances de la biologie d'aujourd'hui.

- Le développement de **méthodes prédictives** de la toxicité à partir du traitement de banques de données en termes de relations propriétés/structures moléculaires est un défi considérable en cours dans la communauté des toxicologues. Malgré les perspectives encourageantes, on ne peut pas dire que ces techniques résolvent aujourd'hui toutes les questions qui se posent. La comparaison et la validation des méthodes de modélisation impliquées sont encore des tâches de longue haleine. On aura une idée de la complexité de ces défis en rappelant qu'il s'agit de caractériser, du point de vue de la toxicité, plusieurs dizaines de milliers de molécules, que les organismes vivants ne réagissent pas tous de façon identique, que les effets sont souvent dus à la conjonction de plusieurs effecteurs moléculaires et que ces effets multifactoriels démultiplient le nombre d'études nécessaires.

La question de l'évaluation des dommages des substances chimiques est un grand défi scientifique ; il est au cœur de ce qu'on appelle la démarche REACH mise en œuvre au sein de la Communauté européenne [4]. Le règlement communautaire REACH (« Registration, Evaluation and Assessment of CHemical compounds ») entré en action au 1^{er} juillet 2007 impose à tous les producteurs ou utilisateurs de produits chimiques des pays de la Communauté européenne de faire enregistrer leurs produits chimiques à l'Agence européenne des produits chimiques d'Helsinki (ECHA). Des dossiers de toxicologie doivent être établis dans les années qui viennent, avec des contraintes calendaires variables suivant les produits : ce travail demande le déploiement d'un considérable effort scientifique, le développement de l'application des méthodes connues à de nouveaux produits, mais aussi le développement de nouvelles méthodes basées sur la meilleure connaissance de la biologie et du comportement des molécules exogènes dans les organismes vivants.

La rubrique « Maîtrise du risque chimique » que *L'Actualité Chimique* ouvre dans ce numéro avec l'INERIS

aura maintes occasions de revenir sur les programmes REACH et la recherche scientifique associée, en particulier en toxicologie moderne.

Conclusion

Les préoccupations environnementales ont changé la société autant que ce que les futurologues avaient annoncé – un succès à souligner. L'expression médiatique en est que nous nous dirigeons vers la société du « développement durable ». Ce concept révèle un pouvoir mobilisateur étonnant ; il semble capable d'engager toutes les composantes de la société de façon cohérente sur la question des ressources naturelles (l'eau, les métaux, les combustibles...), le respect de l'environnement local, l'énergie, la qualité sanitaire de la vie quotidienne. Le succès médiatique et pratique du Grenelle de l'Environnement conduit en France en 2007, pourtant ouvert dans un climat plutôt sceptique, l'a bien démontré : nombre de projets, de programmes industriels, d'aménagements, de recherches scientifiques, d'enseignements maintenant s'en recommandent [5].

Nous avons vu comment la question des risques plaçait le scientifique au premier plan des acteurs dans la société. Ceci, bien évidemment, s'applique pleinement au chimiste puisque nombre de pollutions passent par des substances chimiques et puisque, d'un autre côté, il n'y a pas d'amélioration possible de la connaissance des dangers sanitaires sans recours majeur aux sciences de la chimie et en particulier à l'interface chimie-biologie. Sa responsabilité est de conduire les recherches fondamentales et appliquées qui nous approchent de la maîtrise du risque ; elle est tout autant de vivre en étroit contact avec toutes les parties prenantes pour comprendre les « vrais » soucis, en tenir compte pour définir ses priorités de recherche, faire partager ses résultats, dans une démarche de transparence qui évite de masquer les difficultés et les détours inhérents aux recherches scientifiques.

En résumé, quelle est la réponse à la question-titre « Pourquoi faire de la recherche scientifique sur le risque ? » ? C'est :

- parce que les résultats des recherches étayent l'évaluation du risque et les solutions pratiques de sa maîtrise,
- parce que nombre de programmes de recherche fondamentale importants trouvent une force et une légitimité accrues en se rapprochant des préoccupations des citoyens,
- parce que la Science ne peut ignorer ses responsabilités sociales et doit participer au débat si elle veut perdurer.

Références

- [1] Garrigue P., Combes P., Le développement durable : de la contrainte environnementale à la nécessité sociétale, *Pratiques scientifiques et maîtrise de l'environnement*, Les cahiers des clubs CRIN, ECRIN, 2003.
- [2] Callon M., Lascoumes P., Barthe Y., *Agir dans un monde incertain*, Le Seuil, 2001.
- [3] Rigny P., L'Homme change l'environnement, l'environnement change la société : quel rôle pour la recherche scientifique ?, *Pratiques scientifiques et maîtrise de l'environnement*, Les cahiers des clubs CRIN, ECRIN, 2003.
- [4] Tissot S., REACH : les éléments fondamentaux du dispositif, *L'Act. Chim.*, 2009, 333, p. x.
- [5] Bordes-Richard E., L'offre de formation dans le domaine des risques et de la sûreté, *L'Act. Chim.*, à paraître.



Paul Rigny

est rédacteur en chef de *L'Actualité Chimique*.*

* 28 rue Saint-Dominique, 75007 Paris.
Courriel : paul.rigny@lactualitechimique.org

REACH : les éléments fondamentaux du dispositif

Sylvie Tissot

Résumé Le règlement européen REACH, entré en vigueur en 2007, a pour objectif d'offrir une meilleure protection vis-à-vis des produits chimiques pour l'homme et l'environnement. Il s'agit de 1) protéger la santé humaine et l'environnement, notamment concernant les substances « préoccupantes » (cancérogènes, mutagènes, reprotoxiques, persistantes, bioaccumulables...) ; 2) Compléter les données sur les dangers des substances et mieux identifier et maîtriser les risques sur la base d'une évaluation des risques tout au long du cycle de vie de la substance ; 3) limiter les essais sur vertébrés et promouvoir des essais alternatifs à l'expérimentation animale. Ce règlement se base sur quatre grands processus : l'enregistrement, l'évaluation, l'autorisation et la restriction.

Mots-clés REACH, évaluation des dangers, évaluation des risques, substances chimiques, enregistrement.

Abstract REACH: the basic elements of the regulation

European REACH regulation entered into force in 2007 aims to ensure a better protection from chemicals to human health and environment. To sum up, the regulation should: 1) protect human health and environment from chemical and in particular very high concern substances (cancerogen, mutagen, toxic for the reproduction, persistent, bioaccumulative substances); 2) assure a complete hazard and risk assessments and a good risk management of chemicals; 3) limit testing on animals and promote the alternative methods to animal experimentation. REACH is built on four processes: registration, evaluation, authorization and restriction.

Keywords REACH, hazard and risks assessment, chemical substances, registration.

Le Parlement européen a adopté le 13 décembre 2006, en deuxième lecture, le règlement REACH* relatif à l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des produits chimiques. Ce règlement* a été mis en place pour pallier aux insuffisances de la réglementation en vigueur, à savoir :

- le manque d'information sur les substances chimiques* (peu ou pas de données sur environ 86 % des substances mises sur le marché),
- l'établissement de la preuve de la dangerosité et des risques à la charge des pouvoirs publics,
- la prise en compte partielle des utilisateurs finaux et des conditions d'utilisation des substances dans le processus d'évaluation des risques.

REACH se donne pour objectif d'**améliorer la protection de la santé humaine et de l'environnement**, tout **en maintenant la compétitivité et en renforçant l'esprit d'innovation de l'industrie chimique** européenne. Il constitue une véritable refonte du système réglementaire européen en remplaçant près d'une quarantaine de directives existantes. Il s'applique aux fabricants, importateurs, distributeurs et également aux utilisateurs en aval de substances chimiques en l'état ou contenues dans des articles ou des préparations. Il constitue un outil commun indispensable pour l'Union européenne qui joue un rôle prépondérant sur le marché des produits chimiques. En effet, elle occupe la première place avec respectivement 46,6 et 55,3 % des importations et des exportations mondiales de produits chimiques.

Ainsi, REACH vise une meilleure connaissance des dangers des substances chimiques sur la santé humaine et sur l'environnement pour une gestion efficace des risques liés à l'utilisation de ces produits. Il tend également à la

substitution progressive dans l'Union européenne des substances chimiques les plus dangereuses, en particulier les substances très préoccupantes comme les cancérogènes, mutagènes et toxiques pour la reproduction.

Il impose aux fabricants, importateurs, distributeurs, de prouver que les risques pour la santé et l'environnement sont valablement maîtrisés pour quelques 30 000 substances chimiques produites ou importées à plus d'une tonne par an. Ces 30 000 substances chimiques représentent la très large majorité des tonnages des 100 000 substances présentes aujourd'hui sur le marché communautaire.

Glossaire

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

ECHA : European Chemicals Agency, Agence européenne des produits chimiques.

INERIS : Institut National de l'Environnement industriel et des RISques.

REACH : Registration, Evaluation, Authorisation and restriction of Chemicals.

Règlement européen : le règlement est un acte juridique communautaire. De portée générale, il est obligatoire dans toutes ses dispositions : les États membres sont tenus de les appliquer telles qu'elles sont définies par le règlement. Le règlement est donc directement applicable dans l'ordre juridique des États membres. Seules les mesures prévues par le règlement peuvent être prises par les autorités des États membres (voir www.vie-publique.fr/decouverte-institutions/union-europeenne/action/textes-juridiques/qu-est-ce-qu-reglement.html).

Substance chimique : tout corps dont la composition chimique est stable.

Par rapport à la réglementation existante, le règlement REACH a introduit trois grandes nouveautés :

- la création d'une nouvelle procédure, *l'enregistrement*, qui oblige les fabricants ou les importateurs à s'engager sur une gestion responsable et documentée des substances chimiques sur l'ensemble de leurs cycles de vie. Seules les substances chimiques enregistrées (déclarées) et évaluées peuvent être fabriquées, importées et/ou mises sur le marché ;
- un nouvel outil de gestion des risques, *l'autorisation*, qui était jusque là un outil préalable à la mise sur le marché dans d'autres domaines que celui des substances chimiques (médicament, phytosanitaire...) ;
- et une *Agence européenne des produits chimiques* (ECHA*), basée à Helsinki, en charge des aspects techniques et administratifs liés au fonctionnement du dispositif.

De surcroît, le règlement transfère la responsabilité de déterminer les risques potentiels des substances des autorités publiques vers le producteur ou l'importateur. Il implique par ailleurs les utilisateurs aval en les obligeant à communiquer sur les usages qu'ils ont des substances chimiques. Il vise enfin à limiter les essais chez l'animal.

L'enregistrement

La procédure d'enregistrement oblige *de facto* les fabricants et importateurs de substances chimiques, à plus d'une tonne par an sur le territoire de la Communauté européenne, à acquérir des connaissances sur les substances qu'ils fabriquent ou importent, et d'exploiter ces connaissances pour assurer une gestion responsable et documentée des risques que ces substances peuvent présenter pour la santé humaine et/ou pour l'environnement. Le principe de proportionnalité est respecté entre tonnage et exigences. Ainsi, pour les substances dont le tonnage est supérieur à 10 t/an, cet engagement est renforcé par des documents détaillés fournis lors de l'enregistrement (évaluation et rapport sur la sécurité chimique : CSA/CSR). Ces informations couvrent l'ensemble des utilisations identifiées par le déclarant. En effet, les fabricants et les importateurs traitent les risques liés à toute utilisation portée à leur connaissance par les utilisateurs aval dans la chaîne d'approvisionnement. À cet égard, il faut noter que le fabricant n'est pas obligé d'enregistrer une substance pour une utilisation dont il estime ne pas être en mesure de cautionner l'usage ou la maîtrise des risques associés. De manière complémentaire, tout utilisateur en aval identifie, met en œuvre et, le cas échéant, recommande des mesures appropriées visant à assurer une maîtrise valable des risques identifiés. Ces risques mis en évidence par l'utilisateur aval peuvent à la fois découler des données extraites des fiches de données de sécurité (FDS) qui lui ont été transmises ou de sa propre évaluation des risques chimiques. Dans ce cadre, il faut noter que le règlement REACH remplace la directive actuelle concernant les FDS. Pour autant, il maintient les obligations et responsabilités actuelles en la matière tout en les étendant. L'extension concerne par exemple, l'obligation d'annexer aux FDS les informations nécessaires à toute l'évaluation du risque chimique et notamment les scénarios d'exposition et les mesures de gestion des risques associés.

S'agissant notamment du contenu des FDS, il faut noter que de nouveaux pictogrammes de danger vont apparaître (voir *figure 1* page 60) tels que définis dans le règlement européen (CE) n° 1272/2008 du 16 décembre 2008, dit

règlement CLP (« Classification, Labelling and Packaging »). Ce nouveau règlement définit de nouvelles règles européennes de classification, d'étiquetage et d'emballage des produits chimiques. Entré en vigueur le 20 janvier 2009, il met en application les recommandations internationales du SGH (Système général harmonisé de classification et d'étiquetage des produits chimiques) et va progressivement remplacer le système européen préexistant.

L'évaluation est une étape importante du dispositif mis en place par REACH. Elle est réalisée soit par l'ECHA, soit par les autorités compétentes des États membres. L'évaluation de la complétude⁽¹⁾ (conformité aux requis des annexes VII à X entre autres), par l'Agence, s'applique à tous les dossiers. L'évaluation des propositions d'essais s'applique à tous les dossiers de substances de plus de 100 t/an, pour lesquels les demandeurs proposent de réaliser un essai sur un vertébré. L'Agence européenne doit obligatoirement donner le feu vert à de tels essais afin d'éviter un recours trop important à l'expérimentation animale. L'évaluation de la conformité des dossiers est une étape facultative, conduite par l'Agence (5 % des dossiers par tranche de tonnage seront évalués). Cette évaluation vise à juger de la conformité du dossier technique par rapport aux exigences de REACH, en particulier en ce qui concerne les informations sur les propriétés intrinsèques des substances. Enfin, l'évaluation des substances est l'étape qui se rapproche le plus des grandes évaluations menées jusqu'à aujourd'hui sur les substances existantes. Ces évaluations sont menées, sur une base volontaire, par les États membres après l'inclusion de la substance dans le « plan continu d'action communautaire ». Elles visent à lever ou confirmer une suspicion qui pèse sur une substance et permettent, le cas échéant, d'imposer au fabricant ou à l'importateur de fournir des résultats d'essais supplémentaires ou de proposer des mesures de gestion des risques complémentaires.

L'autorisation

Le dispositif d'autorisation vise à ce que toute utilisation de certaines substances parmi les plus préoccupantes pour la santé ou l'environnement soit soumise à une autorisation afin de permettre son contrôle strict. Les substances susceptibles d'être couvertes par la procédure d'autorisation sont les substances cancérogènes, mutagènes ou reprotoxiques (CMR) de catégories 1 et 2 et les substances persistantes, bioaccumulables et toxiques (PBT) ou très persistantes et très bioaccumulables (vPvB). D'autres substances pourront être concernées au cas par cas, en particulier celles perturbant le système endocrinien. En 2008, quinze substances ont été identifiées comme candidates à l'autorisation et ont été incluses dans la liste 59.1⁽²⁾. Sept de ces substances font l'objet d'une étude approfondie pour leur inclusion en 2009 à l'annexe XIV qui correspondra à terme à la liste des substances soumises à autorisation. De nouvelles propositions de substances potentiellement candidates doivent être formulées par les États membres en septembre 2009, puis en février 2010. L'autorisation concerne la substance telle quelle ou incluse dans un mélange ou un article et ce quel que soit la quantité considérée (absence du seuil de 1 t/an).

Enfin, la procédure de restriction – qui n'est pas véritablement nouvelle puisque c'est un mécanisme qui existait déjà dans le cadre de la directive 76/769 du 27 juillet 1976 relative à la limitation de mise sur le marché et de l'emploi de certaines substances et préparations dangereuses – est cependant présentée comme le « filet de

Figure 1 - Nouvel étiquetage des produits dangereux.

	Produits comburants Ces produits peuvent provoquer ou aggraver un incendie, ou même provoquer une explosion s'ils sont en présence de produits inflammables.
	Dangers d'incendie Ces produits peuvent s'enflammer suivant le cas : • au contact d'une flamme, d'une étincelle, d'électricité statique... • sous l'effet de la chaleur, de frottements... • au contact de l'air, • au contact de l'eau, s'ils dégagent des gaz inflammables (<i>certains gaz s'enflamment spontanément, d'autres au contact d'une source d'énergie – flamme, étincelle...</i>).
	Dangers d'explosion Ces produits peuvent exploser au contact d'une flamme, d'une étincelle, d'électricité statique, sous l'effet de la chaleur, d'un choc, de frottements... Ce sont par exemple certaines matières et objets explosibles, certaines matières autoréactives, certains peroxydes organiques.
	Gaz sous pression Ces produits sont des gaz sous pression dans un récipient : • certains peuvent exploser sous l'effet de la chaleur. Il s'agit des gaz comprimés, des gaz liquéfiés et des gaz dissous ; • les gaz liquéfiés réfrigérés peuvent, quant à eux, être responsables de brûlures ou de blessures liées au froid appelées brûlures et blessures cryogéniques.
	Dangers de toxicité aiguë Ces produits empoisonnent rapidement, même à faible dose. Ils peuvent provoquer des effets très variés sur l'organisme : nausées, vomissements, maux de tête, perte de connaissance ou d'autres troubles plus importants entraînant la mort. Leur toxicité peut s'exercer par voie orale, voie cutanée ou inhalation.
	Dangers de corrosion Ces produits sont corrosifs. Suivant les cas : • ils attaquent ou détruisent les métaux, • ils rongent la peau et/ou les yeux en cas de contact ou de projection.
	Dangers pour la santé Ces produits rentrent dans une ou plusieurs de ces catégories : • produits cancérogènes : ils peuvent provoquer le cancer ; • produits mutagènes : ils peuvent modifier l'ADN des cellules et entraîner alors des dommages sur la personne exposée ou sur sa descendance (<i>enfants, petits-enfants...</i>) ; • produits toxiques pour la reproduction : ils peuvent avoir des effets néfastes sur la fonction sexuelle, diminuer la fertilité ou provoquer la mort du fœtus ou des malformations chez l'enfant à naître ; • produits qui peuvent modifier le fonctionnement de certains organes comme le foie, le système nerveux... Selon les produits, ces effets toxiques apparaissent si l'on a été exposé une seule fois ou bien à plusieurs reprises ; • produits qui peuvent entraîner des effets graves sur les poumons et qui peuvent être mortels s'ils pénètrent dans les voies respiratoires (<i>après être passés par la bouche ou le nez ou bien lorsqu'on les vomit</i>) ; • produits qui provoquent des allergies respiratoires (<i>asthme par exemple</i>).
	Dangers pour la santé également Ces produits chimiques ont un ou plusieurs des effets suivants : • ils empoisonnent à forte dose ; • ils sont irritants pour les yeux, la gorge, le nez ou la peau ; • ils peuvent provoquer des allergies cutanées (<i>eczémas</i>) ; • ils peuvent provoquer une somnolence ou des vertiges.
	Dangers pour l'environnement Ces produits provoquent des effets néfastes sur les organismes du milieu aquatique (<i>poissons, crustacés, algues, autres plantes aquatiques...</i>).

sécurité » du dispositif de REACH car elle permet aux autorités nationales ou à la Commission d'intervenir pour proposer des mesures de gestion des risques sur toute substance, tant celles ayant passé le cap de l'enregistrement que celles par exemple non intégrées à REACH du fait d'un tonnage inférieur à une tonne.

Les substances chimiques non concernées par REACH

Le règlement REACH ne s'applique pas aux substances déjà soumises à d'autres réglementations, notamment les substances radioactives, les substances utilisées dans les produits phytosanitaires ou biocides, les médicaments à usage humain et à usage vétérinaire, les substances utilisées comme additifs dans les denrées alimentaires, comme produits aromatisants, dans l'alimentation des animaux, les substances dangereuses contenues dans les objets et dont la libération est non intentionnelle, etc.

Quelques aspects calendaires et de contrôle

Pour les substances nouvelles (dites « nouvelles nouvelles » dans le cadre de REACH), la mise sur le marché nécessite préalablement de suivre la procédure d'enregistrement.

Quant aux substances dites « phase-in » ou existantes au sens de l'ancienne réglementation, elles peuvent bénéficier d'un étalement des obligations d'enregistrement dans le temps si elles ont fait l'objet d'un pré-enregistrement avant le 1^{er} décembre 2008. Sous réserve de cette procédure, les délais pour l'enregistrement varient de 2010 à 2018 (soit trois à onze ans), selon la catégorie de tonnage ou de préoccupation (voir *encadré* p. 62). Les échéances les plus proches concernent l'enregistrement des substances produites ou importées à plus fort tonnage (au-delà de 1 000 t) et aux substances CMR au-delà d'une tonne. Ces substances devront être enregistrées dans les trois années après l'entrée en vigueur de REACH. Les substances dont le tonnage est compris entre 100 et 1 000 t doivent être enregistrées dans un délai de six ans, et les substances à faible tonnage annuel (entre 1 et 100 t) disposent de onze ans dans la mesure où elles ont fait l'objet d'un pré-enregistrement (voir *figure 2*).

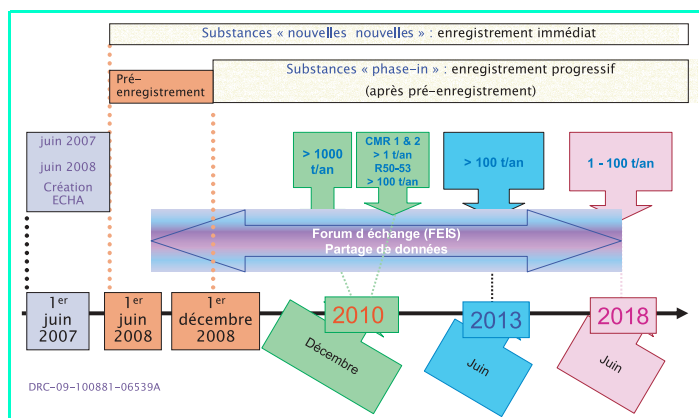


Figure 2 - Échéance d'enregistrement pour les substances « nouvelles nouvelles » et les substances « phase-in » (existantes) selon le tonnage et le danger des substances (CMR : cancérigène, mutagène, reprotoxique de catégorie 1 ou 2 ; R50-53 : toxique et très toxique pour l'environnement).

Depuis fin 2008, les substances pré-enregistrées sont connues par l'Agence européenne qui en a publié la liste.

Pour les substances existantes, un défaut de pré-enregistrement expose le fabricant ou l'importateur à des sanctions administratives (mise en demeure, interdiction de mise sur le marché, etc.) et pénales (amende, emprisonnement), dont la sévérité peut varier selon que le défaut d'enregistrement est porté à la connaissance des autorités de façon spontanée ou qu'il est décelé lors d'un contrôle. Dans tous les cas, le fabricant ou l'importateur devra procéder dans les meilleurs délais (inférieur à une année) à l'enregistrement de la substance incriminée sans bénéficier du report consenti aux substances pré-enregistrées.

Bien entendu, une substance nouvelle non enregistrée expose également à des sanctions celui qui la produit ou l'importe. Ces sanctions, qu'il s'agisse d'un défaut de pré-enregistrement (substances existantes) ou d'un défaut d'enregistrement (substances nouvelles), sont exposées dans les articles L521-17, L521-18, L521-21 du code de l'environnement.

Le contrôle du marché incombe à chaque État membre. Au niveau français, plusieurs services de l'État sont impliqués dans ces contrôles. À titre d'exemple, l'Inspection des installations classées pour la protection de l'environnement (DRIRE) est en charge des contrôles sur les sites industriels concernés par ce service.

Les structures d'assistance supranationales et nationales

Le règlement REACH s'accompagne de la création d'une Agence européenne des produits chimiques (ECHA) basée à Helsinki, qui est opérationnelle depuis 2008. Elle a pour rôle de gérer les aspects techniques, scientifiques et administratifs du système REACH, en veillant à la cohérence des décisions au niveau communautaire. Elle a pour principales tâches de gérer la procédure d'enregistrement et d'évaluer les dossiers. En outre, elle coordonne la procédure d'évaluation des substances et prend la plupart des décisions qui résultent des évaluations.

Par le biais de ses comités d'évaluation des risques et d'analyse socio-économique, l'Agence est en mesure de fournir à la Commission européenne des avis dans le cadre des procédures d'autorisation et de restriction. Elle met notamment en place un inventaire des classifications et des étiquetages sous la forme d'une base de données électronique. Elle est également chargée de fournir des guides et outils techniques pour appliquer REACH, en particulier à l'industrie et aux autorités compétentes des États membres.

Par ailleurs, tel que le prévoit le règlement, chaque État membre a mis en place un service d'assistance nationale (« Helpdesk ») pour conseiller les fabricants et importateurs quant à leurs obligations réglementaires dans le cadre de REACH et à la façon de les remplir, en particulier en ce qui concerne l'enregistrement. L'ECHA apporte son soutien aux services d'assistance technique nationale.

En France, l'Institut national de l'environnement industriel et des risques (INERIS, *figure 3*) remplit cette fonction d'assistance sur la réglementation REACH.

Par ailleurs, au niveau français, l'Agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail (AFSSET) joue le rôle de tête de réseau et d'appui aux autorités publiques pour la mise en œuvre du règlement. Ainsi, elle propose notamment aux ministères responsables les

REACH : les défis aux sciences du vivant en toxicologie et écotoxicologie

L'un des défis majeurs posés par REACH renvoie à la disponibilité à court terme des ressources scientifiques existantes : équipes d'experts et installations aptes à la réalisation des bio-essais. L'autre défi est un impératif d'innovation. Conséquence des enjeux éthiques et de contraintes économiques, un besoin de recherche pour construire les « nouveaux outils » de la toxicologie prédictive a émergé afin d'identifier les dangers des substances en s'affranchissant le plus possible de l'expérimentation animale. En conséquence, plusieurs axes de recherche liés à REACH peuvent être décrits. L'avancement sur ces axes doit être coordonné, car les approches, notamment expérimentales, devront être intégratives. En particulier, les progrès pris isolément sur chaque axe doivent être « validés » sur les autres. L'objectif poursuivi est en effet un objectif de recherche finalisé : les nouveaux outils de la toxicologie prédictive doivent permettre de prendre de meilleures décisions sur la maîtrise des risques. La plupart de ces axes comportent les deux volets : l'écotoxicologie et la toxicologie humaine.

Par ailleurs, il faut également noter que les développements en lien avec REACH concernent aussi des agents comme les nanoparticules ou les champs électromagnétiques, qui posent les mêmes questions scientifiques, bien que situés en dehors du périmètre réglementaire de REACH pour ces derniers. En effet, en matière de recherche, REACH n'est pas tout...

Le développement d'outils

Toxicogénomique et techniques connexes

Il est possible de s'appuyer sur les grandes avancées dans l'étude du fonctionnement de la cellule, de la génétique et des disciplines associées. La toxicogénomique est une approche en pleine évolution et porteuse d'espoir dans ce contexte. Il est nécessaire en France d'envisager son développement à plus grande échelle. Elle vise à étudier la réponse à un stress toxique à l'échelle de la cellule vivante en termes d'expression des gènes et des protéines, ainsi que les conséquences sur l'activité métabolique. Elle repose sur les récents développements des « omics » : génomique, protéomique et la transcriptomique, et enfin métabolomique. En sélectionnant certaines cellules cibles mises en culture et exposées à des toxiques, on peut espérer arriver à cette compréhension des mécanismes et tendre vers une toxicologie prédictive qui serait principalement basée sur l'étude *in vitro* de cellules humaines. Ce couplage *in vivo/in vitro* est à approfondir, par exemple en cancérologie, immunotoxicologie et reprotoxicologie.

Méthodes *in vitro* avancées

Il faut encourager le développement de modèles bioartificiels améliorés (co-cultures de cellules, « organes artificiels », modèles de barrières). Les méthodes *in vitro* classiques ne permettent d'étudier qu'un type cellulaire isolé à la fois en prenant en compte les nombreuses interactions prédominantes dans l'*in vivo* et absentes dans l'*in vitro*. Il s'agit ainsi de développer des modèles biologiques permettant d'aborder *in vitro* des questions systémiques et fonctionnelles et les interactions entre niveaux de complexité du vivant. Ces modèles auront leur rôle à jouer dans le sujet qui suit.

Méthodes *in silico*

Il s'agit de modélisations mathématiques à différentes échelles ; par exemple, des QSAR prédisant l'affinité d'une molécule pour un récepteur, mais aussi des modélisations plus systémiques de toxicodynamie, ou d'autres secteurs moins modélisés à ce jour comme le franchissement de « barrières » ou la génération de

métabolites au sein de la cellule suite à une exposition (un fondement théorique à la métabolomique)... et bien sûr, le couplage entre les modélisations à ces échelles.

Toxicologie intégrative

Un autre défi actuel est de comprendre les mécanismes qui conduisent de l'interaction des substances chimiques avec les molécules du vivant jusqu'aux effets systémiques redoutés au sein de l'organisme entier. Le couplage *in vivo-in vitro* reste mal fondé en termes de bases théoriques et il est toujours extrêmement hasardeux d'inférer d'une échelle du vivant à une autre (gène, cellule, organe, organisme, pathologie...). Il est urgent de développer au niveau national une compétence de recherche sur l'application de la biologie intégrative (« system biology ») à la toxicologie et à l'écotoxicologie. Les approches de modélisation doivent y être étroitement intégrées.

Pour passer de la « précaution » à la « décision »

Criblage rapide

Dans ce thème, un premier axe est celui du « criblage », c'est-à-dire du développement de tests *in vitro* dans un premier temps pour identifier approximativement mais rapidement des dangers spécifiques aux molécules. Sur le long terme, ces techniques devraient évoluer vers des prédictions de plus en plus fiables, jusqu'à pouvoir constituer un corpus unifié de méthodes alternatives à l'expérimentation animale. Il s'agit bien sûr aussi d'aller au-delà de mesures de la cytotoxicité globale comme marqueur d'atteinte cellulaire pour développer des outils (empreintes « omiques », etc.) renseignant directement sur la nature des dangers potentiels des molécules testées, mais aussi sur le risque par la quantification des réponses en fonction des conditions d'exposition.

Compréhension des mécanismes

Deux sujets de préoccupation majeurs aujourd'hui sont les perturbateurs endocriniens et les nanoparticules. Les mécanismes d'actions soupçonnés pour ces substances sont mal compris et en particulier pour les formes nanoparticulaires. En l'absence de telles connaissances, il est impossible de décider rationnellement de limites d'expositions, de développement d'alternatives, etc.

Le cas des effets possibles des champs électromagnétiques ne doit pas être occulté, même s'ils sont également non couverts par le règlement REACH. Les trois types d'outils évoqués ci-dessus (toxicogénomique, méthodes *in vitro* avancées, méthodes intégratives) devront être mis à contribution pour pouvoir avancer rapidement sur ces sujets.

Valider les décisions

Surveillance des milieux et des populations : biomarqueurs et biomonitorage

Cet axe peut regrouper les développements sur les biomarqueurs (changements observables au niveau moléculaire, biochimique, cellulaire, physiologique ou comportemental) qui permettent de prédire ou décrire l'effet d'une exposition ou de sa réduction. On peut s'intéresser – et on doit en tout cas arriver à distinguer – biomarqueurs d'expositions, d'effets, voire de susceptibilité.

Les biomarqueurs pourront ici être identifiés au niveau cellulaire ou subcellulaire, mais l'enjeu doit être de s'assurer de leur pouvoir prédictif en termes de pathologie en examinant ce qui se passe aux différents niveaux du vivant. Ceci s'applique autant à la surveillance des populations humaines que des milieux.

priorités en matière d'évaluation, d'autorisation, de restriction ou de classification et d'étiquetage. De plus, l'AFSSET a pour mission d'informer le public français sur les risques liés aux substances identifiées dans le cadre des activités REACH, en étroite collaboration avec ses ministères de tutelle et l'Agence européenne des produits chimiques. Un de ses agents siège au sein du Réseau de

communication des risques (RCN) de l'ECHA. Enfin, des organismes tels que l'INERIS contribuent d'une part à l'évaluation des dangers et des risques des substances chimiques pour le compte des fabricants et des importateurs, et d'autre part au développement des connaissances, des outils et de l'expertise dans ce domaine de l'évaluation des substances chimiques (figure 4).



Figure 3 - Vue de l'INERIS.

Les difficultés liées à l'application du règlement

Pour mémoire, le fabricant ou l'importateur a pour obligation d'intégrer, lors de l'évaluation des risques liés à la substance qu'il met sur le marché, les scénarios d'exposition couvrant l'ensemble des usages possibles de cette substance. Cette collecte des données auprès des utilisateurs en aval et la mise à jour de ces informations revêtent indéniablement un caractère fastidieux et chronophage.

Par ailleurs, la frontière qui sépare notamment les substances et les mélanges peut parfois être délicate à appréhender ; il s'agit par exemple du cas des substances dites UVCB, « unknown or variable composition complex products or biological materials. »

Quant aux contraintes techniques et financières liées au respect de ce règlement, elles sont particulièrement pénalisantes pour les PME-PMI. Un accompagnement de ces petites structures doit être pris en charge par les autorités de tutelle.

Enfin, avec les dizaines de milliers de substances à enregistrer, dont mille à deux mille « très préoccupantes » à évaluer de façon approfondie, REACH pose plusieurs défis aux sciences du vivant en toxicologie et écotoxicologie. L'INERIS s'investit dans ces défis (voir encadré).

En conclusion

Ainsi, la réglementation REACH apparaît comme la plus ambitieuse et la plus importante de ces vingt dernières années. La refonte réglementaire, les nouveaux principes tels que l'enregistrement, l'autorisation, le renversement de la charge de la preuve ou encore l'étude des risques de la substance pour les utilisations prévues sont de nature à améliorer la protection de la santé humaine et de l'environnement. Ces aspects sont complémentaires aux mesures de surveillance des populations et de l'environnement : biomarqueurs et biomonitorage⁽³⁾. REACH changera en profondeur la manière dont les substances chimiques sont gérées pour offrir au public une meilleure protection vis-à-vis des substances chimiques intentionnellement produites.

Enfin, ce règlement pose plusieurs défis. Le premier renvoie à la disponibilité à court terme des ressources

Figure 4 - Culture de différentes lignées cellulaires pour évaluer la toxicité *in vitro* (INERIS).

scientifiques existantes : équipes d'experts et installations aptes à la réalisation des bio-essais. Le second est un impératif d'innovation.

Conséquence des enjeux éthiques et de contraintes économiques, un besoin de recherche pour construire les « nouveaux outils » de la toxicologie prédictive a émergé afin d'identifier les dangers des substances en s'affranchissant le plus possible de l'expérimentation animale.

REACH contribue significativement à tirer vers l'excellence les évaluations toxicologiques et écotoxicologiques des substances.

Notes

- (1) *Complétude* : issu de terme complet. Le dossier d'enregistrement doit contenir l'ensemble des résultats des tests requis aux annexes VII à X et ce en fonction du tonnage considéré.
- (2) La *liste 59.1* répertorie des substances candidates à autorisation définie dans l'article 59.1 du règlement.
- (3) *Biomonitorage* : enregistrement du suivi/de la surveillance des systèmes biologiques.

Pour aller plus loin en quelques clics

- Cadre réglementaire de gestion des substances chimiques (REACH), agence européenne des produits chimiques : http://europa.eu/legislation_summaries/internal_market/single_market_for_goods/chemical_products/l21282_fr.htm
- Agence européenne des produits chimiques (ECHA) et documents guides : http://guidance.echa.europa.eu/index_fr.htm
- L'AFSSET et REACH : www.afsset.fr/index.php?pageid=2082&parentid=769
- INERIS : www.ineris.fr



Sylvie Tissot

est responsable de l'unité Expertise et Évaluation en Toxicologie (ETSC) à l'INERIS*.

* INERIS, Parc Alata, BP 2, 60550 Verneuil-en-Halatte
Courriel : sylvie.tissot@ineris.fr

Un nouveau baptême dans le tableau périodique ?



L'élément 112 du tableau périodique, provisoirement appelé ununbium (Uub) depuis sa création en 1996, est en passe d'être rebaptisé **copernicium**, en hommage à Nicolas Copernic, père de l'héliocentrisme, la théorie physique qui place le Soleil au centre du système solaire.

Copernicium (symbole Cp) est le nom qu'a proposé le Centre de recherche sur les ions lourds (GSI) le 14 juillet dernier, et qui devra être validé par l'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC) d'ici quelques mois.

Pour mémoire, l'ununbium a été synthétisé pour la première fois en 1996 par le GSI en Allemagne, par bombardement d'une cible de plomb avec des ions de zinc. Ce n'est qu'en juin 2009

que l'IUPAC l'a admis comme nouvel élément chimique. C'est l'élément de numéro atomique le plus élevé reconnu par cet organisme. Il possède une durée de vie très courte : il se décompose en un millième de seconde après avoir été formé !

• www.iupac.org/web/nt/2009-07-21_Naming_Element_112

Distinctions

Prix de l'Académie des sciences 2009

• Grand Prix Émile Jungfleisch



Créé en 1923, ce prix d'un montant de 150 000 € est devenu en 2008 l'un des plus grands prix de l'Académie des sciences. Il récompense un scientifique ayant effectué des travaux dans un laboratoire français, dans le domaine de la chimie organique et/ou de la biochimie.

Cette année, le lauréat en est **Laurent Meijer**, directeur de recherche au CNRS, équipe « Phosphorylation de protéines et pathologies humaines » à la station biologique de Roscoff, pour ses recherches sur les protéines kinases et leurs applications thérapeutiques. Ses travaux sur les invertébrés marins l'ont conduit à la découverte de molécules potentiellement de grand intérêt thérapeutique. Avec ce prix, Laurent Meijer espère développer un modèle cellulaire original de la maladie d'Alzheimer.

• Prix Langevin



Créé en 1945 à l'initiative de Paul Langevin en hommage aux savants français assassinés par les nazis, ce prix est décerné les années impaires dans le domaine de la chimie.

Cette année, il récompense les travaux effectués par **Azzedine Bousseksou**, directeur de recherche au Laboratoire de chimie de coordination (UPR 8241, Toulouse) et responsable de l'équipe « Matériaux moléculaires commutables ». Cette équipe, créée en janvier 2003 suite à la décision de la direction du laboratoire de mettre en place une équipe de chimie à l'interface de la physique, centre ses recherches sur la compréhension et

la mise en application du phénomène de transition de spin moléculaire, suivant une logique « de la molécule au dispositif pour l'électronique ».

• **Prix Alcan** : **Luc Salvo**, maître de conférences, Institut national polytechnique de Grenoble, Laboratoire Sciences et ingénierie des matériaux et procédés (SIMAP).

• **Prix Charles-Léopold Mayer** : **Marie-France Carlier-Pantaloni**, directrice de recherche au CNRS, Laboratoire d'enzymologie et biochimie structurales (LEBS, Gif-sur-Yvette).

• **Prix Grammaticakis-Neuman** (chimie) : **Sylvie Derenne**, directrice de recherche au CNRS, Laboratoire de biogéochimie et écologie des milieux continents, UPMC, Paris.

• **Prix de l'Institut Français du Pétrole** : **Ludwik Leibler**, professeur à l'École Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de la Ville de Paris (ESPCI).

• **Prix Charles Dhéré et Médaille Berthelot** : **Jean-Jacques Girerd**, professeur de classe exceptionnelle à l'Université Paris 11-Orsay, Institut de chimie moléculaire et des matériaux.

• www.academie-sciences.fr/prix/prix_2009.htm

Recherche et développement

Une première dans l'étude de réactions chimiques en conditions extrêmes

Suivre le comportement à haute température et sous flux d'hydrogène de matériaux susceptibles d'intégrer les piles à combustible de demain est d'un intérêt capital pour comprendre les mécanismes des réactions chimiques régissant le fonctionnement de la pile. En réalisant ce type d'expériences par diffraction de neutrons, technique très sensible aux éléments légers tels que l'oxygène et l'hydrogène associée à une

capacité de profonde pénétration dans la matière, des chercheurs du Laboratoire Sciences chimiques de Rennes (CNRS/Université de Rennes 1 /École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes/INSA de Rennes), de l'Université d'Oxford et de l'Institut Laue Langevin (ILL) à Grenoble ont réussi une première mondiale.

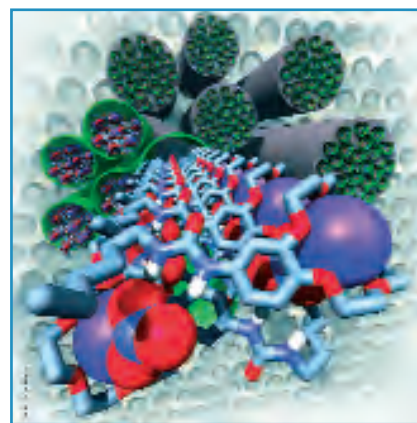
Ces travaux, publiés dans *Chem. Commun.**, ont été sélectionnés comme faits marquants par *Nature Chemistry*.

• www.cnrs.fr/inc/communication/direct_labos/bahout.htm

* Tonus F., Bahout M., Henry P.F., Dutton S.E., Roisnel T., Battle P.D., Use of *in situ* neutron diffraction to monitor high-temperature, solid/H₂ gas reactions, *Chem. Commun.*, 2009, 18, p. 2556.

Neutron diffraction: hydrogen monitor, *Nature Chemistry*, Research highlights 27 mars 2009, doi:10.1038/nchem.202.

Vers des matériaux auto-adaptables à leur environnement



Canaux ioniques artificiels dans une matrice mésoporeuse directionnelle. © Nicolas Barge.

Des chercheurs de l'équipe « Nanosystèmes supramoléculaires adaptatifs » de l'Institut européen des membranes (CNRS/Université de Montpellier 2/École Nationale Supérieure de Chimie), conduits par Mihail Barboiu, ont montré que l'auto-assemblage de systèmes supramoléculaires confinés au sein de mésopores siliciés (entre 1,8 et 10 nm) pouvait conduire à des systèmes dynamiques présentant des propriétés de transport ionique comparables à celles de protéines membranaires naturelles. Pour obtenir ce résultat, ils ont mis au point des matériaux hybrides dynamiques ouvrant ainsi la voie vers la synthèse de systèmes constitutionnels capables d'optimiser leur propre structure en fonction de leur environnement et de stimuli externes. Ces matériaux capables d'adaptation ouvrent des perspectives nouvelles. En imitant parfaitement les canaux ioniques naturels, ils sont susceptibles d'intéresser les biologistes

dans des domaines comme la séparation chimique, le relargage ou le captage de principes actifs.

• www.cnrs.fr/inc/communication/direct_labos/barboiu2.htm

Une enzyme capable de fabriquer des analogues du glucose

Dans le cadre de leurs recherches, les équipes de Marielle Lemaire (Laboratoire Synthèse et études de systèmes à intérêt biologique (SEESIB), CNRS/Université Clermont-Ferrand 2) et de Pere Clapés (Institut de Química Avanzada de Catalunya-CSIC, Barcelone) se sont intéressées à une enzyme présente dans le génome d'*Escherichia coli*, nommée D-fructose-6-phosphate aldolase. Découverte récemment par un groupe allemand, son rôle naturel exact reste encore un mystère. Il s'agit d'un outil biologique facile à produire au laboratoire en grande quantité et acceptant de travailler avec une grande variété de molécules non naturelles. Son utilisation en synthèse organique dans des conditions douces et respectant les principes de la chimie verte permet aux chimistes organiciens d'accéder à des sucres de la famille du fructose en partant de simples produits commerciaux. C'est en l'étudiant de façon plus approfondie que les chercheurs ont découvert une capacité de biocatalyse encore jamais décrite à ce jour parmi l'ensemble des biocatalyseurs de cette famille d'aldolases. Il est en effet apparu à leur grande surprise que cette enzyme était aussi capable de fabriquer des sucres de la famille du glucose. Ce résultat original permet d'élargir son champ d'applications et fait de ce biocatalyseur un outil d'une exceptionnelle attractivité pour la recherche en chimie, notamment dans le domaine des médicaments et des édulcorants.

Cette découverte inattendue vient d'être publiée dans *Angewandte Chemie** avec le label VIP (« very important paper »).

• www.cnrs.fr/inc/communication/direct_labos/lemaire.htm

* Garrabou X., Castillo J.A., Guérard-Hélaine C., Parella T., Joglar J., Lemaire M., Clapés P., Asymmetric self- and cross-aldol reactions of glycolaldehyde catalyzed by D-fructose-6-phosphate aldolase, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 13 juillet 2009, 48(30), p. 5521.

Enseignement et formation

L'équipe française a brillé aux Olympiades internationales

La 41^e édition des Olympiades internationales de chimie (OIC) s'est tenue à

Oxford-Cambridge du 18 au 27 juillet. Les résultats de la délégation française sont excellents. En effet, en se classant 7^e sur 250 participants, **Baptiste Haddou** (lycée Blaise Pascal, Clermont-Ferrand) obtient une *médaille d'or* (décernée de la 1^{ère} à la 31^e place) et le meilleur résultat français de l'histoire des Olympiades ! C'est le 1^{er} européen de l'ouest du classement (notons une très bonne performance de l'équipe chinoise). Baptiste s'était déjà illustré en 2008 en se classant second aux Olympiades nationales (voir *L'Act. Chim.*, 319, mai 2008, p. 51). D'autre part, **Matthieu Dartailh** (lycée Pierre de Fermat, Toulouse) a remporté une *médaille d'argent* (rang 63) et **Jan Orkisz** (lycée du Parc, Lyon), une *médaille de bronze* (rang 106). **Isabelle Girard** (lycée Pierre Corneille, Rouen) se classe 178^e. L'équipe était accompagnée par Olivier Plaïdy, agrégé de chimie, professeur en CPGE à Bayonne, Laurence Petit, agrégée de chimie, docteur, coordinatrice de Sciences à l'école, et Aurélien Momin, doctorant à l'École polytechnique.

Julien Lalande, coordinateur national de la préparation aux OIC, souligne que : « *Tous ces résultats n'auraient pu être obtenus sans l'investissement bénévole et passionné des nombreux professeurs, doctorants, étudiants, techniciens de laboratoire, qui ont encadré ces étudiants et tous les autres qui ont participé à la campagne 2009 de préparation et de sélection.* » Il remercie également les partenaires institutionnels, lycées, grandes écoles et sponsors industriels pour leur implication.

Les OIC sont organisées sous l'égide de Sciences à l'école* et le comité d'organisation est dirigé par Daniel Secrétan, Inspecteur général de sciences physiques et chimiques, fondamentales et appliquées. La prochaine Olympiade aura lieu au Japon en juillet 2010. La France y sera évidemment représentée ! La préparation régionale commencera vers décembre.

• www.olympiades-de-chimie.org

* www.sciencesalecole.org



De gauche à droite et de bas en haut : Baptiste Haddou et la mascotte de l'équipe, Jan Orkisz, Isabelle Girard, leur guide, Olivier Plaïdy, Matthieu Dartailh, Aurélien Momin et Laurence Petit.

Un nouveau Master à Centrale Lyon

L'École centrale de Lyon lance une nouvelle formation en octobre 2009 : le Master de recherche « **Nanoscale engineering** » (Nanosciences et nanotechnologies). Co-habilité par l'École centrale, l'INSA de Lyon et l'Université Claude Bernard Lyon 1, ce Master a l'appui des plateformes technologiques de trois laboratoires lyonnais et d'un réseau d'entreprises de pointe de Rhône-Alpes. Les étudiants acquerront des bases théoriques et une expertise pratique pour élaborer, caractériser et concevoir des structures et des systèmes à l'échelle nanométrique. Ce Master, à vocation internationale, s'adresse aux titulaires d'une licence de physique, chimie ou biologie, qui se destinent à une carrière dans la recherche ou dans l'industrie.

• www.master-nanoscale.org

Sécurité et environnement

L'Afsset et le BERPC ont fusionné

Depuis le 1^{er} juillet, l'Afsset (l'Agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail) et le BERPC (Bureau d'évaluation des risques des produits et agents chimiques) sont regroupés pour faire émerger un acteur unique de l'expertise publique réglementaire sur les risques des substances chimiques, dans un cadre européenisé (règlement REACH et directive « Biocides »). Le nouvel ensemble, qui reprend le nom d'Afsset et garde son statut d'établissement public administratif, réalise ses missions pour le compte du Ministère chargé du Développement durable. Toxicologues, écotoxicologues, ingénieurs physico-chimistes, spécialistes des expositions aux substances chimiques et économistes, tous spécialistes de la réglementation européenne, renforceront l'expertise française au niveau européen, tant devant les industriels que devant les pouvoirs publics. Cette fusion, qui répond à une forte demande exprimée lors du Grenelle de l'environnement, fait suite au projet commun de réorganisation de l'expertise publique porté par l'Afsset, ainsi que par l'INERIS (Institut national de l'environnement industriel et des risques) et l'INRS (Institut national de recherche et de sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles), les deux établissements fondateurs du BERPC.

• Source : Afsset.

Livres



Polymer surfaces and interfaces Characterization, modification and applications

M. Stamm (ed.)

324 p., 129,95 €

Springer, 2008

Cet ouvrage se veut entièrement dédié aux techniques de mesures de surfaces et d'interfaces dans les polymères, incluant les méthodes classiques mais aussi les plus récentes. En fait, les auteurs vont plus loin en donnant de nombreux exemples de traitements de modifications de surfaces et de leurs caractérisations. Ce livre est basé sur les cours donnés depuis 2003 au « Leibniz Institute of Polymer Research Dresden », cours destinés aux étudiants de différents niveaux et aux chercheurs.

Comme on le sait, les propriétés de surfaces et d'interfaces jouent un rôle très important à la fois pour les propriétés de base mais aussi pour la conception et les applications des polymères. Pratiquement presque tous les aspects de la recherche et des applications des polymères sont directement ou indirectement liés aux phénomènes de surfaces et d'interfaces.

Par exemple, l'aspect et la stabilité des polymères appliqués en revêtements ou des films minces dépendent des propriétés de surface. De même, la dureté, la résistance à l'impact (pour ne citer que ces propriétés) dans les polymères ou les copolymères massifs dépendent aussi des propriétés de surfaces et d'interfaces des constituants.

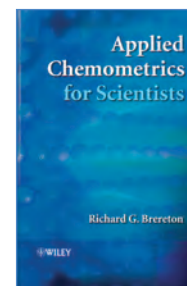
Cet ouvrage comprend quinze chapitres relativement bien équilibrés, chacun étant écrit par un spécialiste du domaine. Les neuf premiers traitent essentiellement des méthodes de mesures et de caractérisations des interfaces, le premier chapitre étant une introduction générale. Le 2^e traite de la diffusion de rayons X (synchrotron) et neutrons aux petits angles sous incidence rasante (GISAS) et donne des exemples de détermination de morphologie de films minces. Ce chapitre est intéressant par le nombre

très important de références sur ce domaine en évolution mais manque d'exemples d'applications. Le chapitre 3, plus classique, décrit les méthodes spectroscopiques vibrationnelles (transmission, réflexion, Raman) et les méthodes optiques d'étude de surfaces des films minces (ellipsométrie, plasmon de surface...). Le chapitre 4, sur la spectroscopie de photoélectron rayons X (XPS), décrit les méthodes de mesure et l'interprétation sur un ou deux exemples. Le suivant, qui traite de spectroscopie temps de vol ionique, décrit l'instrumentation et donne des exemples très clairs d'interprétation de spectres sur des films de polymères. Suit un chapitre décrivant les techniques classiques et l'instrumentation de mesures de mouillabilité par mesure d'angle de contact et leurs interprétations avec l'équation de Young appliquées aux polymères, ainsi que les mesures de potentiels Zéta. Le chapitre 7 concerne les propriétés mécaniques de surfaces et leur détermination (tests d'adhésion, d'éclatement, de dureté, etc.). Le suivant, qui traite des mesures d'interfaces entre polymères incompatibles, décrit les techniques de réflectométrie rayons X et neutrons pour déterminer les natures d'interfaces entre homopolymères, mélanges et composants de copolymères à blocs ; les techniques et différents exemples sont donnés et commentés. Le chapitre 9 constitue une contribution aux calculs théoriques de propriétés d'interfaces dans les mélanges binaires de systèmes polymères.

Les cinq chapitres suivants traitent essentiellement des méthodes de modification de surfaces de polymères et de leurs caractérisations : polymérisation plasma, méthodes de greffages (avec par exemple la synthèse de « brosses » polymères), modification de surfaces par adsorption de surfactants et de polymères, préparation et caractérisation de nanostructures dans les polymères, miscibilité et compatibilisation dans les mélanges de polymères avec les copolymères à blocs (avec ici de nombreuses références), phénomènes d'interface dans les biomatériaux polymères.

Cet ouvrage constitue une bonne vue d'ensemble des différentes méthodes de traitements et de caractérisations de surfaces dans les polymères, bien illustrées avec des exemples. Il peut donc constituer un livre de référence pour les ingénieurs et les chercheurs.

Jean-Claude Dubois



Applied chemometrics for scientists

R.G. Brereton

379 p., 87,90 €

John Wiley & Sons, 2007

La chimiométrie n'était considérée au départ que comme une simple extension des statistiques à la chimie analytique. Aujourd'hui, cette discipline tend à être reconnue comme un véritable domaine scientifique. L'auteur de cet ouvrage, qui a cherché à couvrir tous les aspects de la chimiométrie en insistant sur les applications, s'est inspiré d'une série d'articles publiés sur ChemWeb.

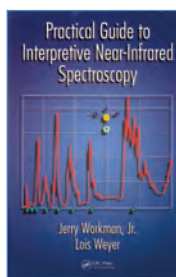
Dans le premier chapitre, après un bref rappel de l'histoire de la chimiométrie, il fournit le mode d'emploi de son ouvrage. Les chapitres 2 à 6 couvrent les fondamentaux de la chimiométrie. Le chapitre 2 traite des plans d'expériences, du simple plan factoriel à deux niveaux aux plans pour surface de réponse ou aux plans de mélange. Un soin tout particulier est apporté à la présentation du calcul matriciel. Le chapitre 3 aborde les notions statistiques de base, telles les statistiques descriptives, les tests d'hypothèse ou encore le concept d'intervalle de confiance. Le chapitre 4 s'intéresse aux méthodes séquentielles et au traitement des signaux notamment chromatographiques. Le chapitre 5 aborde les outils de l'analyse multivariée, incluant l'analyse en composantes principales et les méthodes de classification. L'interprétation des résultats est particulièrement détaillée. Le chapitre 6 porte sur l'étalonnage, de la régression linéaire simple à des outils avancés telle la régression « partial least squares » (PLS). L'accent est mis sur la validation du modèle choisi et l'évaluation de sa pertinence.

Les chapitres 7 à 13 sont orientés vers les applications et, en fonction de la problématique considérée, les outils chimométriques adaptés sont présentés. Le chapitre 7 traite des techniques chromatographiques couplées et, entre autres, de la déconvolution

des signaux. Le chapitre 8 porte sur le suivi des réactions et le 9^e sur l'amélioration des rendements dans les procédés, ce qui fait évidemment appel à de l'optimisation par plans d'expériences. Les chapitres 10 et 11, qui concernent le domaine biologique et médical, présentent l'utilisation spécifique de techniques de classification et de discrimination. Le chapitre 12 s'intéresse à l'analyse multivariée d'images et le 13^e aborde les problématiques de l'agroalimentaire.

Le souci de l'auteur de proposer un ouvrage destiné plus à des utilisateurs qu'à des théoriciens est tout à fait louable et la présence de nombreux exemples d'applications un atout certain. La structure de l'ouvrage, avec un premier groupe de chapitres méthodologiques et un second présenté en fonction des applications, conduit inévitablement à de nombreuses redondances. Ces redondances présentent néanmoins l'intérêt de rendre chaque chapitre indépendant. La manière dont R.G. Brereton aborde la chimométrie me paraît pertinente, mais il me semble peu évident de définir le public à qui il s'adresse. En effet, le débutant pourra être rapidement perdu, faute d'une culture suffisante, alors que le chimométricien confirmé risque de rester un peu sur sa faim.

Jérôme Vial



Practical guide to interpretive near-infrared spectroscopy

J. Workman Jr., L. Weyer
322 p., 99,95 \$
CRC Press, 2008

Depuis quelques années, plusieurs ouvrages consacrés à la spectroscopie proche infrarouge (PIR) ont été publiés. La plupart d'entre eux présentaient des applications qualitatives ou quantitatives de cette technique avec l'aide de méthodes multivariées ; un atlas de spectres PIR avait aussi été publié avec près de mille spectres, mais l'attribution de ces bandes PIR à des groupes fonctionnels était pratiquement absente de ces ouvrages, hormis certaines

attributions dans le domaine de l'agroalimentaire présentées dans les livres de B. Osborn ou D. Bertrand et dans quelques revues. Cet ouvrage comble ce vide en couvrant de nombreux produits organiques et quelques polymères, et en présentant environ 300 figures pour aider à l'interprétation des spectres PIR.

Le premier chapitre est une introduction permettant de comprendre d'où proviennent les vibrations qui absorbent dans l'infrarouge moyen et le PIR. Le couplage des vibrations et la résonance de Fermi sont aussi rapidement abordés. Puis vient le thème principal du livre qui est l'attribution détaillée des bandes proche infrarouge de nombreux groupes fonctionnels. On trouvera les bandes de combinaison et les différentes harmoniques des alcanes, alcènes, composés aromatiques, alcools, silanols, eau, carbonyles, celluloses, amines, amides, acides, peptides, protéines, ainsi que de quelques polymères et caoutchoucs synthétiques. L'attribution et l'intensité de ces bandes sont discutées. Les intensités relatives de certaines bandes sont comparées à celles observées dans l'infrarouge moyen et l'influence de l'anharmonicité ou de la liaison hydrogène est prise en compte pour expliquer les différences observées. De nombreuses références, figures et tableaux complètent ces discussions. Cette partie se termine par un rapide historique des applications du PIR dans l'industrie chimique et pharmaceutique, ainsi que dans l'agroalimentaire.

Dans la deuxième partie, on trouve plus de 200 pages consacrées à divers appendices avec de très nombreuses figures donnant les spectres de nombreux produits. La majorité des groupes fonctionnels avec les régions des bandes d'absorption entre 4 000 et 12 500 cm^{-1} ainsi que leurs attributions entre 4 000 et 10 500 cm^{-1} (les échelles sont aussi données en nanomètre) sont présentées en détail. Les tableaux sont à plusieurs entrées (noms de produits, formules chimiques, longueurs

d'onde), ce qui facilite l'utilisation de l'ouvrage en fonction des besoins de chacun.

Ce guide pratique est actuellement le seul disponible pour l'interprétation des spectres PIR. Il sera donc fort utile à tous ceux qui souhaitent mieux comprendre l'origine des bandes de leurs spectres et ne pas travailler uniquement en aveugle avec des méthodes de chimométrie. Mais malgré la pertinence des informations fournies tout au long de l'ouvrage, il ne faut pas oublier que l'attribution complète des bandes d'absorption PIR d'un produit reste un problème souvent complexe et parfois sujet à controverse.

Gilbert Lachenal

La Recherche change de formule



En cette période de rentrée, un vent de fraîcheur souffle à *La Recherche* avec une nouvelle formule que l'on peut découvrir en kiosque depuis fin août. La revue, qui soufflera ses 40

bougies en 2010, affiche son ambition d'être le journal scientifique francophone de référence de ce début de XXI^e siècle. Pour cela, son contenu a été profondément rénové et enrichi afin de mieux informer sur les sciences et technologies les plus récentes, d'approfondir les connaissances et de débattre en toute rigueur des grandes questions qui intéressent la science et la société, pour « *redonner du sens aux sciences dans un monde de plus en plus complexe.* » « *Plus attractif, d'une lecture plus accessible mais toujours aussi rigoureuse, votre nouveau magazine La Recherche est tourné vers le progrès, celui de la science et de nos sociétés.* » (Aline Richard, rédactrice en chef).

• www.larecherche.fr

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



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

N° 916 (juillet-août-septembre 2009)

- Les voitures électriques, par M. Meallet.
- Une animation « Olympiades nationales de la chimie » qui fonctionne, par J.-P. Bruyère.

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

6-8 octobre 2009

Mesurexpo

Salon de l'instrumentation
pour la recherche et l'industrie

Paris

• <http://www.forum4s.com>

10 octobre 2009

Les carrières des femmes en entreprises et dans la recherche publique Quelles solutions pour les valoriser ?

Paris

Colloque organisé par la « Mission
pour la place des femmes au CNRS »
et l'Association « Femmes & Sciences »

• <http://www.cnrs.fr/mpdf/spip.php?article422>

13-15 octobre 2009

CPH Worldwide

The pharmaceutical event

Madrid (Espagne)

• <http://www.cphi.com>

13-16 octobre 2009

Aquitaine conference on polymers

Arcachon

• <http://conferences.aquitaine.fr>

14-16 octobre 2009

SFGP 2009

12^e Congrès de la Société Française
de Génie des Procédés

Marseille

• <http://www.sfgp2009.com>

18-22 octobre 2009

JFJPC10

10^e Journées francophones
des jeunes physico-chimistes

Ambleteuse

• <http://lasir.univ-lille1.fr/jfjpc10>

20-21 octobre 2009

2^e Rencontres nationales de la recherche sur les sites et sols pollués

Paris

• <http://www.ademe.fr>

20-22 octobre 2009

Eau et polluants émergents Apport des biotechnologies à l'analyse des polluants émergents

Romainville

• <http://www.adebiotech.org>

24-27 octobre 2009

57^e Congrès de l'Union des professeurs de physique et de chimie (UdPPC)

Toulouse

« De l'infiniment grand à l'infiniment
petit »

• <http://toulouse2009.udppc.asso.fr>

5-7 novembre 2009

Tramech 6

Transmediterranean colloquium
on heterocyclic chemistry

Hammamet (Tunisie)

• <http://www.sctunisie.org/tramech6>

6-8 novembre 2009

10^e Rencontres CNRS Jeunes « Sciences et Citoyens »

Poitiers

• <http://www.cnrs.fr/sciencesetcitoyens>

18 novembre 2009

Journée franco-belge du club Histoire de la chimie

Paris

• danielle.fauque@u-psud.fr

19-20 novembre 2009

Quelle recherche pour les énergies du futur ?

Paris

• <http://www.agence-nationale-recherche.fr/Energies>

20 novembre 2009

Journée du Grand Sud-Ouest

Toulouse

• alain.igau@lcc-toulouse.fr

22-27 novembre 2009

CO₂ geological storage Latest progress

Innsbruck (Autriche)

• <http://www.esf.org/index.php?id=5253>

23-24 novembre 2009

New trends in food analysis international workshop From LC MS technologies to UPLC

Paris

• <http://www.asfilab.org>

26-27 novembre 2009

La chimie supramoléculaire Symposium en l'honneur de Jean-Pierre Sauvage

Strasbourg

• nierengarten@chimie.u-strasbg.fr

1-4 décembre 2009

Pollutec

Paris-Nord Villepinte

• <http://www.pollutec.com>

7-10 décembre 2009

FISPHOTON

2nd France-Italy symposium
on photosciences

Marseille

• <http://www.fisphoton.com>

FONDATION DE LA MAISON DE LA CHIMIE

Chimie et Alimentation
pour le bien-être de l'Homme

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

**Que signifie « chimie et alimentation »
pour le citoyen consommateur ?**

Pour répondre aux questions qui passionnent mais aussi inquiètent le grand public, les médias,
mais aussi beaucoup de scientifiques, nous avons réuni des experts chimistes, agronomes,
médecins biologistes et éthologues pour faire le point.

Programme et inscription gratuite : www.maisondelachimie.asso.fr/conferences/chimie-et-alimentation

Compte rendu de l'Assemblée générale (Paris, 29 juin 2009)

Rapport moral du Président O. Homolle

À l'occasion de cette Assemblée générale, je voudrais vous présenter un **bref rapport des activités de la Société Chimique de France en 2008**.

Depuis avril 2008, la Société Française de Chimie s'appelle officiellement la **Société Chimique de France**. À l'occasion de cet événement très important, un nouveau logo a été choisi, disponible sur le site Internet. Pour accompagner cette modernisation de la SCF, il a été décidé de rénover son **site Internet**. Une société a été mandatée pour faire plusieurs propositions et le nouveau site sera disponible en ligne vers la mi-2009.

La démarche de redynamisation de la SCF, lancée en 2007, a été bien entendue poursuivie.

Le **groupe de réflexion stratégique** s'est réuni régulièrement en 2008 pour faire un état des lieux des besoins et des attentes des chimistes, des points forts et des points faibles de la SCF, et surtout pour faire des propositions pour améliorer l'efficacité de notre société. L'avancement des travaux de ce groupe avait d'ailleurs été régulièrement transmis aux divers CA de l'année 2008. Cette réflexion a abouti à la création de dix groupes de travail plus spécifiques (voir *tableau*). Chacun des animateurs de ces groupes a eu pour mission de se constituer une petite équipe et de prendre en main le sujet qui lui était attribué. La mise en place de ces groupes de travail doit permettre de traiter plus efficacement chacun de ces thèmes, jugés comme des priorités de la SCF.

Par exemple, le groupe numéro 1 a pour vocation d'améliorer la communication et la diffusion d'informations en interne à la SCF, c'est-à-dire entre le Bureau, le CA, les sections régionales, les divisions scientifiques et les groupes thématiques. Ceci est absolument indispensable car les activités

de la SCF sont principalement développées par les **divisions scientifiques**, les **sections régionales** et les **groupes thématiques**. C'est à travers ces trois entités que la SCF vit vraiment. D'ailleurs, Marc Taillefer vient de réunir tous les présidents des sections régionales et des divisions scientifiques dans cet état d'esprit. À noter aussi la reprise en main énergique de la section Ile-de-France par Edmond Amouyal.

En plus des prix proposés par les divisions scientifiques, la SCF a décerné en 2008 plusieurs **prix d'envergure nationale et internationale** : Prix le Bel à Andrew Greene, Prix Süe à Jean Roncali, Prix franco-allemand à Martin Jansen, Prix franco-espagnol à Miguel Julve Olcina.

Pour renforcer les **liens avec l'industrie**, Bernard Sillion, responsable du groupe 3, a créé fin 2007 une nouvelle division de chimie industrielle dynamique et efficace, et vient d'en créer un sous-groupe « Chimie et écologie ». Je ne peux que me réjouir de ces initiatives.

L'union faisant la force, il était apparu clairement indispensable de **se rapprocher d'autres sociétés savantes ou groupes liés à la chimie**. Responsable du groupe 4, Nicole Moreau a entamé des discussions très intéressantes avec notamment le Groupe Français des Glucides (GFG), la Société Française de Biochimie et Biologie Moléculaire (SFBBM), la Société de Chimie Thérapeutique (SCT), le Comité Adebitech...

Les **actions de sensibilisation auprès des jeunes** ont été encore renforcées en 2008 grâce au groupe 2, avec le rapprochement de la SCF avec des écoles de chimie, le soutien aux Olympiades de la chimie, la participation au Village de la chimie, etc. Marie-Claude Vitorge a eu plusieurs occasions d'aller faire connaître la SCF aux jeunes, de leur donner des conseils pour leur orientation et leur recherche d'emploi.

Au niveau des **relations européennes**, la SCF a été très bien représentée au congrès EuCheMS en septembre 2008, à Turin, notamment grâce à Igor Tkatchenko (Comité scientifique) et Michel Che. La SCF est d'autre part bien représentée dans les différentes divisions et groupes du réseau européen EuCheMS.

En matière de **communication**, de nombreux chantiers ont été mis en place par le groupe 8, sous la responsabilité de Marie-Claude Vitorge : nouveau logo, rénovation du site web, préparation d'une plaquette pour la SCF, mise à disposition de documents de présentation de la SCF dans une boîte à outils disponible aux adhérents de la SCF, etc. Ces éléments doivent permettre d'améliorer la visibilité de notre société et d'attirer de nouveaux adhérents.

Le groupe 9 a développé aussi plusieurs projets de **communication grand public**, comme le fait de proposer des communiqués de presse à la fin des colloques scientifiques ou de les coupler avec des actions grand public. Andrée Marquet sera aussi bien sûr fortement impliquée dans l'organisation d'événements à l'occasion de l'Année internationale de la chimie en 2011.

En ce qui concerne la diffusion de l'information, notre revue **L'Actualité Chimique** et les communiqués **SCF Infos** connaissent un succès toujours grandissant. Ces deux vecteurs de communication sont très appréciés de l'ensemble des adhérents. L'une des missions du groupe 5 est de **valoriser les scientifiques français** en identifiant des experts donnés, qui pourraient être consultés sur différents sujets en cas de besoin. Ce travail de longue haleine est pris en charge par Gérard Férey. Il devrait nous permettre aussi de répondre plus efficacement aux nombreuses questions posées par la classe politique sur des sujets primordiaux pour la communauté des chimistes.

Car la SCF n'oublie pas son **rôle d'interlocuteur auprès des instances politiques** ; en 2008, Jean-Claude Bernier a représenté la SCF auprès des Ministères de l'Éducation nationale et de la Recherche (notamment sur le sujet de la réforme des universités). Ces prises de position, qui ont été souvent des démarches collectives avec les sociétés savantes de mathématiques ou de physique, sont importantes pour défendre au plus haut niveau l'intérêt des chimistes français. Si le cœur de notre métier est bien la chimie en tant que science, industrie et formation, les missions de la SCF doivent dépasser le niveau purement scientifique pour positionner clairement les chimistes au sein de notre société. La SCF doit représenter notre communauté dans les **débats de société**. C'est dans ce sens qu'agissent les groupes 6 et 10 et c'est dans

	Fonctionnement interne de la Société	Animateur/trice
1	Relations entre l'échelon central de la SCF, les divisions, sections régionales et groupes thématiques	Marc Taillefer
2	Relations entre la SCF et les jeunes	Marie-Claude Vitorge
	Consolider le rôle national de la SCF	
3	Relations entre la SCF et les industriels de la chimie	Bernard Sillion
4	Liens avec les autres sociétés et groupes liés à la chimie	Nicole Moreau
5	Valorisation de l'expertise scientifique	Gérard Férey
6	Relations (notamment institutionnelles) avec les institutions gouvernementales, les autres sociétés savantes françaises et les organismes de recherche ou d'enseignement	Jean-Claude Bernier
	Consolider la place internationale de la SCF	
7	Relations avec les sociétés chimiques et les autres institutions européennes	Michel Che
	Communication	
8	Communication vis-à-vis des adhérents (actuels et potentiels)	Marie-Claude Vitorge
9	Communication vis-à-vis du grand public	Andrée Marquet
10	Communication stratégique et politique	Olivier Homolle

Les dix groupes de travail de la SCF.

cet état d'esprit d'ailleurs qu'avait été lancé fin 2008 le grand projet d'organiser une journée de mobilisation de tous les acteurs de la chimie. La SCF a été l'un des instigateurs de cet événement, auquel certains d'entre vous ont probablement participé le 18 mai dernier, et qui a réuni chercheurs, enseignants, industriels autour d'un message d'union et de mobilisation très fort adressé aux instances politiques, message commun à toutes les principales instances de la chimie en France.

Comme vous le voyez, l'année 2008 a donc été riche en activités et événements, et le Bureau comme moi-même, nous tenons encore une fois à remercier chaleureusement toutes les personnes qui y ont contribué.

Quelles sont les **perspectives** qui s'ouvrent pour **2009** ?

La priorité numéro 1 est toujours de redonner l'envie aux chimistes français d'adhérer à la SCF. Il faut absolument augmenter notablement le **nombre** de nos **adhérents**, et c'est un vrai challenge pour chacun d'entre nous, qui sommes les véritables ambassadeurs de la SCF. Parce que la SCF le vaut bien !!!

D'autre part, le **déménagement** de la Direction Générale et d'un certain nombre de Services de la SCF dans les locaux de la **Maison de la Chimie** aura lieu au début du mois de juillet 2009. Ce mouvement nous permettra d'effectuer des économies de fonctionnement mais surtout de renforcer nos liens avec les autres groupes liés à la chimie en France. Mais nous avons aussi bien conscience des contraintes et surcharges de travail supplémentaires que cela occasionnera inévitablement, de façon temporaire, aux collaborateurs de la SCF. Je profite de cette occasion pour les remercier chaleureusement de leur engagement dans ce projet.

Bien évidemment, nous allons poursuivre de façon toujours plus soutenue les actions lancées sur les dix thèmes évoqués précédemment. Le comité « Ambition Chimie » issu de notre réunion du 18 mai dernier va se mettre activement au travail pour mettre en œuvre concrètement les engagements pris. Avec de plus l'objectif de préparer l'Année internationale de la chimie pour 2011, pour laquelle la SCF doit jouer un rôle majeur.

Ces différentes initiatives devraient nettement contribuer à la redynamisation de la SCF, pour laquelle j'entrevois un avenir très engageant !

Rapport du Trésorier (B. Pierrelle)

Approbation des comptes de l'exercice 2008

Globalement, l'exercice 2008 dégage un résultat bénéficiaire de 70 968,07 €, à comparer à un résultat également positif de

83 473,73 € au titre de l'exercice précédent. Dans le compte de résultats de l'exercice 2008, on retiendra en particulier la diminution du poste « Cotisations avec abonnement AC inclus » qui reflète une nouvelle fois la baisse d'une année sur l'autre des membres cotisants de notre association.

Sur le plan bilantiel, aucune modification significative du patrimoine de la SCF n'est à signaler au 31/12/2008 par rapport au 31/12/2007.

Les comptes 2008 sont approuvés à l'unanimité.

Financement du déménagement à la Maison de la Chimie

Le budget pour l'ensemble des opérations liées à ce déménagement s'élève à 130 k€ : 50 k€ de dépenses d'emménagement à la MdC plus 80 k€ de remise en état (peinture, électricité...) de l'immeuble du siège social suite au départ des services le quittant.

A priori, sur la base du budget 2009 présenté à l'AG du 29 juin, la trésorerie générée par l'exploitation, compte tenu de l'existant en début d'exercice, devrait s'avérer suffisante.

Cependant, l'avenir n'étant jamais certain, au cas où il surviendrait une défaillance ou un retard dans les recettes attendues (cotisations, redevances, loyers...), il est sollicité du Conseil de cet après-midi la possibilité pour le Trésorier d'avoir recours à une avance de trésorerie de la part du système bancaire, de courte durée (moins d'un an) et dans la limite d'un montant maximum de 70 k€.

Approbation du budget 2009

De même, en ce qui concerne le budget de l'exercice 2009, il souligne que celui-ci est établi sur la base d'un niveau d'adhésion à la SCF encore en baisse par rapport à 2008, avec le maintien à leur niveau de l'an passé des ressources constituées d'une part par les redevances provenant des revues européennes (*EurJIC*, *EurJOC*, *ABC*...) et d'autre part par les revenus du patrimoine (locations, produits financiers).

Sur ces bases, le budget 2009 se solde par un résultat net prévisionnel bénéficiaire de 37 k€.

Le budget 2009 est approuvé à l'unanimité.

Approbation des résolutions

Les quatre résolutions suivantes ont été votées à l'unanimité :

Résolution n° 1

Ayant pris connaissance du compte de résultats de l'exercice 2008 et du bilan au 31 décembre 2008, arrêtés par le Conseil d'administration, du rapport du Trésorier et des rapports du Commissaire aux comptes, l'Assemblée approuve lesdits comptes dégageant un bénéfice de 70 968,07 €.

Elle donne quitus de leur mandat aux membres du Conseil d'administration.

Résolution n° 2

L'Assemblée générale approuve l'affectation suivante du bénéfice de l'exercice 2008, soit 70 968,07 € :

1. au compte « Fonds associatifs sans droit de reprise » : 10 % des revenus des biens de l'association (article 15-3 des statuts) diminués des sommes allouées aux Grands Prix (article 7 du Règlement intérieur), soit la somme de 9 649,65 €.

2. au compte « Report à nouveau » le solde, soit 61 318,42 €, conduisant au résultat 2008 à affecter : 70 968,07 €.

Cette affectation faite, le compte « Fonds associatifs sans droit de reprise » passera de 1 851 969,39 € au 31/12/2007 à 1 861 619,04 € au 31/12/2008. Quant au « Report à nouveau », il passera aux mêmes dates de 291 034,51 € à 352 352,93 €.

Résolution n° 3

Ayant pris connaissance du compte de résultat prévisionnel de l'exercice 2009, l'Assemblée générale approuve ce budget dégageant un bénéfice de 37 772 €.

Résolution n° 4

L'Assemblée générale renouvelle pour une durée de six ans, prenant effet à la date de l'Assemblée du 23 juin 2008, le mandat de notre Commissaire aux comptes, le cabinet F.-M. Richard et Associés, représenté par Mme Piquy, et nomme pour la même durée un Commissaire aux comptes suppléant, la société AFIGEC, 26/28 rue Marius Aufan, 92300 Levallois Perret.

Les mandats du Commissaire aux comptes titulaire et du Commissaire aux comptes suppléant prendront fin lors de la tenue de l'Assemblée générale approuvant les comptes de l'exercice 2013.

Jean-Claude Brunie, Secrétaire général

Grands prix SCF 2009

Prix Le Bel



• Janine Cossy

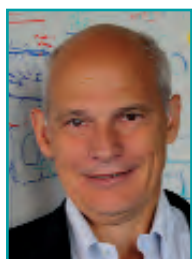
Après un doctorat sous la direction du professeur Pète et un stage post-doctoral à Madison dans le Wisconsin (Pr. Trost), Janine Cossy est chargée puis direc-

teur de recherche à Reims au CNRS. Elle rejoint ensuite l'ESPCI à Paris où elle est professeur depuis 1991 et dirige à ce jour l'unité « Synthèse organique et modélisation par apprentissage ». Ses travaux de grande qualité couvrent de nombreux secteurs : synthèses multi-étapes de produits naturels, synthèses de macrolactones, méthodes régio-, stéréo-, chimiosélectives, avec pour objectifs des produits

biologiquement actifs, anticancéreux, antifongiques, neurophysiologiques, antibiotiques. Elle a aussi travaillé dans de nombreux domaines : photochimie, réactions de radicaux, synthèses organométalliques et synthèses énantio-sélectives. Médaille d'argent du CNRS en 1997, Prix Jungfleisch de l'Académie en 1996, Novartis lecturer en 2000 et 2006, JPS Fellow en 2009, Janine Cossy est ou a été par ailleurs membre du comité éditorial d'une dizaine de journaux scientifiques (*New J. of Chemistry*, *Tetrahedron* et *Tetrahedron Letter*, *Synlet*...) et a participé à plusieurs conseils et comités dont le Comité national du CNRS. Co-auteur de 315 publications référencées, auteur de sept chapitres d'ouvrages, de quatre livres et de douze brevets, elle a donné de nombreuses conférences dont 41 dans des congrès internationaux. Consultante auprès de Rhône-Poulenc puis de Rhodia et L'Oréal, elle est co-créatrice de deux jeunes entreprises (CDP Innovation et Acanthe Biotech). Enfin, de 1998 à 2006, elle a été vice-présidente puis présidente de la division Chimie organique de la SCF.

Prix Süe

• Ludwik Leibler



Après ses études en Pologne, où il obtient son doctorat à Varsovie en 1976, Ludwik Leibler effectue son stage post-doctoral en 1977 au Collège de France avec Pierre-Gilles de Gennes. Il reste en France à Saclay puis en 1979 rejoint le CNRS à Strasbourg au CRM jusqu'en 1982, date à laquelle il part un an à San Diego. À son retour, il regagne Strasbourg puis l'ESPCI à Paris comme directeur de recherche en 1985. En 1996, le CNRS le soutient dans une aventure industrielle, celle d'une unité mixte Atofina-CNRS à Levallois-Perret qu'il mène à bien jusqu'à la fermeture du site et prolonge à l'ESPCI jusqu'en 2003. Depuis 2004, il dirige l'UMR 7167 CNRS-ESPCI « Matière molle et chimie ». Spécialiste des copolymères, autant physicien que chimiste, il a modélisé l'adhésion des polymères et a aussi travaillé sur l'extrusion réactive et la chimie supramoléculaire. Plus récemment, il a découvert les propriétés réparatrices des polymères et les caoutchoucs autocicatrisants dont on voit aujourd'hui les premières applications industrielles (voir *L'Act Chim.*, 332, p. 57).

Brillant, inventif, soucieux des applications industrielles, Ludwik Leibler est co-auteur de plus de 150 publications, de 35 brevets et a donné plus de 150 conférences invitées dans des congrès internationaux. Médaille d'argent du CNRS en 1989, Prix IBM la même année, il a été distingué par le prix de la division Polymères de l'American Physical Society en 2006 et par celui de l'American Chemical Society en 2007.

• Clément Sanchez



Il est actuellement directeur du Laboratoire de Chimie de la matière condensée (UPMC/CNRS/ENSCP/Collège de France). Spécialiste des méthodes sol-gel, dites de « chimie douce », il enrichit le domaine par sa culture et ses connaissances en chimie organique et lance les matériaux « hybrides » mêlant réseau organique et réseau minéral. Ses résultats qui touchent à la méso-organisation d'oxydes sur des interfaces organiques organisées, aux nouveaux matériaux hybrides nano- et mésostructurés, aux structures organisées et hiérarchisées, ont débouché sur de nombreuses applications, grâce aux études des propriétés optiques, électriques et mécaniques de ces nouvelles familles d'objets. Co-auteur de plus de 400 publications référencées, il a donné

près de 250 conférences invitées dont plus de 100 dans des colloques internationaux. Ses travaux, qui ont donné lieu à 42 brevets, lui ont valu de nombreuses récompenses : prix IBM « Sciences des matériaux » en 1988, Prix Yvan Pueches de l'Académie des sciences en 2000, prix de la division Chimie du solide de la SCF en 1994, Médaille d'argent du CNRS en 1995, Prix franco-espagnol Catalan-Sabatier en 2007 et prix Gay-Lussac Von Humboldt en 2008. Il a participé à de nombreuses commissions et comités dont le Comité national du CNRS et organisé plusieurs colloques sur la chimie des matériaux hybrides et des nanomatériaux en France, en Europe et aux États-Unis.

Prix des divisions 2009

Chimie-Physique

• Prix jeune chercheur : Rodolphe Clérac



Parmi les différentes approches permettant la synthèse de matériaux aux propriétés physiques remarquables, l'utilisation d'unités moléculaires et leur agencement au sein d'édifices de dimensionnalité « contrôlée » ont connu dans les trente

Bonnes nouvelles de vos revues !

Une nouvelle venue : ChemCatChem

Après *Chemistry*, *a European Journal*, *EurJIC*, *EurJOC*, *ChemMedChem*, *ChemPhysChem*, *ChemBioChem* et *ChemSusChem*, la famille des publications de ChemPubSoc* s'agrandit avec **ChemCatChem**, un nouveau journal consacré à la catalyse qui se propose de publier des articles de recherche et toute information pertinente dans les domaines de la catalyse homogène et hétérogène et de la biocatalyse. *ChemCatChem*, dont les premiers articles sont consultables en ligne, attend dès à présent vos communications.

• www3.interscience.wiley.com/journal/1122208635/home

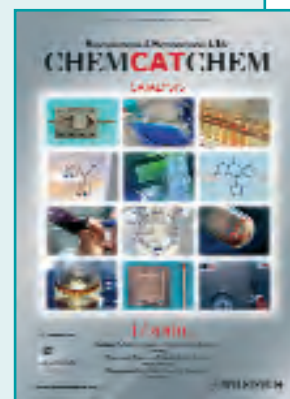
Facteurs d'impact en hausse pour 2008

Voici les annonces de l'oracle pour les journaux de ChemPubSoc* (entre parenthèses figurent les facteurs d'impact de 2007) : *Chemistry, a European Journal* 5,454 (5,330), *ChemPhysChem* 3,636 (3,502), *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 3,328 (2,867), *ChemBioChem* 3,322 (3,446), *ChemMedChem* 3,150 (2,825), *EurJOC* 3,016 (2,914), *EurJIC* 2,694 (2,597).

Comme pour les années précédentes, une liste plus complète peut être consultée dans l'espace « adhérent » du site de la SCF.

D'autre part, *L'Actualité Chimique* se porte également bien puisqu'elle obtient 0,152, contre 0,370 pour *Chemical & Engineering News*, 0,355 pour *Chemistry World* et 0,128 pour *Nachrichten*. Si en 2008 les Américains sont passés devant les Anglais, les Français devançant maintenant les Allemands... avec des moyens humains et financiers bien moindres.

*ChemPubSoc regroupe quatorze sociétés de chimie européennes, dont la SCF.



© 2009 Wiley - VCH Verlag GmbH & Co KGaA (reproduced with permission)

dernières années un essor important au niveau international. Cette stratégie moléculaire, aussi qualifiée de « bottom-up », a permis d'obtenir de nouveaux systèmes magnétiques, conducteurs – voire supraconducteurs – qui présentent des propriétés physiques jusqu'alors méconnues (conversion de spin...) ou même inconnues (molécules- et chaînes-aimants). Dans ce vaste domaine de recherche, Rodolphe Clérac s'intéresse aux matériaux moléculaires magnétiques construits à partir de complexes de métaux de transition, de radicaux organiques, ainsi qu'à leur mise en forme au sein de matériaux hybrides. Il développe ainsi trois thèmes de recherche sur les molécules- et chaînes-aimants (et matériaux dérivés), les matériaux moléculaires présentant un ordre magnétique et les hybrides magnétiques (cristaux liquides et gels). Dans chacune des thématiques développées, son approche est globale, depuis la synthèse de nouveaux matériaux moléculaires jusqu'à l'étude approfondie de leurs propriétés physiques. Parmi les résultats importants à mettre à son actif, on pourra citer la synthèse, l'étude et l'analyse des propriétés (i) des premiers systèmes modèles de chaînes-aimants (à couplage ferromagnétique), (ii) de nombreuses molécules-aimants (dont de simples composés dinucléaires de Mn^{III} ou de Dy^{III}), (iii) des premiers réseaux de coordination de molécules-aimants (uni, bi et tridimensionnels), (iv) des premiers gels thermochromes à conversion spin, et (v) plus récemment des phases cristal liquide magnétiques. Ses travaux ainsi que son expertise en termes de caractérisations et de modélisations des propriétés physico-chimiques des matériaux sont à la base de nombreuses collaborations nationales et internationales et de son implication dans des programmes nationaux (ANR, GIS, GdR...), des programmes bilatéraux (FFCR, PICS) et du réseau européen MAGMANet (« Molecular approach to nanomagnets and Multifunctional materials »). Chargé de recherche CNRS, il est responsable depuis janvier 2002 de l'équipe « Matériaux moléculaires magnétiques » du Centre de recherche Paul Pascal (CNRS, UPR 8641, Université de Bordeaux).

• Prix de thèse :

Lise-Marie Lacroix

Lise-Marie Lacroix a effectué sa thèse sur les nanoparticules de fer de taille contrôlée pour l'hyperthermie au Laboratoire de physique et chimie



des nano-objets (LPCNO, Toulouse), sous la direction de Bruno Chaudret et Julian Carrey. Les nanoparticules magnétiques présentent un fort potentiel pour le traitement de tumeurs par hyperthermie ; leur efficacité dépend de la taille, de l'état de surface et de la nature du matériau. Une étude fondamentale de la synthèse par voie organométallique de nanoparticules de fer métallique, de leurs propriétés magnétiques intrinsèques et de leur réponse en hyperthermie a été réalisée. Des particules de fer monodisperses entre 1,5 et 11,2 nm (sphériques) et entre 7 et 90 nm (cubiques) ont été obtenues, grâce à la décomposition contrôlée du dimère $(Fe[N(Si(CH_3)_3]_2)_2)_2$. Leur croissance a été suivie par TEM, Mössbauer et SQUID, révélant les rôles clés de mésophases lamellaires et de la concentration d'acide. Une méthode innovante de synthèse par mûrissement de germes a été développée. La surface des nanoparticules n'est pas oxydée ($M_s = 220 \text{ Am}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$), mais une exaltation de la constante d'anisotropie (K_{eff}) a été mesurée pour de petites particules ($\times 10$ pour 1,5 nm et $\times 3$ pour 5,5 nm). Holographie électronique et calculs micromagnétiques ont permis d'étudier quantitativement une configuration vortex dans un cube de 30 nm. Finalement, un banc de mesure d'hyperthermie ajustable en fréquence a été mis en place, permettant les premières mesures sur des particules superparamagnétiques de fer (5,5 et 7,5 nm). Un comportement de type ferromagnétique a aussi été mis en évidence pour la première fois sur des particules de FeCo de 14,2 nm.

Lise-Marie Lacroix effectue son stage post-doctoral à Brown University (Providence, États-Unis) où elle étudie la synthèse de particules magnétiques et leur protection contre l'oxydation pour des applications biomédicales. Elle vient d'être recrutée comme maître de conférence à l'Université Paul Sabatier de Toulouse.

Enseignement-Formation

• Micheline Izbicki

Diplômée de l'Université Claude Bernard à Lyon, agrégée au concours externe de sciences physiques option chimie, Micheline Izbicki enseigne actuellement au lycée Robert Schuman du Havre, section de technicien supérieur chimiste.



Son action est particulièrement exemplaire dans le domaine des travaux pratiques et de l'information sur la réglementation administrative s'appliquant à l'enseignement en lycées

et collèges. Elle est à l'origine de l'université d'été « Utilisation des produits chimiques : hygiène et sécurité dans les laboratoires scolaires » (IRCOF, Rouen, 1998) et du parcours thématique de quatre ateliers sur la sécurité au congrès « Paris de Sciences » (26-29 octobre 2007).

Auteur ou co-auteur de plus de 25 articles concernant l'enseignement, rédactrice du numéro spécial « La sécurité au laboratoire de chimie » du BUP (décembre 2000), elle a participé comme représentante de l'Union des professeurs de physique et de chimie (UdPPC) à la rédaction du document « La prévention des risques dans les laboratoires d'enseignement en chimie ». Édité par l'INRS en 2003 à plus de 30 000 exemplaires et téléchargeable*, ce document sert de référence pour les travaux pratiques de chimie. Exerçant différentes fonctions administratives en matière d'hygiène-sécurité-environnement (HSE), impliquée dans des actions de formation des personnels techniques et enseignants, elle coordonne actuellement un groupe de travail pour la création d'un « espace labo » sur le site de l'UdPPC.

Son activité en matière d'enseignement ne se limite pas seulement au domaine HSE et depuis 1984, elle s'implique régulièrement dans l'organisation régionale et nationale des Olympiades de chimie. En octobre 2008, elle a été responsable de l'organisation des 56^e Journées nationales de l'UdPPC, à l'INSA (Saint-Étienne du Rouvray), manifestation qui a regroupé environ 500 participants pendant quatre jours. Depuis juin 2009, elle a accepté la présidence de l'UdPPC.

Ce prix récompense son activité de formation des enseignants dans la prise en compte du risque chimique et de la protection de l'environnement.

*www.inrs.fr/htm/laboratoires_d_enseignement_en_chimie.html

Les prix 2009
de la division Chimie organique
vous seront présentés
dans un tout prochain numéro.

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	☐ 95 €	Particuliers	Étranger	☐ 100 €	Particuliers
	☐ 110 €	Lycées		☐ 130 €	Lycées
	☐ 195 €	Institutions		☐ 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^e 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 - Serveur : <http://www.lactualitechimique.org>



Protection  des cultures

La science pour une vie meilleure

Lucia Rosano voudrait que le monde soit plus accueillant, pour tous. En tant que biologiste chez Bayer, Lucia sait que c'est justement ce en quoi consiste son travail. Rechercher des solutions et ne jamais abandonner.

C'est la Passion qui nous unit tous chez Bayer. Nous appelons ça "l'esprit Bayer". Si vous ressentez également cet esprit, alors il est grand temps que nous parlions ensemble d'une carrière chez nous.

www.myBayerjob.com