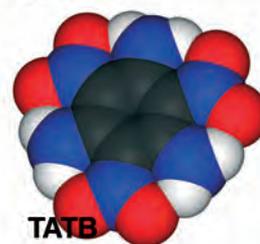
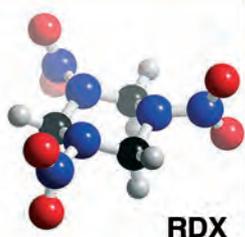


L'actualité chimique

Mensuel - Octobre 2009 - N° 334

Dossier : Les explosifs
Comment les caractériser ?



Et aussi :
Les sucres, matières premières du futur ?
Le soufflé, pourquoi ça gonfle ?



Société Chimique de France

Édité par la Société Chimique de France



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

nous organisons
votre communication

- éditeur conseil
- régie publicitaire
- événements professionnels

...



la gratuité de
vos ouvrages



un studio de
design intégré



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



e dif
les éditions d'île de france

e dif
les éditions d'île de france

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

RÉDACTION

Rédacteur en chef : Paul Rigny

Rédactrice en chef adjointe :

Séverine Bléneau-Serdel

Secrétaire de rédaction : Roselyne Messal

Chef de rubrique, Collection « L'Actualité

Chimique - Livres » : Minh-Thu Dinh-Audouin

Webmestre : Jérémie Meyer de Ville

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

Comité des rubriques :

Recherche et développement : Paul Rigny,

Industrie : Gilbert Schorsch, Enseignement et

formation : Michel Boyer et Katia Fajerweg,

TP : Xavier Bataille et Nicolas Cheymol, Histoire de

la chimie : Marika Blondel-Mégrelis, Comment ça

marche ? : Véronique Nardello-Rataj, Chimie des

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

Bernard Sillion, En bref : Séverine Bléneau-Serdel,

Roselyne Messal, Actualités de la SCF et Agenda :

Roselyne Messal, Livres et médias : Yves Dubosc

Comité de rédaction :

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

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

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

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

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

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

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

P. Vermeulin, D. von Euw

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

Publication analysée ou indexée par :

Chemical Abstracts, base de données PASCAL

ÉDITION : Société Chimique de France

250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris

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. 2

© SCF 2009 - Tous droits réservés

Dépôt légal : octobre 2009

Toute représentation ou reproduction, intégrale ou partielle, fait

sans le consentement de l'auteur, ou des ayants droits, ou

ayant cause, est illicite (loi du 11 mars 1957, alinéa 1er de

l'article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque

procédé que ce soit, constituerait une contrefaçon sanctionnée

par les articles 425 et suivants du Code pénal. La loi du 11

mars 1957 n'autorise, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article

41, que les copies et les reproductions strictement réservées

à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation

collective d'une part, et, d'autre part, que les analyses et

les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration.

TARIFS 2009 - L'ACTUALITÉ CHIMIQUE

(11 numéros par an)

Particuliers : France 95 € - Étranger 100 €

Institutions : France 195 € - Étranger 205 €

Lycées : France 110 € - Étranger 130 €

Membres de la SCF (hors membres associés) :

abonnement inclus dans la cotisation

Abonnement : SCF, Nadine Colliot

250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris

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

adhesion@societechimiquedefrance.fr

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



Éditorial

2

L'Actualité Chimique dans la tourmente de l'édition électronique,

par **P. Rigny**

2

Chroniques

3

Communication de la chimie

Voir la chimie autrement : la notion de « chaîne épistémique »,

par **R.-E. Eastes**

3

Polémiques

Carbone, vous avez dit carbone ?, par **J.-C. Bernier**

4

Chimie des aliments et du goût

6

Histoire de soufflés, par **H. This**

6

La caractérisation des explosifs

9

La caractérisation des explosifs : exemples de techniques utilisées et

d'applications potentielles, par **L. Hairault**

9

Caractérisation des matériaux explosifs par analyse thermique,

par **J. Saillard, E. Jacques, J. Urvois, C. Barré, E. Lalière,**

B. Monserrat, et L. Hairault

11

La sécurité pyrotechnique des explosifs : caractérisation réactive,

par **R. Belmas et F. Delmaire-Sizes**

17

Surveillance environnementale : méthodes d'extraction et d'analyse

quantitative des composés énergétiques dans les sols, par **C. Croteau,**

M. Bousquet, M. Dufort, A. Bry, L. Hairault, L.-M. Lerendu et N. Pin

24

La détection d'explosifs en voie gazeuse : importance du prélèvement

pour l'analyse de l'échantillon à partir de techniques de laboratoire,

par **A. Bry, C. Frénois, S. Nony, A. Forzy et L. Hairault**

28

Recherche et développement

36

Le saccharose et l'isomaltulose : deux exemples de sucres pour la

synthèse de dérivés fonctionnels ou de synthons pour la chimie fine,

par **Y. Queneau**

36

Enseignement et formation

41

Les travaux pratiques

La démarche d'investigation pour motiver les étudiants : exemple d'un TP

sur la spectroscopie infrarouge, par **X. Bataille, E. Beauvineau,**

N. Cheymol, V. Mas et M. Vigneron

41

Histoire de la chimie

48

Théophile-Jules Pelouze (1807-1867) : quelques éléments de la vie

d'un grand chimiste français du XIX^e siècle, par **P. Arnaud**

48

Maîtrise du risque chimique

55

Effet du cuivre sur la structure et le fonctionnement des écosystèmes

aquatiques, par **S. Joachim, A. Morin et E. Thybaud**

55

Les fiches toxicologiques et environnementales de l'INERIS

57

Méthodes classiques de caractérisation des dangers environnementaux

des substances chimiques

58

En bref

59

Livres et médias

61

Agenda

63

Actualités de la SCF

64



L'Actualité Chimique dans la tourmente de l'édition électronique

On n'a pas de terme assez emphatique pour qualifier l'avènement de l'édition électronique des livres et des journaux : « révolution » est le plus banal. Mais on peut aller jusqu'à invoquer « la fin de l'ère de Gutenberg », à parler « changement de civilisation ». En tout cas, l'irruption de cette évolution dans les journaux scientifiques est bel et bien porteuse de bouleversements. Sont-ils bons ? Sont-ils mauvais ? La question n'a même plus de sens : ils sont en marche et ne s'arrêteront pas ; ils raviront les auteurs-consommateurs et scandaliseront les professionnels de l'édition traditionnelle. Des études perspicaces, datant du début de cette « révolution »⁽¹⁾ analysaient en profondeur les effets prévisibles de ce bouleversement ; pour bien des milieux scientifiques, c'est maintenant qu'il convient de les relire, car c'est maintenant que la nouvelle ère balaye l'ancienne.

De ces analyses, extrayons quelques conclusions qui s'appliquent, pensons-nous, tout à fait à la chimie :

- Le schéma du « tout libre » (l'auteur diffuse sur Internet ce qu'il veut, quand il veut, à qui il veut), même s'il est techniquement possible (et partiellement en exercice dans certains milieux scientifiques, invoquant le concept d'archives ouvertes⁽²⁾) ne va pas se généraliser. Le rôle des arbitres sollicités par les éditeurs, la sélection des revues effectuée par les bibliothèques apportent en effet une validation et une hiérarchisation dont la nécessité ne peut que croître avec l'augmentation de la production des laboratoires.

- L'utilisation d'Internet va changer, change déjà, le concept même d'article. À côté de la matière écrite, des figures, s'inviteront au sein de l'article d'autres médias (liens hypertextes, vidéos) ; des commentaires reflétant les discussions pourront aussi être annexés en direct.

- D'importantes questions comme celle de la conservation de la matière publiée ou le « modèle économique » sont encore loin d'avoir trouvé réponse. C'est dans un contexte de « court terme », de « choix risqués » que beaucoup d'éditeurs sont amenés à prendre leurs décisions : une progression dans le brouillard qui laissera sûrement des victimes sur le terrain.

Depuis l'année 2005, *L'Actualité Chimique* publie une version électronique miroir de son édition papier. Elle fait aujourd'hui le choix d'en favoriser l'utilisation, encore relativement limitée, en adoptant à partir des abonnements 2010, les mesures suivantes :

- L'édition électronique est automatiquement ouverte à tout abonné à l'édition papier.

- Le coût de l'abonnement électronique seul (sans l'édition papier) est très sensiblement réduit.

Ces dispositions sont intégrées dans la feuille tarifaire 2010 en cours de diffusion.

L'accès aux archives électroniques de *L'Actualité Chimique*, qui est l'un des avantages potentiels importants de la publication électronique, va également être facilité. Dès cette année, il pourra être ouvert (quoiqu'encore expérimentalement) aux institutions ou organismes possédant un accès Internet mutualisé pour leur réseau informatique.

Parmi les questions posées par la montée en puissance de l'édition scientifique électronique, il ne faut pas occulter celle du « modèle économique ». En développant son utilisation, quel risque financier prenons-nous ? Tout dépend du succès des propositions et du prix d'équilibre retenu. Mais *L'Actualité Chimique* décide cette opération en n'oubliant pas qu'elle est la revue de la Société Chimique de France. Car si une chose est certaine, c'est que le nombre de lecteurs des articles sera accru par les nouvelles possibilités – et ceci, bien entendu d'abord chez nos lecteurs les plus jeunes (étudiants ou lycéens). On peut escompter que la Société Chimique de France sera ainsi connue d'un public plus large. Cela ne devrait-il pas apporter davantage d'adhésions à cette Société, ce qui est, bien sûr, une priorité pour la communauté des chimistes et en démontre la vigueur ?

Paul Rigny
Rédacteur en chef

(1) Le Crosnier H., *Les journaux scientifiques électroniques ou la communication à l'heure du réseau mondial*, CEM-GRESIC, Paris, ADBS Éditions, 1995.
(2) Baruch P., Laloë F., *Le Monde*, numéros des 20 et 21 août 2006.

Index des annonceurs

Bayer Cropscience	4 ^e de couv.	ENSCP	p. 59
Culture Sciences-Chimie	p. 54	Eplanning-Solution	p. 47
EDP Sciences	p. 27, encart	Taros	p. 5
EDIF	2 ^e de couv.	UdPPC	p. 10



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>

Communication de la chimie

Voir la chimie autrement : la notion de « chaîne épistémique »

Dans nos dernières chroniques⁽¹⁾ et dans le contexte d'une science moderne fortement soumise à la pression sociale, nous nous interrogeons sur la possibilité, pour le chimiste, de simultanément se montrer concerné par les effets négatifs des applications de sa discipline et de se sentir respecté pour les progrès techniques qui lui étaient dus. Invoquant le philosophe Ludwig Wittgenstein, nous explorons en l'occurrence la piste consistant en une approche de la chimie qui ne la considère plus comme une et indivisible, mais comme une juxtaposition de pratiques entretenant entre elles des « airs de famille ».

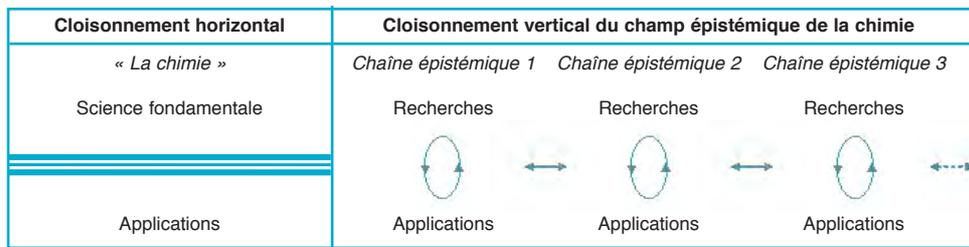
Ayant réfuté le cloisonnement horizontal entre la chimie et ses applications, nous en proposons par suite un autre, transversal cette fois, entre des catégories que nous nommerons plus loin « chaînes épistémiques » (voir *figure*). Ne nous méprenons pas : il n'est pas question ici de dire que la chimie n'existe pas et il sera toujours possible de parler de « la chimie ». Notre propos consiste simplement à essayer de moduler sa perception unique et globale pour nous en faire une idée plus opératoire, notamment en termes de (bonne) conscience, de responsabilité et de communication publique. Ici encore⁽²⁾, la pertinence théorique du choix épistémologique que l'on accepte de faire cède la place à ses implications sur la représentation et sur l'image de la science qu'ils confèrent respectivement aux scientifiques et à la société.

Reprenons par exemple l'extrait d'un texte rédigé récemment par notre collègue Roger Barlet à l'intention de journalistes de la radio⁽³⁾ : « *Il est bien vrai qu'on met l'accent, à juste titre, sur des composés qui, dans la vie de tous les jours, sont mis en cause pour leur nocivité : composés organiques volatils et formaldéhyde des peintures et vernis, pollution atmosphérique par l'ozone et les dioxydes d'azote, diffusion des pesticides dans les sols et les eaux, pollution par les PCB, etc. ; mais il existe aussi une majorité de produits chimiques fort heureusement inoffensifs, présents dans notre vie quotidienne et appréciés pour leur intérêt : médicaments, parfums, arômes et aliments ; quelques-uns d'entre eux d'ailleurs surmédialisés comme les antioxydants (par exemple les polyphénols du vin ou du thé) ou les acides gras de l'huile de colza ou de l'huile de noix. Et que dire de l'oxygène, indispensable à la vie,*

et du glucose, aliment musculaire par excellence, tous deux produits chimiques dont on ne peut évidemment se passer. » Peut-être le lecteur assidu de cette chronique a-t-il deviné notre désaccord avec le contenu de ces lignes, mais tel n'est pas notre propos aujourd'hui, d'ailleurs tenu en d'autres circonstances⁽⁴⁾. Le chimiste, parce qu'il se reconnaît dans une discipline qui englobe la recherche des mécanismes, les applications pharmaceutiques, les produits naturels et synthétiques, la distillation du vin et la synthèse de l'ypérite, vit dans un dilemme permanent (voir notre chronique précédente⁽⁵⁾). Mais faute de pouvoir réassigner ces pratiques dans des chaînes épistémiques indépendantes, il en vient à mettre en balance l'efficacité des médicaments ou les vertus de

l'oxygène avec la nocivité des vernis et la pollution par l'ozone.

Quel est ce cloisonnement vertical, que nous entendons plus haut substituer à une distinction science vs application horizontale, qui serait propre à éviter ces travers ? Contre cette distinction horizontale, nous proposons d'une part que la chimie soit considérée comme un *réseau* de connaissances, de compétences, d'attitudes et d'actions où s'entremêlent recherche fondamentale, applications et loi du marché, se nourrissant les uns les autres⁽⁶⁾. Mais un réseau dans lequel il est possible de caractériser des chaînes épistémiques verticales débouchant sur des applications particulières, ces dernières ayant des effets secondaires (bénéfiques ou négatifs) propres. Une telle chaîne se



Deux types différents de cloisonnements de la chimie.

Farben, une pièce de Mathieu Bertholet*

Deux coups de feu dans l'aurore. Mai 1915, Clara Haber perd son sang dans le gazon mouillé. Près d'elle, son fils, son mari. Pas de larme. Le mari ramasse son arme de service. Il quittera Berlin dans la journée, direction le front de l'Est.

Il y avait une fête hier soir dans cette villa. Des officiers, des scientifiques et leurs femmes ont fêté le succès de Fritz Haber et de son Institut dans les tranchées d'Ypres. On fêtait la mort de dix-huit mille hommes, tombés dans la première attaque au gaz de l'histoire. Ils étaient des ennemis, une bonne raison de fêter ça. Mais Clara s'est traînée dans la maison depuis le matin. Elle ne veut pas. Elle s'est disputée avec son mari pendant sa fête, avant de monter très tôt dans sa chambre. Elle ne peut plus supporter que leur science, leur travail aient mis fin à tant de vies.

Mais Fritz veut montrer qu'un Juif peut être aussi un bon Allemand. Il veut, à tout prix, aider l'Allemagne à faire une avancée significative dans les tranchées de la Grande Guerre. Depuis le début de la guerre, il concentre ses recherches sur une nouvelle arme : le gaz de combat. Il utilise les relations qu'il a tissées dans l'industrie chimique durant ses années de travail. Cherchant un produit qui soit facile à exploiter dans l'Allemagne isolée par le Blocus, il a trouvé des produits dérivés de la fabrication d'engrais. Après de nombreux tests dans son Institut et sur le terrain près de Cologne, la première attaque a eu lieu le 22 avril 1915.

« J'ai écrit l'histoire d'un homme et d'une femme qui se sont consacrés à la science avec la même conviction : faire le bien de l'Humanité. Et pourtant, en une nuit, sont morts dix-huit mille soldats anonymes et la première femme chimiste de Breslau. Tous deux ont porté la responsabilité de leurs rêves. Fritz croyait en l'Allemagne, en la recherche et en la science. Clara en une science pour l'Humanité. Cette pièce s'appelle fArbEn, parce que les gaz de combat sont colorés, et parce que Clara rêve en couleurs. Une pièce sur des rêves, des rêves en couleurs, sur le pouvoir et les dangers de la science ». Mathieu Bertholet

Durant la guerre, Fritz Haber développera encore de nombreux gaz, du gaz de chlore en passant par le gaz moutarde jusqu'au Zyklon. À sa mort en 1934, il ignorera que quelques années plus tard, des millions d'autres Juifs mourront de sa découverte dans les chambres à gaz.

*<http://tinyurl.com/px2yat>

structurera progressivement autour d'une application, chaque maillon en représentant l'un des aspects ou des enjeux (la recherche nécessaire à sa création, les avantages et inconvénients sociétaux, le profit financier qui peut en être tiré, l'éthique, etc.). Que l'un des acteurs de cette chaîne soit irresponsable, et c'est toute la chaîne qui peut s'emballer et produire les pires débordements, comme l'illustre l'encadré de la page précédente.

Cela ne signifie pas que la chimie soit toute entière mise en cause, mais l'existence du réseau justifie que tout acteur, à tout moment et en tout point, se rende attentif à ce qui peut découler de son travail et de celui de ses pairs. Que les chimistes pensent davantage en termes de régulation interne que de corporatisme ne pourrait que faire du bien à leur discipline. Pour ce faire, la

penser une de manière globale et la séparer de ses applications ne nous semble décidément pas la meilleure voie pour la responsabiliser.

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.

Richard-Emmanuel Eastes,
le 18 septembre 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.

- (1) Retrouvez l'intégralité de ces chroniques sur le blog *Parlez-vous chimie ?* : www.parlezvouschimie.org
- (2) Comme lorsque dans une chronique précédente, nous admettions qu'il était possible, si on le souhaitait et bien que nous ne partageons pas ce point de vue, de séparer par la pensée la science de ses applications.
- (3) Courrier du 18/01/09, retranscrit dans le *SCF Info en ligne* du 1^{er} février 2009.
- (4) Voir par exemple notre chronique « Tout » est chimique ?, *L'Act. Chim.*, 2008, 320-321, p. 5.
- (5) La chimie responsabilisée..., *L'Act. Chim.*, 2009, 333, p. 3.
- (6) À titre programmatique, suggérons même que s'y ajoutent les acteurs sociaux et les règles éthiques.

Polémiques

Carbone, vous avez dit carbone ?

Je ne sais pas si la taxe carbone décidée en septembre modifiera en profondeur le comportement de nos concitoyens, mais elle a déjà fait couler des tonnes d'encre et de salive cet été. Elle a évidemment relancé le débat entre les « climatécologues » et les « climatosceptiques » à propos des gaz à effet de serre. Même chez les Français convaincus du réchauffement climatique, conscients des limites des ressources fossiles et partisans des économies d'énergie, une nouvelle « taxe » n'est jamais bienvenue et suscite des questions sur son impact réel. En tant que chimistes et scientifiques, nous aimons nous baser sur des faits, en l'occurrence : quid des émissions de CO₂ ?

Les dernières données du Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC, 2007) et de l'Organisation météorologique mondiale (OMM, 2008) montrent une augmentation importante des teneurs en CO₂ et autres gaz à effet de serre depuis ce que l'on appelle le début de l'ère industrielle (*tableau I*), avec une mention particulière pour les chlorofluorocarbures CFC (11 et 12) qui amorcent une réelle diminution depuis 2000 (suite au protocole de Montréal en 1987).

Pour les émissions brutes mondiales annuelles, en équivalent CO₂, il faut se rappeler que le méthane a un forçage radiatif 25 à 26 fois plus fort que le

CO₂, et de même le N₂O 310 fois plus fort (*tableau II*).

À ces émissions, il faut ajouter les émissions diffuses, soit naturelles, soit indirectement anthropologiques. On oublie par exemple notre propre respiration à raison de 6 à 10 L/min à 3,5 % qui expire de 0,7 à 1 kg de CO₂ par jour, soit 2 à 2,4 Gt par an pour six milliards d'êtres humains. Par ailleurs, des chercheurs australiens et canadiens ont estimé les émissions des bovins – qui libèrent du méthane par fermentation entérique* et déjections – de l'ordre de 384 Mt. Plus curieux, les termites, usines à transformer le bois et grands « péteurs » devant l'éternel, participent aussi à ces émissions (*tableau III*).

Le total est alors proche de 65 Gt équivalent CO₂ dont la combustion des ressources fossiles représente moins de la moitié (ce qui fait dire à certains scientifiques que le phénomène climatique est principalement naturel, voire cosmologique et hors contrôle humain). L'équilibre précaire est assuré par les puits de carbone – les plantes par photosynthèse et les océans par dissolution –, avec cependant deux remarques :

- L'augmentation de la population (9 milliards en 2050) nécessitera de nouvelles terres agricoles, de meilleurs rendements, diminuera les espaces forestiers et forcera les émissions.

- Le processus d'absorption du CO₂ dans les océans de l'ordre de 10 à 11 Gt bien que très complexe – photosynthèse des plantes de surface,

plancton, agitation des eaux, précipitation des carbonates... – dépend cruellement de la température et du pH. La solubilité de CO₂ dans l'eau varie de 0,07 g/L par degré entre 10 et 20°. D'un point de vue thermodynamique simpliste, une élévation de température de 0,1° sur les 1,4 Md de km³ d'océans peut entraîner une variation énorme de CO₂ : 9 590 Gt, soit 150 fois les émissions annuelles !

La France ne représente que 1,7 % des émissions anthropogéniques mondiales et de l'ordre de 1 % des émissions globales. Notre répartition par activités est un peu singulière par rapport à celles des États-Unis, de la Chine ou de l'Allemagne, l'essentiel de l'électricité étant d'origine nucléaire et donc sans émission de CO₂ (*tableau IV*).

Dans la forêt d'avis et d'anathèmes que l'on a entendus cet été à propos de la taxe carbone, on a « oublié » quelques constatations :

- L'industrie ne représente en France que 20 %, largement dépassée par le transport routier et le chauffage et l'éclairage du résidentiel et tertiaire ; l'agriculture n'est pas loin non plus avec les ¾ des émissions industrielles.

- Contrairement aux autres domaines, l'industrie n'a pas attendu 2009 pour évoluer. Depuis 2002 en France, de nombreuses industries se sont regroupées dans l'Association des Entreprises pour la Réduction des

Gaz	% atmosphère actuel	% atmosphère en 1800	Δ+ en %	Δ/an moyen (années 2000)
CO ₂	384 ppm	280 ppm	140 %	+ 2 ppm
CH ₄	1 790 ppb	700 ppb	250 %	+ 3 ppb
N ₂ O	321 ppb	270 ppb	120 %	+ 0,8 ppb
CFC + HCFC	400-500 ppt	/	/	- 1 ppt

Tableau I - Évolution des teneurs en CO₂ et autres gaz à effet de serre depuis 1800.

Effets de Serre (AERES – tiens, ça me rappelle quelque chose...). Pour sa part, l'industrie chimique a réduit ses émissions de 45 % en quinze ans.

- De plus depuis 2005 en Europe, il existe un système européen d'allocation de quota (« Emission Trading Scheme », ETS) avec des registres nationaux qui encadre les permis d'émissions, donne aux entreprises les possibilités d'échanges de quota et des pénalités en cas de dépassement avec des objectifs de réduction supplémentaire de 20 % d'ici 2020. On notera que la valeur d'échange des quota en septembre était de 16 € la tonne de CO₂ (tiens, ça me rappelle aussi quelque chose...).

- Pour des raisons économiques évidentes, la « Contribution Climat Énergie » devrait être généralisée et pas restreinte à la France. Il importerait aussi qu'une étude d'impact intégrant la problématique fiscale, environnementale et industrielle soit menée.

Une taxe carbone qui ne serait cantonnée qu'au secteur industriel serait un vrai non sens, car les autres secteurs – transport, résidentiel, agriculture – qui concernent de plus près l'individu représentent trois fois plus d'émissions. On gommerait aussi l'aspect psychologique de sensibilisation de tous les particuliers aux économies d'énergie qui peut changer nos comportements. Il est vrai que son niveau actuel, bien faible, risque de paraître insignifiant en regard d'une prochaine hausse du baril de pétrole, avec le même sort qu'a subi la taxe écologique en Allemagne de 2006 à 2008.

Si vous êtes un « écocitoyen », et si vous parlez le « politiquement correct », je vous engage à calculer votre vraie contribution réelle au « Climat Énergie ». Par exemple : 15 000 km/an en automobile moyenne (8 L/100 km), soit 2,73 t CO₂ ; le chauffage au fuel, 2 000 L/an, soit 5,2 t CO₂ ; mais aussi l'alimentation avec 20 kg de bœuf et 10 kg de poulet par an, soit 200 kg CO₂ (l'agriculture et l'élevage sont aussi des sources fortes)... Ne parlons pas des

lychees de la Réunion, des haricots verts du Kenya et des échalotes de Nouvelle-Zélande qui feraient monter la note ! Enfin, je vous souhaite de bien respirer chaque jour, soit 400 kg/an CO₂. Tout cela nous amène donc à un total d'environ 140 € (au prix de 16 €/t), que je vous engage à verser directement au « planétethon » que l'on nous organisera certainement bientôt...

Jean-Claude Bernier,
le 14 septembre 2009

*du méthane est produit quand les sucres sont dégradés dans le tractus digestif de l'animal.

Émissions en CO ₂ et équivalents CO ₂ par an	
Combustibles fossiles	29 Gt
Déforestation	8 Gt
Méthane	8,4 Gt
N ₂ O	3,7 Gt
Halocarbures	0,5 Gt

Tableau II.

Émissions diffuses (en équivalent CO ₂)	
Respiration humaine	2-2,4 Gt
Bovins	9 Gt
Termites	4 Gt
Volcans et fermentations	5 à 10 Gt

Tableau III.

Domaine d'activité en France	% du CO ₂ émis
Transports routiers	26
Résidentiel, tertiaire	24
Industrie manufacturière	20
Agriculture	14
Transformation énergie	13
Autres	3

Tableau IV.



Jean-Claude Bernier est vice-président de la SCF.

Your chemical needs are our focus

Benefit from our longstanding experience in:

- > Lead Compound Development
- > Derivate Synthesis
- > Building Blocks
- > Process Optimization
- > Drug Intermediates
- > Exclusivity under NDA/CDA
- > Reference Compounds

TAROS Chemicals

Taros Chemicals GmbH & Co KG
Eni-Flgge-Str. 76a
44227 Dortmund
phone: +49(0)231 974 27211
fax: +49(0)231 974 27219
www.taros.de · info@taros.de

CONTRACT RESEARCH & CUSTOM SYNTHESIS

Histoire de soufflés

Hervé This

Les échanges avec des lecteurs de *L'Actualité Chimique* me montrent à l'envi que ce que je crois connu de tous ne l'est pas. Par exemple, j'étais effaré, récemment, d'apprendre qu'un collègue chimiste ignorait que le blanc d'œuf était composé de 90 % d'eau et de 10 % de protéines, environ... mais je me suis repris : pourquoi ce collègue qui, de son côté, savait parfaitement le mécanisme de la synthèse de la 1-phénylisoquinoline de Bischler-Napieralski, se serait-il encombré l'esprit avec une donnée si particulière ? Du coup, je me suis souvenu que je n'avais pas fait état, dans ces pages destinées à la communauté des chimistes, de résultats obtenus à propos des soufflés, même si j'ai publié certains de ces résultats dans d'autres revues [1]. D'ailleurs, des décennies d'étude des mécanismes des transformations culinaires (« gastronomie moléculaire ») m'ont montré qu'il était temps de donner une perspective plus large que je ne le faisais par le passé. Considérons donc le soufflage, en général.

Longtemps, les cuisiniers ont pensé que « l'œuf fait souffler ». La « preuve » ? Les soufflés contiennent de l'œuf (pour les références à des « recettes », voir par exemple [2]), et ils soufflent (dans les bons cas) ; les choux et leurs dérivés, telles les gougères, soufflent également, et ils contiennent de l'œuf ; nombre de gâteaux, des biscuits à la cuiller jusqu'au quatre quarts, soufflent, et ils contiennent de l'œuf. L'œuf aurait-il donc une « vertu soufflante » ?

Le chimiste, lui, a de quoi être sceptique, car il a réussi à se dégager de la gangue des croyances pour atteindre le ciel des théories établies par la méthode hypothético-déductive et, sachant que le blanc d'œuf est d'environ 90 % d'eau et 10 % de protéines [3], que le jaune est fait de 50 % d'eau, 15 % de protéines et 35 % de lipides, il comprend mal pourquoi l'œuf aurait des vertus soufflantes en tant qu'œuf. D'autant que le pain ou les pommes de terre gonflent aussi à la cuisson, alors qu'ils ne contiennent pas d'œuf [4] !

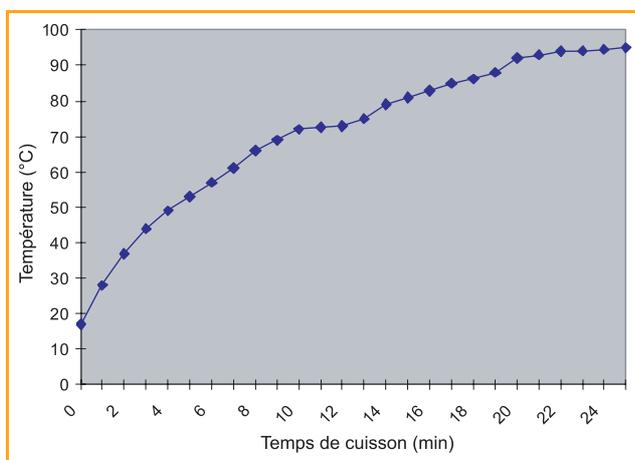


Figure 1 - Suivi de la température au cours du temps dans un soufflé au fromage cuit dans un ramequin de 10 cm de diamètre et de 10 cm de hauteur.

Le ramequin était initialement rempli jusqu'à une hauteur de 8,2 cm.

Analysons le cas du soufflé, par exemple. Pour un soufflé au fromage, on part d'un velouté, c'est-à-dire essentiellement une suspension émulsionnée de grains d'amidon gélatinisés en solution aqueuse. Stop ! La description non formelle est devenue incompréhensible. Reprenons donc le formalisme CDS introduit il y a quelques mois [5] et récemment perfectionné [6]. La recette stipule de partir de farine et de matière grasse que l'on chauffe : la farine est essentiellement faite de grains d'amidons et de protéines. Lors du traitement thermique, une foule de transformations moléculaires ont lieu, à commencer par la dégradation des protéines (la preuve : la farine traitée thermiquement n'est plus propre à faire du pain). Puis l'ajout d'un liquide (souvent du lait, c'est-à-dire une émulsion de type eau dans huile W/O) et un second traitement thermique conduit à la libération dans la solution aqueuse de molécules d'amylose, libérées par les grains d'amidon, tandis que des molécules d'eau s'infiltrèrent entre les molécules d'amylopectine (W/S). Le « roux s'empêse », disait-on naguère ; on dirait aujourd'hui que l'amidon se gélatinise, ou que des micro-gels se forment ; ils sont dispersés dans la solution aqueuse, où la matière grasse est émulsionnée, d'où la formule $(O + (W/S))/W$, pour décrire le système colloïdal qu'est le velouté. Ajoutons du fromage, du sel, du poivre... et quand la température est inférieure à 60 °C environ, ajoutons les jaunes d'œufs et le fromage.

À ce stade, observons que nous avons déjà modernisé la recette en la rationalisant : les cuisiniers de naguère se contentaient de dire qu'il fallait « ajouter les jaunes d'œufs deux par deux » [7]. Étrange prescription que nous pouvons aujourd'hui interpréter en supposant que les praticiens avaient perçu que l'ajout des jaunes tous ensemble, à une température supérieure à celle de coagulation des jaunes, « cuisait » ces derniers ; l'ajout progressif donnait du temps à la préparation pour refroidir, de sorte que si les premiers œufs ajoutés coagulaient, les derniers conservaient leurs protéines dans un état natif, susceptible de...

N'anticipons pas. Nous avons maintenant une préparation aqueuse, majoritairement, avec des protéines susceptibles de « coaguler » la masse, c'est-à-dire de former un gel chimique par l'établissement de ponts disulfures. À cette masse, la recette stipule d'ajouter une mousse de blancs d'œufs battus en neige, c'est-à-dire en réalité une préparation thermiquement isolante, apportant de l'eau et des protéines susceptibles de coaguler. Thermiquement isolante : je recommande, pour le montrer expérimentalement, l'expérience qui consiste à utiliser un blanc d'œuf que l'on bat en neige et que l'on sucre ; on dépose la mousse sur un carreau de paille, avec un thermocouple dessous, et on chauffe la mousse à l'aide d'un chalumeau ; la température indiquée par le thermocouple n'augmente que très lentement, malgré la température élevée de la flamme.

Revenons à notre système, dont la formule est maintenant $G/[(O + (W/S))/W]$. Cet « appareil » (le mot que les cuisiniers donnent à des préparations destinées à être cuites) est mis dans un ramequin beurré et fariné, puis il est enfourné, à la température de 200 °C environ.

Quelques réflexions, pendant la cuisson

À la relecture de ce qui précède, j'entends certains de mes chers collègues dire que tout cela manque de rigueur. Pour eux, j'ai produit le document suivant :

« Dans un contenant thermorésistant et de conductivité thermique supérieure à $10 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ sont d'abord placés 50 g d'un système physico-chimique complexe de type (W/O)/S ; dans ce système, W représente une solution aqueuse ionique (concentration en ions calcium II : environ 0,01 M) de divers oses (principalement du β -D-galactopyranosyl-(1→2)- α -D-glucopyranoside), avec diverses protéines en solution (notamment β -lactoglobuline : 3,2 g/L ; α -lactalbumine : 1,2 ; sérum albumine : 0,4 ; immunoglobulines : 0,8 ; protéases, peptides : 1,0) ; O représente une fraction lipidique à l'état liquide (la proportion dépend de la température) ; et S représente, sous la forme solide, le complément à 100 % de la fraction lipidique/liquide. Un premier traitement thermique (application d'une température de 100 °C jusqu'à disparition de la recondensation de la phase vapeur formée) conduit à une vaporisation partielle de la phase aqueuse et à la liquéfaction complète de la phase lipidique, tandis que certaines protéines sont dénaturées, et éventuellement, agrégées par la formation de ponts disulfure. Sont alors ajoutés 50 g d'un milieu granulaire obtenu par division des graines de *Triticum triticum* jusqu'à obtention de granules complexes formés par association dirigée, lors de la phase végétale de stockage, de deux polymères, respectivement linéaires et ramifiés, dont les monomères sont des unités D-glucosyle liées par les liaisons α -(1,4) (ou α -(1,6) pour les ramifications). Un deuxième traitement thermique (maintien d'une température de 100 °C \pm 4 °C pendant 1 min) engendre des modifications chimiques mal connues, que l'on peut caractériser par une diminution d'environ 50 % du paramètre L^* dans le système CIELAB⁽¹⁾. Puis sont ajoutés 150 mL d'une émulsion dont la phase aqueuse contient notamment 4,9 % d'oses divers, avec 3,5 % de lipides, la dispersion des globules gras étant assurée par des assemblages complexes de protéines et de paracasinate de calcium. Le système est agité mécaniquement (*Rotavax* modèle 2000, 7 t/s), tandis qu'un troisième traitement thermique est appliqué (augmentation de la température jusqu'à l'obtention d'une température de 100 °C dans l'ensemble du système). Après l'arrêt de ce traitement, lorsque la température du système est devenue inférieure à 62 °C, 120 g de vitellus de *Gallus gallus* sont ajoutés, puis 120 g d'albumen préalablement séparés, foisonnés jusqu'à stabilisation du volume de mousse G/W (diamètre des bulles de gaz inférieur à 0,1 mm). L'ensemble est malaxé jusqu'à disparition de zones de type G/W de diamètre supérieur à 1 cm. Après un éventuel transvasement du système dans un récipient dont la partie inférieure doit avoir une conductivité thermique aussi élevée que possible, un dernier traitement thermique est appliqué (180 °C, 20 min) » [5].

Chers collègues, n'est-ce pas inutilement compliqué ?

L'œuf fait moins souffler que l'eau

Le soufflé cuit : progressivement, il gonfle, « souffle ». Pourquoi ? Le *Larousse gastronomique*, repris par nombre d'ouvrages de cuisine, a longtemps expliqué que l'air des bulles du blanc battu en neige se dilatait [2]. C'est exact que l'air chauffé se dilate, mais pas au point d'expliquer le gonflement du soufflé. Si l'air est assimilé à un gaz parfait,

l'équation d'état $PV = nRT$ conduit à un bien faible gonflement. Supposons en effet que la pression reste constante et égale à la pression atmosphérique, le soufflé gonflant précisément pour équilibrer les pressions interne et externe ; supposons que la masse d'air emprisonnée ne change pas au cours de la cuisson ; supposons que la température initiale soit égale à 293 K et que la température soit égale à... combien, au fait ?

Dans les années 1980, avec mon ami Nicholas Kurti (1908-1998), nous avons mesuré la température dans nombre de soufflés : dans des ramequins étroits à bords élevés, dans des ramequins larges à bords bas, dans des ramequins en porcelaine, en acier inoxydable... mais nous avons été surpris de voir que la température restait inférieure à 70 °C environ (*figure 1*). Faisons le calcul suivant :

$$P_f V_f / P_i V_i = T_f / T_i$$

les indices i représentant l'état initial et les indices f l'état final. On obtient un volume final V_f égal à $P_i V_i T_f / T_i P_f$, qui se simplifie en $V_i T_f / T_i$. Avec les valeurs numériques indiquées précédemment, on obtient un volume final égal à 1,17 fois le volume initial.

Bien sûr, il faut discuter les hypothèses. D'abord, il est exact que si la température atteint 200 °C à la surface extérieure, elle atteint toutefois 100 °C à l'intérieur de ce qui devient une croûte, dont l'épaisseur augmente progressivement. Autrement dit, la température varie en fin de cuisson entre 100 et 70 °C, à l'intérieur. Supposons, pour obtenir une borne supérieure du gonflement prédit, que la température soit de 100 °C : le volume final ne serait que 1,27 fois le volume initial. La pression augmenterait ? On voit que, cette fois, le taux de gonflement tend à diminuer, et ce n'est donc pas en mesurant la pression dans le soufflé (*figure 2*) que l'on parviendra à expliquer les 200 à 300 % de gonflement qu'obtiennent certains cuisiniers.

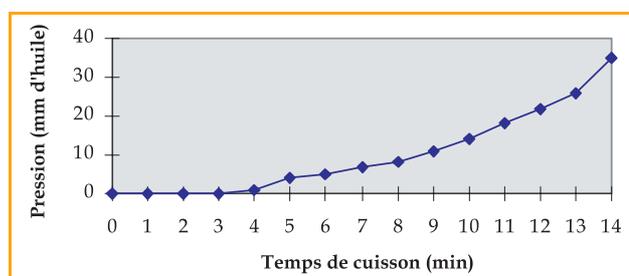


Figure 2 - Suivi de la pression dans un soufflé (en mm d'huile).

Ici, je dois faire état de mes insuffisances : quand nous avons commencé ces études, et que régnait la théorie de la dilatation des bulles d'air, ce fut une sorte de victoire sur l'Everest que de comprendre que seule l'évaporation de l'eau pouvait expliquer les gonflements. Piètre découverte ! Il suffisait, en réalité, de regarder à travers la porte du four pour voir que des bulles venaient crever en surface des soufflés. Il suffisait de peser un soufflé avant et après cuisson pour comprendre qu'une préparation de 300 g environ perdait 10 g... d'eau, nécessairement ! Pourquoi avons-nous eu tant de mal à comprendre ? Rétrospectivement, je crois que les mesures de la température au centre des soufflés, au cours du temps de cuisson, nous ont fourvoyés : nous voyions parfois la température augmenter, puis décroître... ce qui laissait imaginer des mécanismes compliqués, alors qu'en réalité, c'est la montée de couches froides jusqu'au niveau



Figure 3 - Le secret des soufflés ? À rechercher dans l'œuf !

du thermocouple qui était en cause. Bref, nous n'avons pas été bien malins.

Tiens, à l'heure où paraît le *Cours de gastronomie moléculaire n° 1* sur le thème des relations entre science et technologie [8], il n'est pas déplacé de nous interroger sur la nature du travail précédemment rapporté. Oui, la confection d'un soufflé est un travail technique, de *techne*, « faire ». L'étude (*logos*, en grec) de la réalisation des soufflés pourrait donc se nommer « technologie »... si, par ailleurs, on ne nommait pas « science » la recherche des mécanismes des phénomènes. Le gonflement des soufflés étant un phénomène, l'étude de ce phénomène est un travail scientifique, pas technologique, et il faut, en conséquence, nommer technologie la recherche des applications de la science, ce qui n'était pas le cas de nos études des soufflés.

Une foule de précisions

Revenons à de vraies questions. Certains chefs (trois étoiles Michelin) disaient que les blancs d'œufs battus en neige faisaient des soufflés mieux gonflés, et d'autres (également trois étoiles Michelin) disaient, au contraire, que les blancs d'œufs ne devaient pas être trop fermes pour que les soufflés gonflent bien [9]. Que penser ? La *figure 3* montre deux soufflés identiques, à l'exception de la fermeté des blancs : c'est le soufflé avec les blancs les plus fermes qui monte le mieux... et c'est une sorte d'évidence pour qui comprend le mécanisme du gonflement des soufflés.

D'une part, les soufflés gonflent non pas parce qu'ils contiennent de l'œuf, ni parce que l'air se dilate, mais surtout parce que l'eau de l'appareil s'évapore (on se souvient qu'une mole d'eau, soit 18 g, engendre 22,4 L de vapeur dans les conditions standard de température et de pression, donc davantage à 100 °C). On observera d'ailleurs que toutes les préparations culinaires qui soufflent le font parce que de l'eau s'évapore. D'où une première règle technologique : pour faire gonfler davantage, il vaut mieux chauffer par la base que par le sommet, afin que la vapeur engendrée par le chauffage soulève les couches supérieures de l'appareil. Notons aussi que, si toute l'eau de l'appareil était évaporée, un soufflé préparé à partir de trois œufs, 250 mL de lait, 80 g de fromage, 40 g de farine pourrait atteindre un volume de plus de 250 L !

Cette théorie permet de mieux comprendre l'influence de la fermeté des blancs d'œufs battus en neige : si les bulles

de vapeur sont dans un milieu de faible viscosité, alors elles peuvent le traverser et s'échapper par la partie supérieure du soufflé ; en revanche, si l'appareil est bien ferme, alors les bulles de vapeur, qui ne pourront pas le traverser facilement, soulèveront mieux le soufflé et assureront un meilleur gonflement.

Troisième conséquence technologique de l'étude scientifique du soufflé : si un soufflé perd environ 10 g d'eau au cours de la cuisson, on voit que les gonflements couramment obtenus ne sont pas à la hauteur des possibilités. En retenant toute la vapeur, on devrait pouvoir former environ 10 L de soufflé avec 300 g d'appareil. Comment ? En rendant la surface imperméable aux bulles de vapeur. S'impose notamment de faire croûter la surface, avant ou pendant la cuisson.

Évidemment, bien des phénomènes que nous n'avons pas considérés jusqu'ici ont lieu lors de la cuisson : de l'empesage de l'amidon à la coagulation des protéines de l'œuf, dans la matière colloïdale où sont dispersées les bulles d'air et de vapeur. Certains ont été évoqués dans de précédents articles, et d'autres méritent que l'on s'y arrête un peu plus qu'au détour d'un article consacré aux soufflés.

Au fait, tout ce que nous avons examiné est-il de la chimie ? Loi des gaz parfaits, changement d'état, viscosité... font craindre qu'un tel article trouve mieux sa place dans le *Bulletin des physiciens*... sauf que la description serait bien appauvrie, sans la perspective moléculaire qui est celle du chimiste. Vive la chimie !

Notes et références

- (1) Le système CIELAB est un modèle de représentation des couleurs. L^* y représente la clarté, et vaut de 0 à 100.
- [1] This H., Molecular gastronomy, *Angew. Chem. Int. Ed. in English*, **2002**, 41(1), p. 83.
- [2] *Larousse gastronomique*, Larousse, **2008**.
- [3] Thapon J.-L., Bougeois M., *L'œuf et les ovoproduits*, Tec et Doc, Lavoisier, **1994**.
- [4] This H., Kurti N., Soufflés, choux pastry puffs, quenelles and popovers, *The Chemical Intelligencer*, Springer Verlag, New York, **1995**, 1, p. 54.
- [5] This H., Descriptions formelles pour penser... et pour la formulation, *L'Act. Chim.*, **2008**, 322, p. 11.
- [6] This H., Molecular gastronomy, a chemical look to cooking, *Accounts of Chemical Research*, **2009**, 42(5), p. 575, publié le 05/19/2009 sur www.pubs.acs.org/acr, doi10.1021/ar8002078.
- [7] Darenne E., Duval E., *Traité de pâtisserie moderne*, 1957, Flammarion, **1974**.
- [8] This H., *Cours de gastronomie moléculaire n° 1 : Science, technologie, technique... culinaires : quelles relations ?*, Quae Belin, **2009**.
- [9] Anonyme, *La cuisine à l'usage des familles*, par la Société des cuisiniers de Paris (le livre de la profession), Eyrolles, Paris (sans date), p. 322 : « Fouettez les blancs dans un bassin en cuivre non étamé jusqu'au moment où ils deviennent fermes au point de pouvoir être pris en bloc avec le fouet. Il n'est pas de soufflé possible si les blancs ne sont pas en neige très ferme. »



Photo : L. Monier

Hervé This

est physico-chimiste INRA* et directeur scientifique de la Fondation « Science et culture alimentaire » de l'Académie des sciences.

* Équipe de gastronomie moléculaire, UMR 214, INRA/Institut des sciences et industries du vivant et de l'environnement (AgroParisTech), 16 rue Claude Bernard, 75005 Paris.
Courriel : herve.this@paris.inra.fr
<http://sites.google.com/site/travauxdehervethis>

La caractérisation des explosifs

Exemples de techniques utilisées et d'applications potentielles

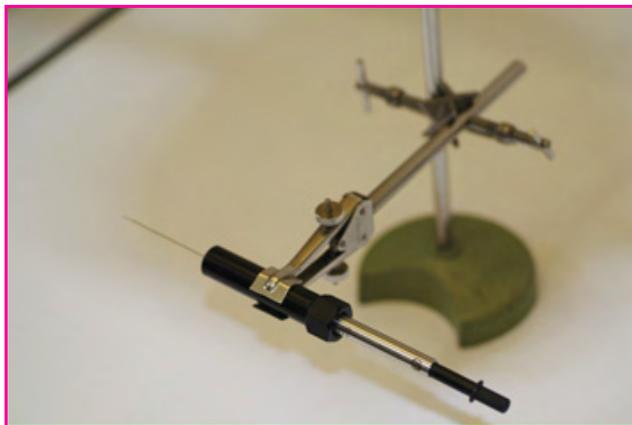
Lionel Hairault, *coordinateur du dossier*

Ce dossier spécial de *L'Actualité Chimique* est consacré à la caractérisation des explosifs. Ces matériaux se distinguent par leur aptitude à produire le phénomène de détonation, qui se traduit par une libération d'énergie intense (plusieurs mégajoules par kilogramme) en un temps très court (au maximum quelques dizaines de microsecondes). Les applications des explosifs se trouvent ainsi dans les domaines de la défense, du génie civil ou de l'automobile (airbags). La caractérisation approfondie de ces produits, qui peuvent présenter un danger s'ils sont mal gérés et manipulés, est un préalable à toute utilisation. Ce sont les résultats de cette caractérisation qui permettent notamment de garantir la qualité du produit, d'accéder à ses propriétés physico-chimiques, de définir ses conditions d'utilisation et de quantifier ses performances énergétiques.

Deux domaines d'approche sont particulièrement importants de ce point de vue : la *caractérisation physico-chimique* et la *caractérisation réactive*.

Dans le premier cas, l'objectif est de déterminer la structure moléculaire, de contrôler la pureté, ainsi que de mesurer certaines propriétés physico-chimiques du produit. Les méthodes utilisées seront illustrées dans l'article de J. Saillard *et al.* sur les techniques de caractérisation thermique des explosifs. Les mesures ainsi effectuées sont cruciales pour établir la stabilité thermique de ces matériaux, pour détecter d'éventuelles impuretés, pour garantir la compatibilité avec d'autres produits ou encore pour étudier le vieillissement de ces composés énergétiques.

La caractérisation réactive, quant à elle, a pour but de déterminer les performances énergétiques et le niveau de sûreté de l'explosif, en quantifiant sa sensibilité à différents types d'agression. Ces aspects sont développés dans



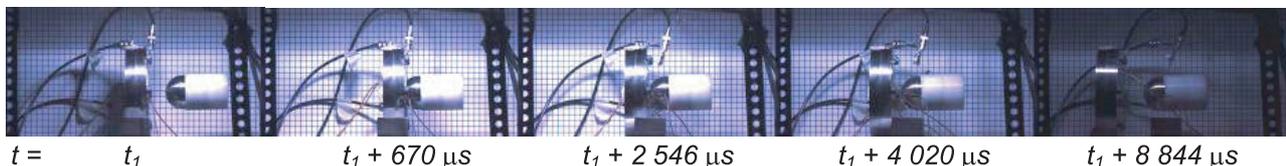
Dispositif de prélèvement/concentration sur support solide. Les fibres de microextraction sur phase solide sont utilisées pour concentrer l'analyte à caractériser, soit en milieu liquide, soit en milieu gazeux.

l'article de R. Belmas *et al.* spécifiquement consacré à la sécurité pyrotechnique.

Un autre sujet fondamental est la possibilité d'identifier l'éventuelle présence d'explosifs dans différents milieux. Les deux derniers articles illustrent ainsi la problématique de la détection d'explosifs dans les terres et les sols (dans un but de surveillance environnementale, article de C. Croteau *et al.*), et dans l'atmosphère (dans le cadre de la lutte antiterroriste, article de A. Bry *et al.*).

Ce dernier point, en particulier, nécessite de disposer de compétences et d'outils de détection performants, ainsi que d'une connaissance approfondie des différents types d'explosifs. En d'autres termes, pour détecter efficacement ces composés, il faut auparavant les avoir bien caractérisés.

Essai non réactif $V_{proj.} \approx 61 \text{ m/s}$



Essai réactif $V_{proj.} \approx 77 \text{ m/s}$



Essais d'impact à basse vitesse (« Steven test »).

Ces essais réactifs permettent de déterminer les zones de réaction d'un explosif massif sous l'effet d'un impact.

Les articles de ce dossier illustrent l'étendue des moyens et des capacités nécessaires pour couvrir ces différents domaines. Il existe cependant bien d'autres facettes de la caractérisation comme les techniques d'identification structurale (RMN, spectroscopie infrarouge) et morphologique (MEB, MET, AFM), ainsi que les méthodes de détermination du comportement mécanique. Enfin, il faut noter que la thématique des explosifs donne régulièrement lieu à des développements innovants, comme nous nous sommes attachés à le montrer ici.



Lionel Hairault
est chef du Laboratoire de physico-chimie, CEA Le Ripault*.

* CEA Le Ripault, BP 16, 37260 Monts.
Courriel : lionel.hairault@cea.fr



Calorimètre différentiel à balayage utilisé pour la caractérisation thermique des explosifs. Il permet entre autres de déterminer la température de décomposition de l'explosif à partir de quelques milligrammes de matière.

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

ADHÉREZ à l'UdPPC

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

ENVOYEZ DES ARTICLES
lebup.secretaire@udppc.asso.fr

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

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

Pour nous contacter
<http://www.udppc.asso.fr/>
secretariat.national@udppc.asso.fr

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

Union des professeurs de physique et de chimie
57^e Congrès des Professeurs de Physique et de Chimie
du 24 au 27 octobre 2009
Toulouse

Caractérisation des matériaux explosifs par analyse thermique

Jérôme Saillard, Élodie Jacques, Joffrey Urvois, Charlotte Barré, Éric Lalière, Bernard Monserrat et Lionel Hairault

- Résumé** La caractérisation par analyse thermique fait l'objet de nombreux travaux de recherche et développement, notamment lors de l'étude des matériaux explosifs. En effet, elle permet de déterminer les propriétés d'un tel matériau et de mettre ainsi en place les mesures de sécurité nécessaires lors de sa fabrication, de son transport et de son utilisation. La caractérisation par analyse thermique consiste à étudier la variation d'une propriété physico-chimique en fonction de la température. Seront ainsi présentées dans cet article l'analyse thermogravimétrique (ATG) qui suit les variations de la masse d'un échantillon, et l'analyse enthalpique différentielle (DSC) qui permet de suivre les échanges de chaleur entre un échantillon et une référence. Il est possible d'optimiser ces techniques, en couplant par exemple la DSC à un microscope comme cela a été réalisé au CEA Le Ripault.
- Mots-clés** **Analyse thermique, analyse enthalpique différentielle, microscopie, analyse thermogravimétrique, explosifs.**
- Abstract** **Characterization of explosive materials by thermal analysis**
Working on explosive materials, the LPC laboratory of the CEA Le Ripault develops new techniques in the domain of thermal analysis to determine more efficiently physico-chemical characteristics and to give more information about the behaviour of the sample with the temperature. This paper presents two of those techniques very used: the thermogravimetric analysis (TGA) and the differential scanning calorimetry (DSC). In order to optimise this last technique, a coupling of DSC with microscopy was performed at CEA Le Ripault.
- Keywords** **Thermal analysis, differential scanning calorimetry, microscopy, thermogravimetric analysis, explosive materials.**

L'analyse thermique

Définition

Dès qu'un matériau doit être étudié, l'un des tests les plus simples à réaliser est de le chauffer. En effet, chaque matériau, quel que soit sa nature, son état ou sa forme, subit des réactions physico-chimiques au cours d'un processus de sollicitation en température. Observer son comportement en fonction de la température et réaliser des mesures quantitatives lors de ces évolutions apportent donc de très nombreuses informations permettant d'identifier et de caractériser le matériau [1]. Ainsi, on définit l'analyse thermique comme un ensemble de techniques qui consiste à mesurer l'évolution d'une grandeur physique ou chimique d'un échantillon soumis à un programme de température contrôlée (tableau I). Les grandeurs physico-chimiques mesurées peuvent être la masse, le dégagement ou l'absorption de chaleur, la longueur ou le volume, ou bien encore une propriété optique, mécanique, électrique, structurale, etc. On parle alors d'événements thermiques lorsque l'échantillon, qui est soumis à un programme de température, subit une modification substantielle de la valeur d'un paramètre mesurable, dans un intervalle de temps bref à l'échelle de l'expérience.

L'analyse thermique associée à l'étude des matériaux énergétiques

Les travaux de recherche et développement réalisés sur les matériaux énergétiques ont pour objectif d'améliorer les performances de ces matériaux tout en garantissant un très haut niveau de sécurité au cours de leur fabrication, de leur transport et de leur utilisation. L'analyse thermique [2] s'inscrit donc obligatoirement dans le processus d'étude des explosifs. En effet, de la modélisation d'une nouvelle molécule énergétique à la production en masse d'un explosif, des tests en analyse thermique sont effectués sur ces matériaux afin de déterminer :

- la température de décomposition, notamment pour des besoins de sécurité de mise en œuvre (figure 1a) ;

Tableau I - Exemples de techniques d'analyse thermique.

Technique	Abréviation courante	Propriété mesurée
Analyse thermogravimétrique	TGA	Variation de masse
Analyse thermique différentielle	DTA	Différence de température
Analyse calorimétrique différentielle	DSC	Différence de flux thermique
Analyse thermomécanique	TMA	Dimensions ou propriétés mécaniques
Analyse mécanique dynamique	DMA	Propriétés mécaniques
Analyse thermoélectrique	DEA ou TEA	Propriétés électriques
Analyse de gaz de décomposition	EGA	Identification des espèces gazeuses

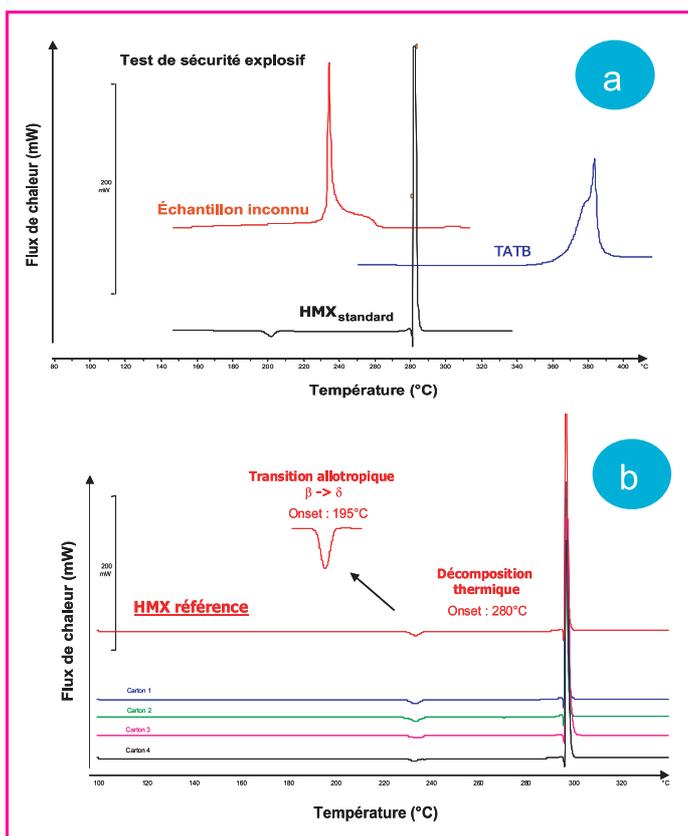


Figure 1 - Diverses applications de l'analyse thermique pour l'étude des explosifs.

a) Essai de sécurité de différents explosifs ; b) recette HMX réalisée par analyse DSC.

- l'identification d'un explosif comme l'HMX (ou octogène, voir p. 13 la description de cet explosif) et son contrôle qualité associé (figure 1b) ;
- leur comportement à plus ou moins long terme.

Dans la suite de cet article, différentes méthodes de caractérisation thermique seront détaillées et le développement d'une nouvelle technique, la microscopie DSC, mené au CEA Le Ripault, sera présenté.

L'analyse enthalpique différentielle

L'analyse enthalpique différentielle [3] (« differential scanning calorimetry » ou DSC en anglais) est une méthode de caractérisation des matériaux basée sur l'étude des échanges de chaleur entre un échantillon et une référence, lorsqu'il est soumis à une rampe, c'est-à-dire un gradient, de température. Cette technique permet de déterminer des valeurs caractéristiques de chaque matériau comme la transition vitreuse, la température de fusion ou encore les enthalpies de réaction.

Les usages industriels de la DSC sont nombreux : analyse, dosage, étude des transitions et des diagrammes de phases, teneur en eau, stabilité thermique, état de pureté, réactivité ou encore calcul des constantes thermochimiques. Elle est indispensable dans le cadre du développement de matériaux et de compositions énergétiques car elle permet de valider la qualité des explosifs produits et apporte la garantie de leur fiabilité en termes de température de mise en œuvre.

Principe

Il existe deux types de DSC, différant de par leur appareillage, mais le principe de mesure reste sensiblement le même (figure 2). Pour la DSC à compensation de puissance, l'échantillon et la référence sont placés dans deux fours différents, mais dans la même enceinte calorifique. Dans le cas d'une DSC à flux de chaleur, l'échantillon et la référence sont placés dans le même four. Une sonde de platine permet de contrôler et d'enregistrer l'évolution de la température de l'appareil. Cette technique mesure les différences de flux de chaleur entre l'échantillon et la référence pendant un cycle de température.

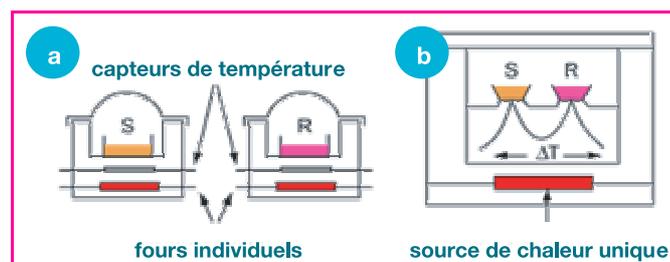


Figure 2 - DSC à compensation de puissance (a) et à flux de chaleur (b).

Les analyses sont réalisées dans un four soumis au balayage d'un gaz (par exemple l'azote) : ce sont donc des expériences réalisées sous atmosphère contrôlée (figure 3). Lorsque l'on chauffe ou que l'on refroidit l'échantillon, toute transformation de ce dernier s'accompagne d'une variation du flux thermique : la DSC permet de déterminer la température de cette transformation et de quantifier la chaleur échangée.

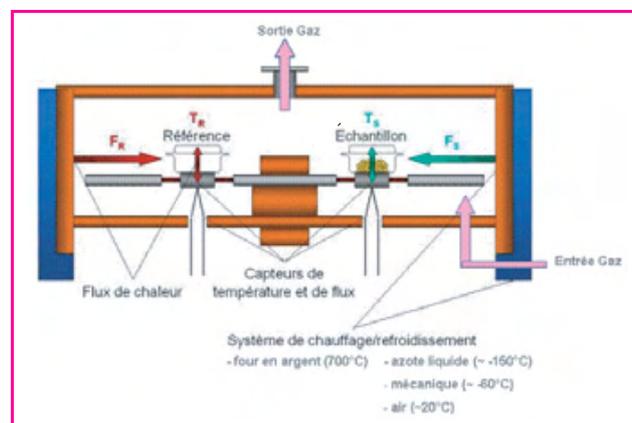


Figure 3 - Appareillage d'une DSC à flux de chaleur.

Le résultat s'exprime sous forme d'un thermogramme avec la température de l'échantillon en abscisse et le flux de chaleur en ordonnée (par convention, les pics exothermiques sont vers le haut). Lors d'une transition, l'échantillon va absorber (pic endothermique) ou dégager (pic exothermique) de l'énergie. La figure 4 présente un exemple de thermogramme obtenu à l'issue d'une expérience de DSC. On observe sur cette courbe [1] :

- une ligne de base qui traduit l'absence de réaction,
- un pic exothermique ($\Delta H > 0$) correspondant par exemple à une décomposition ou à une cristallisation,
- un pic endothermique ($\Delta H < 0$) correspondant par exemple à une fusion ou à une vaporisation.

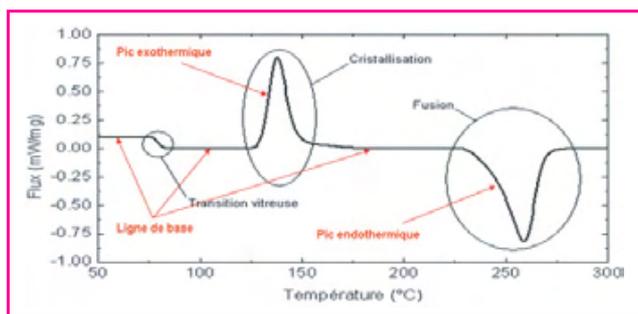


Figure 4 - Exemple de thermogramme obtenu à l'issue d'une expérience de DSC.

L'analyse calorimétrique différentielle ne permet pas d'effectuer une mesure absolue. Il est donc nécessaire de réaliser une calibration régulière de l'appareil afin de mener des mesures avec la meilleure précision possible. La technique DSC requiert deux calibrations différentes : l'une en température et l'autre en énergie.

Intérêts de la DSC

L'analyse par DSC permet avant tout de caractériser rapidement un matériau inconnu ou un matériau dont on cherche à vérifier les caractéristiques physico-chimiques. La lecture immédiate d'un thermogramme indique les températures des pics caractéristiques et l'intégration de ces pics fournit des informations sur les énergies mises en jeu. L'allure du pic permet de savoir s'il s'agit d'un phénomène endo- ou exothermique, mais l'attribution de ces pics à une transition de phase spécifique (fusion, évaporation...) est plus délicate. L'étude par DSC à diverses rampes de température permet d'étudier la cinétique de réaction de l'échantillon.

Cette technique permet de vérifier ainsi la stabilité des explosifs synthétisés, la présence de solvant, de sous-produits ou d'impuretés, la compatibilité des explosifs avec d'autres matériaux tels que leur liant ou leur contenant.

Avantages et inconvénients

Les avantages de la DSC sont nombreux mais elle présente néanmoins des inconvénients dont le plus important reste l'interprétation parfois délicate de certains thermogrammes. Avantages et inconvénients sont résumés dans le tableau II.

Exemples d'analyse DSC

Le choix de ces exemples n'est pas anodin ; il s'agit de caractériser l'octogène et le TATB qui sont assez représentatifs des différents types d'explosifs existants [4].

Les thermogrammes sont représentés pour chacun de ces explosifs, traduisant leur différence de comportement.

L'octogène

L'HMX (« high melting point explosive »), aussi appelé cyclotétraméthylène-tétranitramine ou octogène, est un solide blanc de formule brute $C_4H_8N_8O_8$ (figure 5). De ses quatre formes cristallines (α , β , γ , δ), seule la forme β est utilisée car elle est stable au plan thermodynamique. Actuellement, il est principalement utilisé comme explosif militaire dans les missiles ou les bombes, ainsi que dans les propulseurs solides pour fusées.

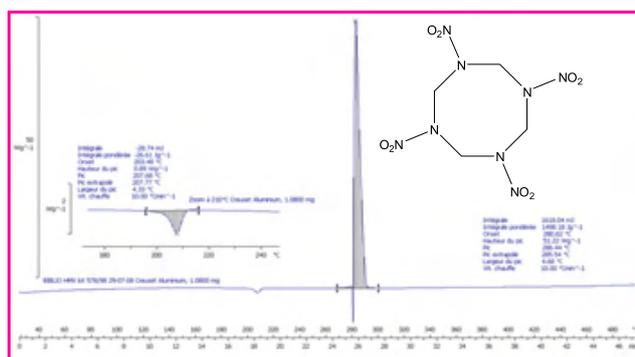


Figure 5 - Thermogramme DSC de l'octogène.

Sur la figure 5, le thermogramme de l'HMX indique un pic de transition allotropique $\beta \rightarrow \delta$ (onset : 203 °C) et un pic de fusion (pic : 280 °C) précédant la décomposition instantanée du matériau (pic : 286 °C).

Le TATB

Le TATB (triaminotrinitrobenzène) est un explosif ayant une structure aromatique. Il s'agit d'un solide jaune de formule brute $C_6(NO_2)_3(NH_2)_3$ (figure 6). Parce qu'il est difficile de l'amorcer par accident, même sous un

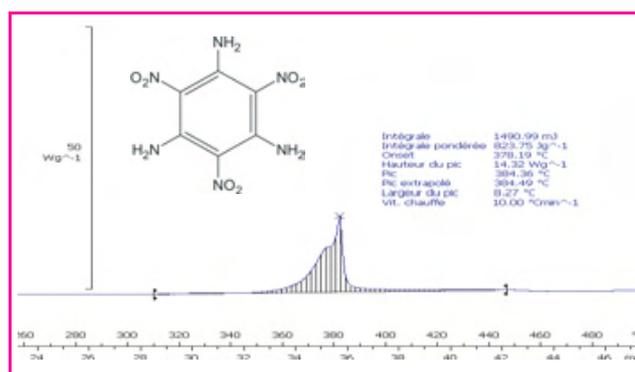


Figure 6 - Thermogramme DSC du TATB.

Tableau II - Avantages et inconvénients de la DSC.	
Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> - étude de tous les types de matériaux et de tous les états de la matière, - très faible masse d'échantillon nécessaire (0,1 à 50 mg), - grande plage de température (- 150 à + 700 °C), - étude de nombreuses caractéristiques physico-chimiques (température de transition vitreuse, capacité calorifique, enthalpie de formation et de décomposition, température de Curie...), - analyse relativement rapide. 	<ul style="list-style-type: none"> - analyse destructive : l'échantillon n'est pas récupéré, - ne permet pas d'effectuer une mesure absolue. Il est donc nécessaire de réaliser une calibration régulière en température et une calibration en énergie, - l'interprétation des thermogrammes peut être délicate.

environnement hostile, cet explosif est très utilisé pour des applications demandant une sécurité importante.

Sur la *figure 6*, le thermogramme du TATB ne permet d'observer qu'un pic de décomposition (pic : 384 °C). Ce pic présente un épaulement qui est représentatif de la granulométrie du TATB.

Couplage de techniques : la microscopie-DSC

La compréhension d'un explosif est complexe car de nombreux facteurs entrent en considération pour sa caractérisation. Il est donc nécessaire de développer des techniques apportant de nouvelles informations : le développement de la microscopie-DSC (ou μ DSC) [5] répond à cette exigence, notamment pour l'étude de la décomposition d'un explosif.

Cet appareil, développé initialement par Mettler Toledo, est totalement novateur et permet de mesurer le thermogramme du matériau étudié et de visualiser son évolution morphologique au cours du programme de température.

Principe

Le couplage d'une DSC et d'un microscope équipé d'une caméra CCD permet d'observer visuellement l'échantillon soumis à un programme de température. Cette information visuelle peut être utile pour préciser l'interprétation des phénomènes observables sur le thermogramme. La μ DSC permet également l'étude de phénomènes inobservables sur un thermogramme tels qu'un changement de couleur.

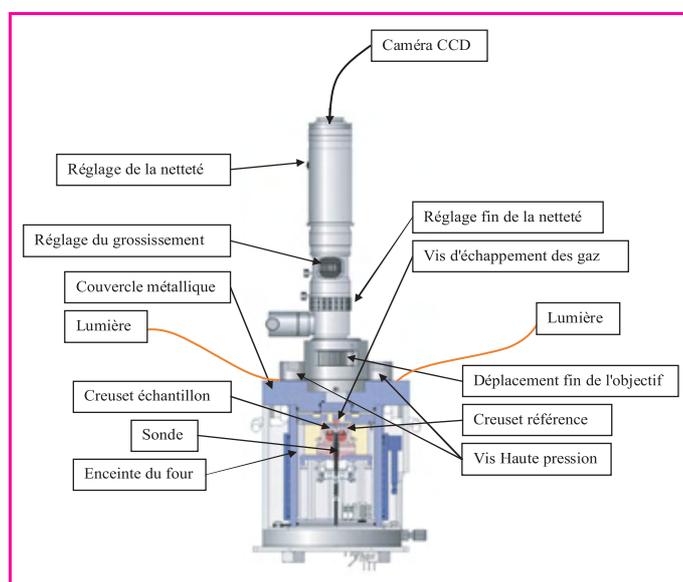


Figure 7 - Schéma de la μ DSC Mettler Toledo.

Ce dispositif microscopique se compose d'une partie comportant l'optique nécessaire au grossissement (objectif et lentilles) et de la caméra CCD qui permet l'enregistrement de la vidéo grâce à la capture successive d'images.

Dans le cas où plusieurs phénomènes se produisent simultanément avec des pics qui se superposent sur le thermogramme, la microscopie peut permettre l'attribution de ces pics avec la visualisation des phénomènes. Par DSC classique, on ne verrait qu'un amas de pics ne permettant pas d'interprétation précise.

Enfin, la microscopie permet l'étude de phénomènes ne générant qu'une très faible énergie (par exemple, une

transition allotropique comme nous le verrons avec l'octogène), mais ce ne sont pas les seules applications de cette technique.

Apports de cette nouvelle technique

Le premier apport de la μ DSC est la visualisation de l'échantillon durant l'expérience. Elle peut permettre de lever une éventuelle ambiguïté dans l'interprétation des pics du thermogramme et également de confirmer une analyse. Ainsi, des pics caractéristiques tels que la fusion, la cristallisation ou encore la décomposition vont pouvoir être observés. Dans le cas des polymères, il peut être également intéressant de visualiser la transition vitreuse.

Bien souvent, il est nécessaire de coupler différentes techniques pour parvenir à une interprétation fiable des données. On peut citer les techniques spectroscopiques (infrarouge, masse), la RMN ou encore la chromatographie qui viennent compléter l'analyse thermique. En dehors des caractéristiques déterminées par DSC classique, de nombreuses grandeurs physico-chimiques ne peuvent être déterminées par cette technique seule. Le couplage avec la microscopie est intéressant dans le sens où il apporte des informations nouvelles par rapport aux techniques citées plus haut.

Par DSC classique, il est possible de déterminer les températures de fusion et surtout de décomposition d'un explosif. Cette dernière donnée permet de connaître le domaine de stabilité d'un explosif. La μ DSC peut permettre de visualiser des phénomènes tout aussi importants tels que la nucléation ou la germination, la morphologie, les gonflements ou rétractations de l'échantillon, les altérations de surface, les fissurations ou les transformations allotropiques « solide-solide ». Il va également être possible de déterminer le taux d'expansion ou encore la cinétique de croissance du matériau (ceci avec une calibration préalable). Pour l'étude des explosifs, un autre aspect important est la visualisation des échappements gazeux issus de la décomposition.

En généralisant cette technique à tous types de matériaux, notamment pour des matériaux utilisés en optique, il peut être intéressant d'observer les changements d'intensité lumineuse, les changements de couleurs et de textures, ou encore la transparence.

Les résultats obtenus pour un programme de température entre 25 et 500 °C avec une rampe de 10 °C/min avec la microscopie DSC sont présentés ci-après pour deux explosifs, l'octogène et le TATB.

L'octogène

L'analyse par μ DSC (*figure 8a*) confirme l'étude par DSC classique. À 200 °C, on observe un changement de texture et un gonflement des grains : c'est la transition allotropique. Vers 250 °C, on observe que quelques grains isolés de HMX β fondent. Globalement, la matière « s'agite ». À 280 °C, sur un intervalle d'1 °C, les grains fondent puis disparaissent brusquement et totalement (il ne reste aucun résidu) : la décomposition a eu lieu. Ceci est cohérent avec l'allure du thermogramme par DSC classique : un pic très étroit avec une tangente quasi verticale.

Le TATB

Le TATB ne présente pas de phénomène de fusion. La décomposition se fait donc à l'état solide. Il passe d'un jaune intense à un rouge brique et devient totalement noir au

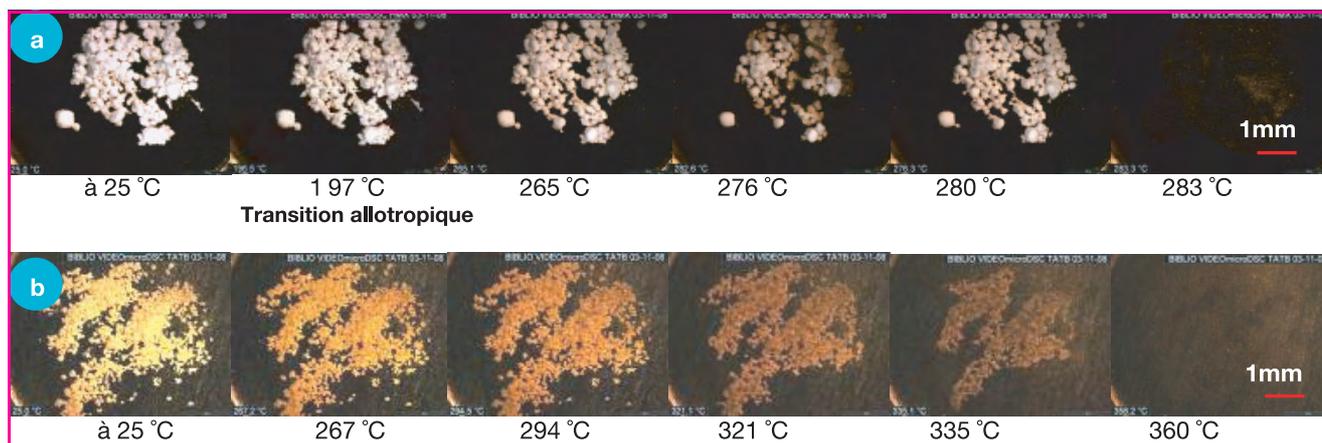


Figure 8 - Instants caractéristiques de la caractérisation thermique par μ DSC (a) de l'HMX ; (b) du TATB.

moment de sa décomposition (figure 8b). Par ailleurs, on s'aperçoit que cet explosif se décompose sur une grande plage de température : dès 250 °C, quelques grains de matière disparaissent brusquement et ceci jusqu'à plus de 400 °C. Cette observation n'avait pas été visible par DSC classique malgré un pic de décomposition relativement large (de 340 à 420 °C). Au cours de la décomposition, on observe une disparition assez importante de matière ; il reste néanmoins une grande quantité de résidus à la fin de celle-ci.

L'apport de l'analyse par μ DSC permet ainsi une amélioration importante de la compréhension et de la visualisation des événements thermiques des différents explosifs.

L'analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) permet la caractérisation de matériaux par la mesure directe de leur variation de masse en fonction du temps ou de la température [6]. Elle fait donc appel à quatre facteurs : l'échantillon, la masse, le temps/la température et l'environnement.

L'ATG est souvent employée pour déterminer les caractéristiques de matériaux, ainsi que pour estimer la cinétique de réaction ou l'adsorption des gaz sur les solides. Cette technique de mesure globale est généralement couplée avec d'autres techniques d'analyse effectuées simultanément, les plus courantes étant la DSC et la spectrométrie de masse (voir encadré).

Appareillage

Un appareil ATG se compose d'une enceinte étanche permettant de contrôler l'atmosphère de l'échantillon, d'un four permettant de gérer la température, d'un module de pesée, de thermocouples pour mesurer la température du four et de l'échantillon, et d'un ordinateur pour contrôler l'ensemble et enregistrer les données. L'appareil dispose également d'un dispositif de refroidissement. Le système de chauffage de l'échantillon intègre généralement aussi l'aspect confinement de l'atmosphère contrôlée. L'ensemble s'adapte à la balance et l'on trouve donc différentes dispositions (vertical suspendu, vertical soutenu et horizontal).

La balance fonctionne sur un mécanisme de « balance nulle ». On fixe une plaque métallique sur le fléau et l'on place deux capteurs photoélectriques d'un côté. De l'autre côté, on place une source lumineuse : les capteurs enregistrent l'intensité lumineuse qu'ils convertissent en tension électrique. Une perte (ou un gain) de masse fait bouger le fléau et la plaque métallique vient se placer devant l'un des capteurs, engendrant une variation de l'intensité lumineuse reçue. Les capteurs retransmettent la variation de la tension électrique au régulateur qui replace le fléau à sa position initiale. Cette tension est donc directement proportionnelle à la variation de masse.

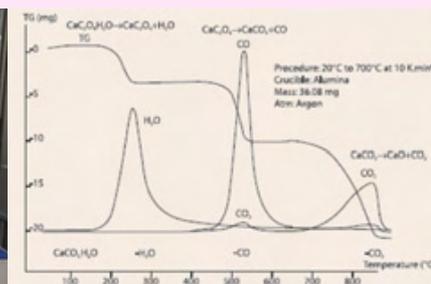
Classiquement, le résultat s'exprime sous la forme d'un thermogramme présentant l'évolution de la masse en

Couplage ATG/spectrométrie de masse : application à l'oxalate de calcium [7]

Alors que la thermogravimétrie donne une information sur la perte de masse, le couplage à la spectrométrie permet de déterminer la nature des gaz dégagés lors de ce départ de matière. Ainsi, l'ATG fournit une information précise mais globale et la spectrométrie de masse la complète en permettant de remonter aux masses molaires.

Afin de montrer l'intérêt d'un tel couplage, prenons l'exemple de l'oxalate de calcium. De formule $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ lors d'une analyse en température, il donne lieu à un dégagement d'eau vers 200 °C ($M_{\text{eau}} = 18 \text{ g/mol}$) puis à un dégagement de monoxyde de carbone vers 500 °C ($M_{\text{monoxyde}} = 28 \text{ g/mol}$) et finalement à un dégagement de dioxyde de carbone vers 700 °C ($M_{\text{dioxyde}} = 44 \text{ g/mol}$).

Le spectre obtenu est présenté conjointement au thermogramme obtenu par ATG (voir figure). On visualise bien que la détection des gaz se fait conjointement aux pertes de masse successives.



Dispositif ATG/spectromètre de masse et thermogramme de la décomposition thermique de l'oxalate de calcium.

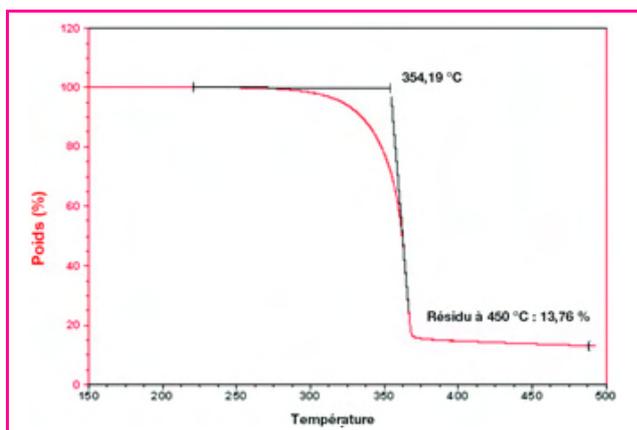


Figure 9 - Thermogramme par analyse thermogravimétrique du TATB.

ordonnée (en grammes ou en %) et le temps en abscisse. Cependant, la variation de température étant linéaire par rapport au temps, c'est la température qui est le plus souvent en abscisse.

Applications

La principale application de l'ATG réside dans la détermination de la dégradation et de la stabilité thermique des matériaux (explosifs, polymères, protéines...). L'objectif est de connaître le comportement de l'échantillon étudié en fonction de la température et de l'atmosphère. La programmation en température est constituée de rampes et de paliers de température. On utilise aussi différentes atmosphères par commutation de gaz afin de provoquer diverses réactions de décomposition générant des produits volatils. L'exploitation de la cinétique de la perte de masse permet aussi d'établir le vieillissement et la durée de vie des matériaux.

Ainsi, à travers l'étude du TATB par μ DSC, nous avons noté la présence de résidus à l'issue de sa décomposition. Leur présence est quantifiable par analyse thermogravimétrique. Le résultat obtenu pour un programme de température entre 150 et 500 °C avec une rampe de 5 °C/min permet d'observer une variation de la masse vers 354 °C qui correspond au maximum de processus de décomposition du matériau. La présence de résidus à l'issue de l'expérience est confirmée puisqu'il reste environ 14 % en masse au-delà de 450 °C (figure 9).

L'ATG permet aussi l'étude de réactions chimiques complexes comme les processus d'oxydation, de corrosion ou d'absorption. Les atmosphères employées au cours de ces essais créent ainsi le plus souvent des composés non volatils qui se traduisent par un gain de masse. Ces réactions impliquent de maximiser la surface d'échange entre l'échantillon et l'atmosphère.

Conclusion

La caractérisation thermique est une étape clé dans le processus de développement et de mise en œuvre des matériaux énergétiques. Les techniques de DSC et d'ATG sont particulièrement employées. Cet article montre également qu'il est possible d'optimiser ces méthodes afin d'augmenter la qualité des informations qu'elles peuvent apporter et d'améliorer ainsi la compréhension de certains phénomènes thermiques. La microscopie-DSC est à ce titre un très bon exemple de ces développements.

Références

- [1] Speyer R.F., *Thermal Analysis of Material*, Marcel Dekker, Inc., New York, **1994**.
- [2] Hatakeyama T., Zhenhai L., *Handbook of thermal Analysis*, John Wiley & Sons, New York, **1998**, 11, p. 337-377.
- [3] Höhne G.W.H., Hemminger W.F., Flammersheim H.-J., *Differential Scanning Calorimetry*, 2nd ed., Springer-Verlag, Berlin, **2003**.
- [4] Meyer R., Köhler J., Homburg A., *Explosives*, 6th ed., Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2007**.
- [5] Vitez I.M., Newman A.W., Davidovich M., Kiesnowski C., The evolution of hot-stage microscopy to aid solid-state characterizations of pharmaceutical solids, *Thermochemica Acta*, **1998**, 324, p. 187.
- [6] Gallagher P.K., *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 1, M.E. Brown, P.K. Gallagher (eds), Elsevier, Amsterdam, **1998**, 4, p. 225-277.
- [7] Daudon J.-L., *Thermogravimétrie*, Technique de l'Ingénieur, **1998**, p. 1260.



J. Saillard



E. Jacques



J. Urvois



C. Barré

Jérôme Saillard est ingénieur chercheur, **Élodie Jacques**, **Joffrey Urvois** et **Charlotte Barré**, stagiaires ingénieurs, **Éric Lalière** et **Bernard Monserrat**, techniciens, et **Lionel Hairault** (auteur correspondant), chef du Laboratoire Physico-Chimie, CEA Le Ripault*.



E. Lalière

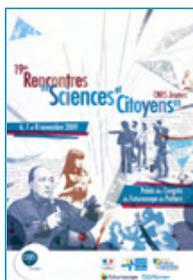


B. Monserrat

* CEA Le Ripault, BP 16, 37260 Monts.
Courriels :
lionel.hairault@cea.fr,
jerome.saillard@cea.fr



L. Hairault



Venez participer aux 10^e Rencontres CNRS Jeunes « Sciences et Citoyens »

au Palais des Congrès du Futuroscope de Poitiers, du 6 au 8 novembre prochain

Vous avez envie de débattre et d'échanger en toute liberté pour construire ensemble la société de demain ? Comme chaque année, 450 jeunes et 100 chercheurs sont attendus aux rencontres « Sciences et Citoyens ». Chacun apporte ici sa richesse : un savoir, une curiosité, une expérience...

Le Comité scientifique pluridisciplinaire – sous la présidence du chimiste Philippe Garrigues et la présidence d'honneur du sociologue Edgar Morin – a retenu dix thèmes pour l'édition 2009, dont « La crise économique, une chance pour l'environnement ? », « La science en partage ? », « Explorer le passé de la planète pour comprendre son futur », « Énergies : le pétrole, le nucléaire et les autres », « Sexe, amour et sciences »...

- Inscription dans la limite des places disponibles : www.cnrs.fr/sciencesetcitoyens

La sécurité pyrotechnique des explosifs

Caractérisation réactive

Robert Belmas et Franck Delmaire-Sizes

Résumé	L'analyse de la sécurité pyrotechnique est un élément essentiel du cycle de vie d'un explosif. Elle intervient dès la synthèse des premiers milligrammes de matière, puis lors de toutes les phases de fabrication, manutention, transport, stockage, expérimentation et intégration dans des structures pyrotechniques. L'objet des études de sécurité, systématiquement effectuées, est ainsi de garantir la sécurité des personnes et des installations, et celle de ces structures particulières.
Mots-clés	Explosif, sécurité pyrotechnique, caractérisation.
Abstract	The pyrotechnic safety of explosive: reactive characterization The pyrotechnic safety analysis represents an important part of an explosive life cycle. It starts with the synthesis of the first milligrams of material, then continues during all the phases of manufacturing, handling, storage, shipping, testing and integration into pyrotechnic devices. The purpose of the different safety studies carried out is to guarantee the safety of the workers, of the facilities and of these particular devices.
Keywords	Explosive, pyrotechnic safety, characterization.

La sécurité pyrotechnique est une préoccupation majeure au CEA. En effet, de par leur capacité à dégager brutalement une importante quantité d'énergie (plusieurs mégajoules par kilogramme de produit), sous l'effet de sollicitations appropriées, les explosifs constituent des matériaux dangereux qu'il convient de caractériser, gérer et manipuler selon des règles bien précises. C'est l'application rigoureuse de ces règles qui garantit la sécurité. Toutefois, la sécurité des explosifs est un problème complexe et son approche nécessite beaucoup de soin. L'expérience acquise depuis de nombreuses années montre en effet que l'initiation d'une réaction dépend beaucoup de l'environnement dans lequel se trouve l'explosif. Les analyses de la sécurité pyrotechnique ont pour but de gérer les situations potentiellement dangereuses liées aux explosifs et aux structures qui en contiennent, et notamment de répondre aux trois questions suivantes, lorsqu'une agression peut affecter de tels objets :

- Y a-t-il un risque de réaction ?
- Si oui, quelles seraient la nature et l'amplitude de ce phénomène ?
- Enfin, quelles seraient les mesures à mettre en œuvre pour éviter cet événement dangereux ou inhiber ses effets ?

Dans ce contexte, l'intérêt d'une démarche prédictive fondée notamment sur la modélisation et la simulation numérique est évident. Par ailleurs, dans les approches expérimentales, trois types d'essais sont pratiqués :

- les *essais dits standards*, qui permettent de comparer la sensibilité des explosifs mais ne donnent que très peu d'informations sur les phénomènes réactifs développés par ces matériaux ;
- les *essais analytiques*, fortement instrumentés, dont l'objectif à l'inverse est de comprendre et de quantifier les mécanismes réactifs dans un but de modélisation ;

- les *essais représentatifs*, réalisés sur des structures explosives complètes ou des éléments de ces dernières pour simuler des scénarios accidentels.

Les agressions à prendre en compte sont très nombreuses. Il peut s'agir :

- de chauffages rapides tels que résultant de l'exposition d'un objet pyrotechnique à un incendie ;
- d'élévations lentes de température, dans le cas où un objet explosif se trouve dans un local ou un moyen de transport progressivement chauffé à distance par un incendie ;
- d'ondes de choc produites par des impacts à grandes vitesses ou par la réaction d'autres explosifs à proximité immédiate ;
- de chutes, d'écrasements, d'impacts à basses vitesses... qui engendrent des champs de contraintes et de déformations importants et un endommagement élevé du matériau énergétique ;
- d'incompatibilités chimiques entre l'explosif et un matériau placé à son contact, pouvant conduire à des échauffements et à une évolution du produit ;
- de sollicitations électriques par des décharges électrostatiques, les courants du secteur, la foudre ;
- d'agressions combinées, potentiellement très nombreuses, qui associent deux sollicitations précédentes (ou plus) selon différentes séquences.

Les résultats de ces multiples sollicitations peuvent être :

- des *combustions* qui se propagent à faible vitesse par conduction thermique (typiquement de quelques millimètres par minute à quelques centimètres par seconde, à la pression ambiante) ;

- des *déflagrations*, dont la vitesse de propagation peut atteindre quelques centaines de mètres par seconde, qui peuvent conduire à des surpressions dangereuses et à la

propulsion d'éclats lourds à des vitesses modérées (quelques dizaines de mètres par seconde) ;

- des *détonations* qui se propagent à plusieurs kilomètres par seconde sous l'effet d'ondes de choc, créant de fortes surpressions dans l'environnement et pouvant propulser des mitrailles d'éclats de métal à des vitesses proches de 2 000 m/s.

La distinction entre ces trois régimes, fondée sur les effets produits par ces réactions, est très courante en sécurité pyrotechnique.

Des possibilités de transition existent entre ces différents modes de décomposition. Ainsi une combustion peut évoluer en déflagration qui, elle-même, peut conduire à une détonation (phénomène de transition déflagration-détonation ou TDD). Enfin, différents mécanismes peuvent produire une détonation : la transition choc-détonation (TCD), qui exige une onde de choc d'intensité et de durée suffisantes, et la TDD, qui peut se manifester sous certaines conditions dans le cas d'agressions thermiques ou mécaniques.

Les résultats finals des agressions (combustions, transitions vers la détonation...) dépendent : de la sensibilité de l'explosif, de son confinement et de la nature et la violence de l'agression.

Ce dernier point, en particulier, implique qu'il est nécessaire d'évaluer séparément les risques induits par les différents types de sollicitations possibles.

Agressions thermiques

Trois phénomènes doivent être étudiés [1] : l'allumage thermique, la propagation de la combustion et la possibilité de transition vers la détonation.

Allumage thermique

C'est le phénomène qui se produit lors de la décomposition d'un explosif, lorsqu'une combustion autonome débute dans le milieu. Il est étudié à l'aide d'essais qui, tels l'ODTX (« one dimensional time to explosion », développé aux États-Unis) et la presse aux limites (mise au point au CEA Le Ripault, voir *figure 1*), consistent à chauffer en milieu confiné des échantillons d'explosif sur leur périphérie. Pour différentes températures ainsi appliquées à

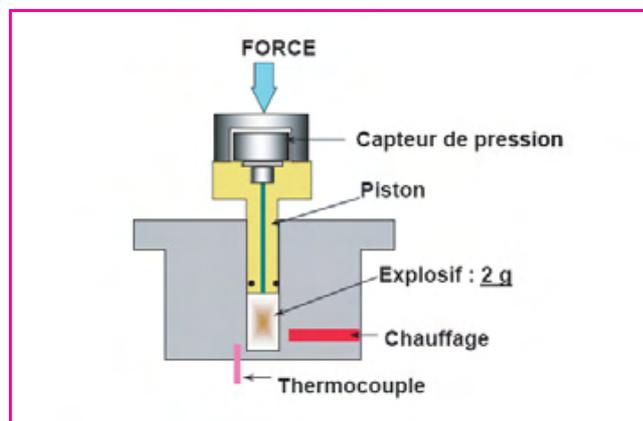


Figure 1 - Presse aux limites mise au point au CEA Le Ripault.

Un échantillon de 2 g d'explosif est introduit dans le trou borgne central, qui est ensuite fermé par le piston sur lequel on exerce la pression voulue. On élève ensuite la température de l'ensemble de façon à appliquer, selon l'essai, un plateau ou une rampe de température à la périphérie de l'échantillon. De nombreux diagnostics peuvent être implantés sur ce montage.

ces échantillons, on relève l'instant de réaction que l'on assimile, en première approximation, à l'instant d'allumage.

Le tracé du temps d'allumage en fonction de la température conduit à la courbe d'allumage qui permet de déterminer les paramètres des cinétiques multi-étagées destinées à décrire ce phénomène (*figure 2*). Implantées dans un code de calculs thermiques, ces cinétiques permettent de prédire l'instant et le lieu de l'allumage dans une structure pyrotechnique quelconque soumise à une agression thermique donnée.

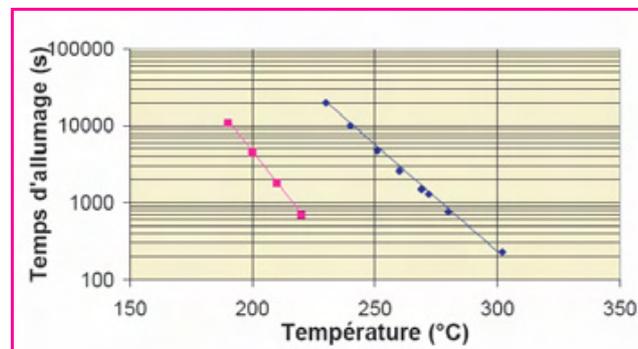


Figure 2 - Courbes d'allumage pour deux explosifs à base d'octogène (1,3,5,7-tétrinitro-1,3,5,7-tétraza-cyclooctane) (en rose) et de TATB (triamino-trinitrobenzène) (en bleu).

Ces courbes font apparaître l'importante thermostabilité du TATB et montrent aussi que l'allumage est le résultat d'un couple temps-température et donc d'un phénomène cinétique.

Toutefois, ces cinétiques ne reproduisent pas les schémas réels détaillés de la décomposition des explosifs considérés. Ces schémas réactionnels sont en effet extrêmement complexes et hors de portée de la modélisation. Les cinétiques, parfois qualifiées d'« enveloppes », ne prennent en compte que les principales étapes de la décomposition, ce qui se révèle cependant suffisant pour les applications.

Notons par ailleurs que la *figure 2* montre que l'allumage n'est pas le résultat du simple franchissement d'un seuil de température, mais bien celui de l'application d'un chauffage donné, pendant une durée bien déterminée : c'est donc un phénomène thermocinétique.

Combustion

Elle peut se produire à l'ambiante ou sous pression.

Combustion à l'ambiante

Des essais simples (combustions de cylindres d'explosifs instrumentés de thermocouples) donnent accès à des relevés de température au passage du front de combustion. Ces mesures permettent de développer des modélisations simples mais très efficaces (*figure 3*). En particulier, l'allumage, les phénomènes transitoires, les températures atteintes, la chronométrie des phénomènes, la combustion partielle, l'extinction et le réallumage sont bien restitués par ces modèles, implantés dans des codes de calculs thermiques aux éléments finis. Ces outils de calcul sont validés par des comparaisons calculs/expériences à l'échelle 1. Ils sont applicables à la simulation de la combustion des explosifs dans les structures pyrotechniques et permettent de calculer la propagation du front de décomposition ainsi que les élévations de température qui en résultent, dans les matériaux voisins.

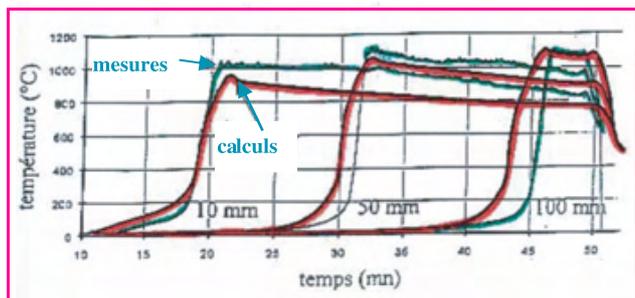


Figure 3 - Courbes de température calculées et mesurées à différentes profondeurs dans un explosif au TATB en combustion. La température maximale est de 1 100 °C, la vitesse est faible, de l'ordre de 3 mm/min (pour un explosif à l'octogène, on aurait 1 800 °C et 20 mm/min). On note la mise en régime progressive du phénomène (la température maximale et la vitesse du front tendent vers des valeurs asymptotiques) et la bonne restitution par le calcul des profils thermiques, en termes d'amplitude et de chronométrie.

Combustion sous pression

Les essais consistent à faire brûler des échantillons d'explosif dans des enceintes à pression interne constante (« strand burner ») ou pour lesquelles la pression s'élève de manière dynamique du fait de la production de gaz de combustion (bombe manométrique).

Les essais au strand burner donnent accès à l'évolution de la vitesse de combustion V_c en fonction de la pression P (figure 4). On constate que pour les différents explosifs testés, ces vitesses suivent une loi bien connue, dite loi de Vieille ou de Saint-Robert : $V_c = a \cdot P^n$. Notons que ces vitesses de combustion sont très faibles par rapport à celles des ondes de choc et des ondes de détonation qui peuvent approcher les 10 km/s.

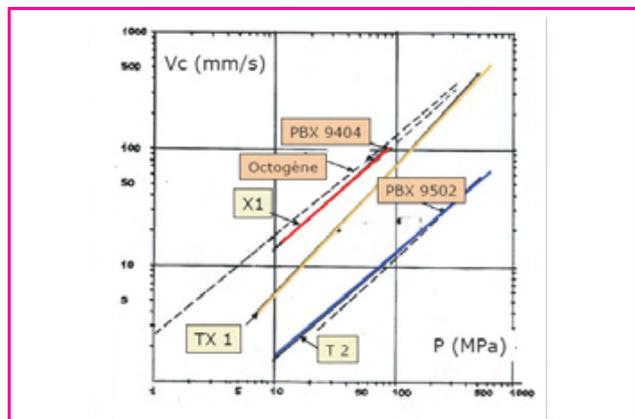


Figure 4 - Le tracé logarithmique de la vitesse de combustion en fonction de la pression fait apparaître une évolution régie par la loi de Vieille.

L'explosif au TATB (T2) brûle beaucoup moins vite que celui à l'octogène (X1). Un explosif mixte, TX1, contenant approximativement 50 % d'octogène et de TATB, a un comportement intermédiaire.

Les essais en bombe manométrique sont principalement destinés à observer le développement dynamique de la combustion et, en particulier, à détecter les phénomènes d'emballement (figure 5). Dans le cas d'une combustion régulière, l'explosif brûle en couches parallèles et l'échantillon en combustion, consommé sur sa périphérie, régresse de manière homothétique (il conserve sa forme initiale mais devient de plus en plus petit). Au contraire, dans le cas d'un emballement, l'échantillon se fissure et se disloque, passé une certaine pression dite « critique ». Ce

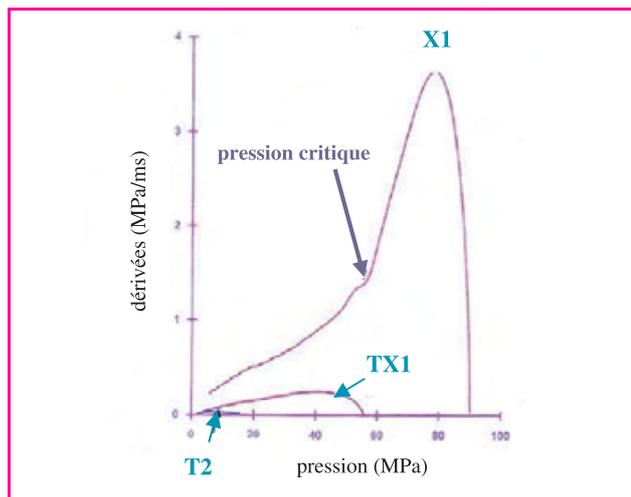


Figure 5 - Les essais en bombe manométrique permettent de détecter les phénomènes d'emballement.

Les explosifs au TATB (T2) et mixte (TX1) brûlent de façon régulière (laminaire). Un phénomène d'emballement de la combustion (augmentation très rapide de la vitesse en fonction de la pression) est par contre détecté pour l'explosif à l'octogène (X1) à partir d'une pression critique de l'ordre de 50 MPa.

phénomène qualifié de « combustion anormale » est dû à l'accroissement de la surface en combustion qui résulte elle-même de la fissuration et de la fracturation. Son origine se trouve dans la pénétration des gaz chauds et des flammes dans les microfissures de l'explosif.

Transition déflagration-détonation (TDD)

La TDD peut se manifester pour les explosifs relativement sensibles comme l'octogène (1,3,5,7-tétranitro-1,3,5,7-tétraza-cyclooctane), brûlant en milieu confiné. Elle n'a jamais été observée pour le TATB (triamino-trinitrobenzène), quelles que soient les conditions expérimentales, du fait de la lenteur de la cinétique de décomposition de cet explosif.

Cette transition est due à l'emballement de la combustion, au-delà de la pression critique. En effet, si les volumes morts sont très réduits (ce qui est généralement le cas dans une structure pyrotechnique), l'emballement se révèle très rapide et violent : il produit des ondes de compression mécanique qui, par rattrapage mutuel, conduisent à un choc. Cette onde de choc peut alors produire une transition choc-détonation (TCD, voir plus loin la nature de ce phénomène). Ce mécanisme complexe, résumé sur la figure 6, a été mis en évidence expérimentalement.

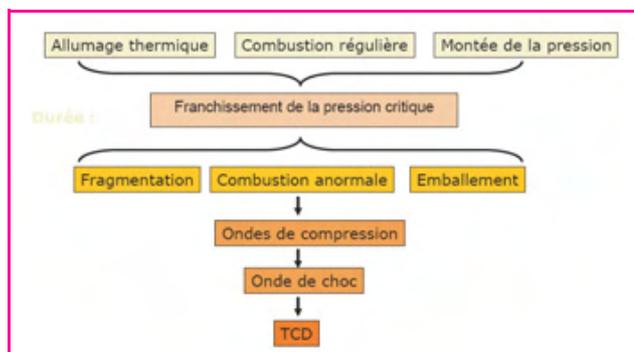


Figure 6 - Mécanisme de transition déflagration-détonation (TDD) sous l'effet d'une agression thermique.

La modélisation complète de la TDD apparaît aujourd'hui difficile. La stratégie actuelle consiste donc :

- à modéliser la combustion régulière sous pression,
- à mesurer l'éventuelle pression critique,
- à admettre qu'une transition va se développer si la pression excède la valeur critique au cours de la combustion, en un point donné de la structure.

Dans le cas présent, notons l'influence négative du confinement éventuel de l'explosif qui permet à la pression d'atteindre la valeur critique.

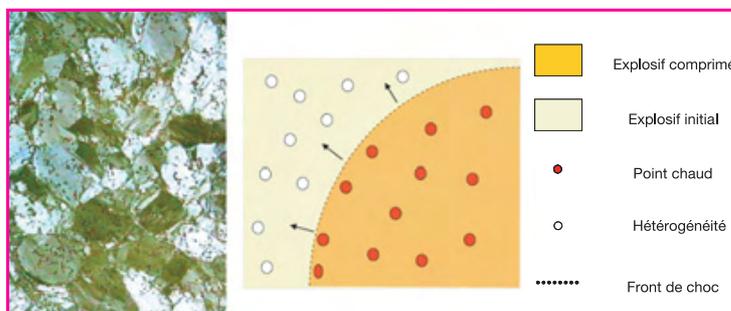


Figure 7 - Formation des points chauds.

La vue de gauche fait apparaître les nombreux défauts présents dans la microstructure des explosifs hétérogènes. On note en particulier une fine porosité (points noirs) répartie aléatoirement dans les cristaux d'explosifs (grains). Le dessin de droite représente le passage d'une onde de choc sur une telle microstructure : les défauts se transforment en points chauds. Le mécanisme admis est l'implosion des pores et les déformations locales de l'explosif qu'elle implique.

« Slow cook off »

Dans le cas de chauffages très lents, un semi-équilibre thermique peut s'établir dans l'explosif. Si la température atteinte est suffisante, une décomposition homogène se développe, qui induit des transformations chimiques et un affaiblissement de la résistance mécanique du matériau. D'autre part, la chaleur dégagée au cœur du matériau s'évacue plus difficilement que celle libérée en périphérie. De ce fait, la température interne augmente et la décomposition associée également. On parvient donc, par amplification de ce phénomène, à un allumage au cœur de l'explosif et non à sa surface. La réaction se développe alors de l'intérieur vers l'extérieur du matériau énergétique dont une masse plus grande que dans le cas d'un allumage périphérique (tel que résultant d'un chauffage rapide) se trouve affectée. Sous l'effet de la pression interne des gaz de décomposition, l'explosif se fissure et des flammes fusent dans ces interstices, ce qui contribue à l'accélération, voire à l'emballement de la décomposition. La réaction est donc souvent plus violente dans le cas d'un chauffage lent et le risque de TDD est accru, notamment pour les pièces volumineuses et/ou confinées, l'explosif pouvant jouer lui-même le rôle de confinement dans cette configuration.

Agressions par ondes de choc

Les ondes de choc sont produites par l'impact de projectiles véloces ou par la détonation de matériaux énergétiques placés soit directement au contact de l'explosif agressé, soit derrière une barrière intermédiaire. Le phénomène redouté dans le cadre de la sécurité pyrotechnique (mais recherché pour l'amorçage nominal des charges) est la transition choc-détonation (TCD).

La TCD résulte de deux phénomènes [2] : la formation et l'allumage de points chauds, et la combustion granulaire.

Les points chauds

Leur réalité a été établie expérimentalement. Il est admis qu'ils résultent de l'interaction entre l'onde de choc et les nombreux défauts de la microstructure des explosifs hétérogènes (figure 7). En particulier, une théorie aujourd'hui admise suppose que les déformations viscoplastiques de l'explosif au voisinage des pores en cours de fermeture (sous l'effet de la pression du choc) conduisent à des échauffements très localisés mais intenses, qui produisent des allumages locaux. Outre les caractéristiques mécaniques de l'explosif, de nombreux paramètres interviennent dans le développement de ce phénomène : l'intensité du choc, la taille des pores, les propriétés thermiques et la cinétique de décomposition du matériau énergétique.

La combustion granulaire

Si la température des points chauds s'élève suffisamment, les grains d'explosif s'enflamment et une combustion se développe. Elle se produit sous pression, au cœur de la microstructure, et est très rapide car le nombre de points chauds, lié à celui des défauts granulaires, est généralement très élevé. La rapidité de la combustion est de plus liée à la morphologie des grains comme le montre la figure 8.

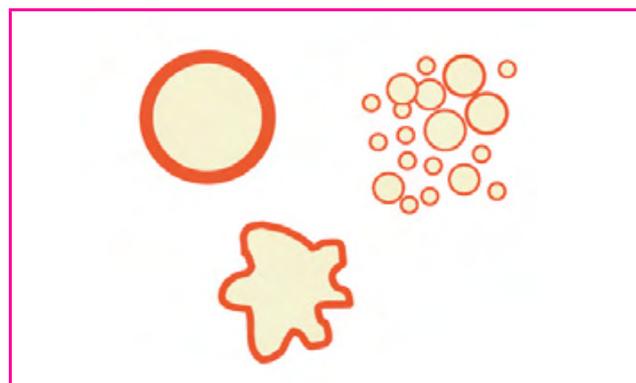


Figure 8 - Combustion granulaire et forme des grains.

À masse d'explosif égale, un grain massif (en haut, à gauche) brûle plus lentement qu'un gain déformé (au milieu) qui, lui-même, se consume plus lentement qu'un ensemble de petits grains (à droite) qui offrent une plus grande surface à la combustion.

Transition choc-détonation (TCD)

Le mécanisme de la TCD est présenté schématiquement sur la figure 9 : le choc initiateur forme des points chauds autour desquels s'étend la combustion. Sur les profils de pression au cœur de l'explosif, on note, derrière le choc initial, une montée de pression due à la libération des gaz de décomposition : une onde réactive se forme sous l'effet de la combustion granulaire. Cette onde se développe et accélère au fur et à mesure que le choc progresse dans l'explosif, puis finit par le rattraper et l'absorber. Le profil de pression prend la forme d'un pic. On est alors très proche du phénomène de détonation.

Ce scénario, résumé sur la figure 9, montre que la détonation dans les explosifs hétérogènes n'apparaît pas au niveau de la face d'impact où le choc initiateur prend naissance, mais à une certaine distance dans l'explosif,

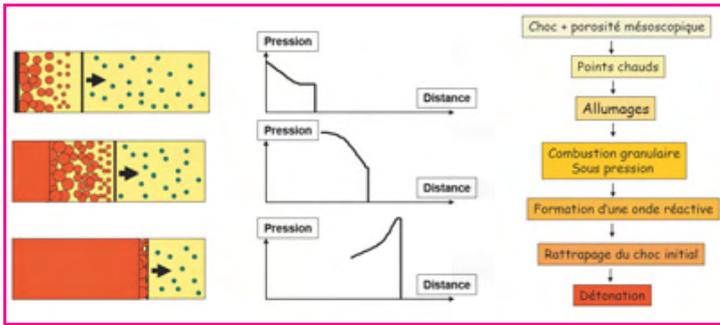


Figure 9 - La transition choc-détonation (TCD) : représentation schématique (à gauche) et scénario de TCD dans les explosifs hétérogènes.

appelée profondeur d'amorçage. Cette profondeur dépend de plusieurs paramètres tels :

- la sensibilité de l'explosif et, plus généralement, ses propriétés physiques et chimiques ;
- les caractéristiques de sa microstructure (distribution des tailles de pores, morphologie granulaire) ;
- la pression du choc initiateur ;
- la température initiale et, plus généralement, l'état de l'explosif avant le choc.

Ces influences, aujourd'hui bien comprises, sont à l'origine de nombreux phénomènes, parfois paradoxaux, tels que la désensibilisation par double choc et l'inversion de sensibilité, que les modèles les plus évolués parviennent à restituer.

La figure 10 montre la décroissance de la profondeur d'amorçage en fonction de la pression et l'influence de la sensibilité de l'explosif.

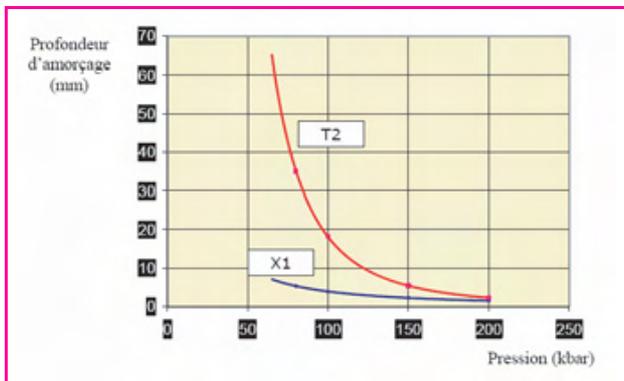


Figure 10 - Courbes de profondeur d'amorçage.

La distance d'apparition de la détonation décroît selon une loi puissance en fonction de la pression du choc initial. On note la différence de sensibilité aux chocs entre l'octogène (X1) et le TATB (T2) : à pression égale, la profondeur d'amorçage est nettement plus faible pour X1 que pour T2.

Expériences de TCD

De nombreux essais peuvent être effectués pour étudier la transition choc-détonation : chocs soutenus (produits par des impacts de plaques épaisses) avec observations extérieures et/ou mesures de pression et de vitesse matérielle *in situ*, chocs brefs (générés par des impacts de plaques minces) se rapprochant des conditions d'amorçage nominal, chocs bidimensionnels (engendrés par des impacts de barreaux) simulant des agressions par des éclats.

La figure 11 présente les courbes critiques de TCD obtenues pour des impacts de barreaux d'acier de différents diamètres sur des explosifs à l'octogène et au TATB, nus ou protégés par une plaque de métal de 3 mm.

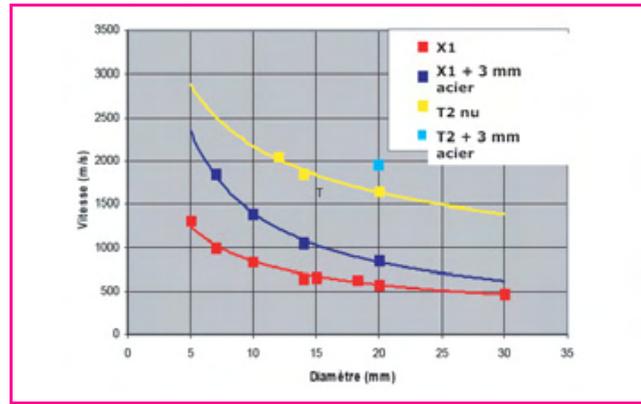


Figure 11 - Courbes critiques de TCD dans le plan vitesse/diamètre (dites « courbes V(d) ») pour des impacts de cylindres d'acier à bout plat.

On note la décroissance de la vitesse seuil de TCD quand le diamètre augmente (et réciproquement), le gain de sécurité important apporté par le TATB (T2) par rapport à l'octogène (X1), et l'influence bénéfique de la protection métallique dans laquelle le choc initial diverge et s'atténue avant de pénétrer dans l'explosif.

Les configurations d'impact situées au-dessus de ces courbes conduisent toutes à des TCD car la pression du choc (liée à la vitesse d'impact) et sa durée (conditionnée par l'action des déformations latérales et donc par le diamètre du barreau) sont suffisantes pour que cette transition se développe. Au-dessous de ces courbes, la pression et/ou la durée d'application du choc étant trop faibles, la TCD ne peut pas se produire, ce qui ne signifie pas forcément que les impacts considérés n'engendrent pas d'autres types de réactions (voir plus loin le chapitre sur les agressions mécaniques d'énergie modérées).

On peut noter que les courbes relatives aux protections métalliques sont situées au-dessus de celles correspondant à l'explosif nu. Ce résultat est dû à l'atténuation du choc bidimensionnel initial, par divergence dans l'épaisseur de la plaque de métal : le choc qui pénètre alors dans l'explosif est plus faible que pour l'explosif nu. Dans le cas du risque de TCD, le confinement a donc un effet bénéfique du point de vue de la sécurité.

Modélisations

Il existe plusieurs outils de modélisation de la TCD :

Les cinétiques implantées dans des codes d'hydrodynamique

On identifie trois générations de cinétiques :

- La première (cinétique « forest fire »...) est totalement empirique, d'utilisation facile, mais ne restitue pas tous les phénomènes avec fidélité.
- La deuxième (cinétiques « ignition and growth », « empirical hot spot model »...) prend en compte les points chauds et la combustion des grains, mais les équations demeurent empiriques, le nombre de paramètres de calage est très élevé et, là non plus, tous les phénomènes ne sont pas correctement restitués.
- La troisième repose sur une modélisation physique des points chauds et de la combustion. Elle restitue tous les phénomènes connus (au moins semi-quantitativement), mais nécessite de nombreuses données physiques, parfois difficiles d'accès.

Les modèles d'ingénieur implantés dans des logiciels de sécurité pyrotechnique

Très simples d'utilisation, programmés dans des logiciels conviviaux, ils permettent généralement de calculer des courbes critiques (V(d)...) et de débroussailler très rapidement les analyses de sûreté.

Le choix de la modélisation se fait en fonction de l'application et du résultat recherché.

Agressions mécaniques d'énergie modérée

Il s'agit des chutes, écrasements, impacts à basse vitesse, etc., qui n'induisent pas d'ondes de choc d'amplitudes suffisantes pour initier l'explosif par TCD mais conduisent à de grandes déformations, à des champs de cisaillement et à des frottements importants (sous pression) entre les grains d'explosif et entre les lèvres des fissures à l'intérieur de ces grains.

Dans ce cas, comme pour les agressions thermiques, le confinement joue un rôle négatif en permettant à la combustion d'accélérer et de s'emballer. Comme précédemment, ce confinement peut être un autoconfinement dû à l'explosif lui-même. Ces phénomènes peuvent créer des points chauds (d'une nature différente de ceux de la TCD car ici, ce n'est pas le passage de l'onde de choc qui est à leur origine mais plutôt les frottements intergranulaires) et donc conduire à des allumages locaux. La combustion qui se développe alors progresse dans un milieu endommagé, fissuré et fragmenté (voire pulvérisé) dont la surface spécifique est très supérieure à celle de l'explosif sain. Il y a donc un risque d'emballerment et de transition déflagration-détonation pour les explosifs relativement sensibles comme l'octogène. Le scénario de la TDD dans le cas des agressions mécaniques ressemble beaucoup à celui établi pour les agressions thermiques (figure 12). Ici toutefois, le franchissement d'une pression critique n'est pas nécessaire car la fragmentation de l'explosif est produite par l'agression elle-même.

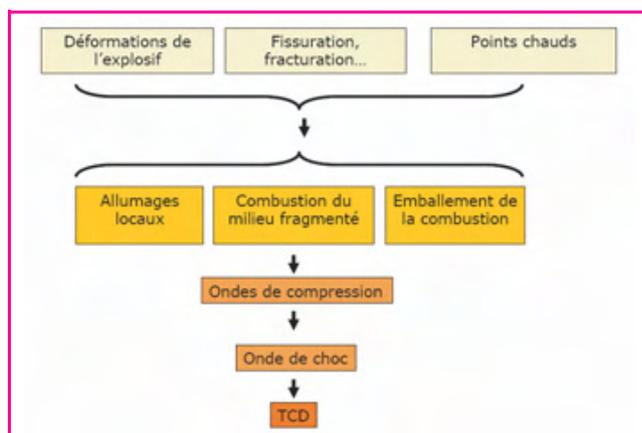


Figure 12 - Scénario de la transition déflagration-détonation (TDD) pour les agressions mécaniques d'énergie modérée.

Une illustration de TDD est donnée sur la figure 13 qui rassemble des résultats d'impacts de barreaux d'acier de 30 mm de diamètre et de 200 mm de longueur, sur une cible d'explosif à l'octogène. Les impacts à des vitesses supérieures à 470 m/s entraînent systématiquement des transitions choc-détonation. Au-dessous de cette limite, la violence de la réaction décroît avec la vitesse du projectile : de fortes déflagrations sont observées jusque vers 200 m/s et de

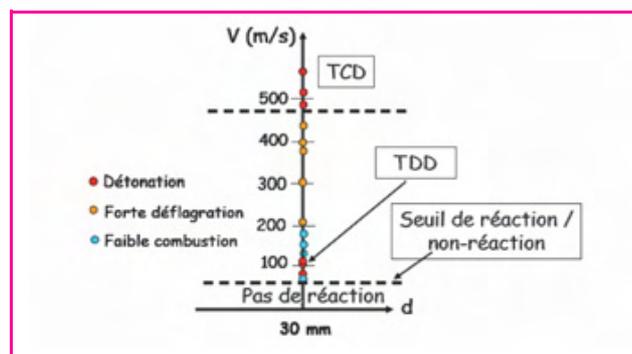


Figure 13 - Impact de barreaux d'acier de 30 mm de diamètre (200 mm de long) sur un explosif nu à l'octogène. Un phénomène de TDD est mis en évidence pour des vitesses d'impact de l'ordre de 100 m/s.

simples combustions pour les valeurs inférieures. Toutefois, vers 100 m/s, des détonations réapparaissent par suite d'une TDD. En fait, à cette vitesse, l'impact est encore suffisamment énergétique pour provoquer l'allumage de nombreux points chauds dans l'explosif, mais il n'est pas intense au point de disperser très rapidement les fragments de la cible. Ainsi, le confinement des réactions naissantes par l'explosif lui-même est maintenu suffisamment longtemps (quelques centaines de microsecondes) pour que la TDD se développe jusqu'à son terme. Aux vitesses plus faibles encore, on retrouve de simples combustions, puis vers 70 m/s, on franchit un seuil dit de réaction/non-réaction en dessous duquel plus aucun phénomène réactif n'est détecté.

La modélisation de ces phénomènes est très complexe. Il n'est pas réaliste, au moins dans un premier temps, de se lancer dans l'élaboration d'un modèle complet de ce type de TDD. Il est alors préférable de se restreindre à la prédiction du seuil de réaction/non-réaction, notion fondamentale en termes d'analyses de sûreté. Un outil de calcul prototype est aujourd'hui opérationnel : il est fondé sur une description élaborée du comportement thermomécanique des explosifs sous hautes pressions et grandes vitesses de déformation, associé à un modèle d'allumage [3-5]. Les travaux de recherche actuels visent à développer un outil prédictif optimisé prenant en compte une physique plus fine. La figure 14 donne un exemple de simulation d'impact à basse vitesse.

En l'absence de tels outils, les études de sécurité du passé se sont fondées sur des essais globaux simulant des configurations accidentelles. De nombreux tests visant

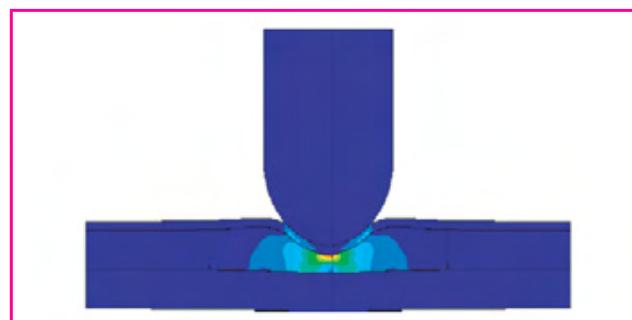


Figure 14 - Impact à basse vitesse (inférieure à 100 m/s) sur une cible explosive.

Les différentes couleurs représentent les niveaux des déformations plastiques équivalentes dans les matériaux. On note les importantes déformations de l'explosif ainsi que les zones de fortes contraintes sous le projectile (en rouge).

à produire des sollicitations par frottement, cisaillement, poinçonnement, etc. ont été pratiqués (« Susan test », essais de poinçonnement et d'écrasement, impacts de balles, écrasements au mouton de choc, etc.) et ont conduit à une base de données importante.

Nota : les impacts de balles, malgré leur vitesse élevée, sont classés ici dans la catégorie des agressions mécaniques d'énergie modérée car, du fait de leur forme, ces projectiles n'induisent pas d'ondes de choc soutenues.

L'ensemble des résultats d'agressions mécaniques d'énergie modérée se résume de la manière suivante :

- Les explosifs au TATB sont très peu sensibles à ces sollicitations : soumis à de telles agressions, ils produisent au pire des combustions, même sous fort confinement.
- En fonction du confinement, de la géométrie de la cible, de la nature et de la violence de l'agression, les explosifs à l'octogène peuvent réagir sous forme de combustions, de déflagrations, voire de détonations (par suite de TDD).

Conclusion

L'étude de la sécurité pyrotechnique se situe à un carrefour de disciplines et constitue un domaine vaste et complexe, du fait :

- de la multiplicité des agressions potentielles,
- des trois régimes réactifs fondamentaux que peuvent produire ces agressions,
- des transitions possibles entre ces régimes,
- des différents mécanismes qui peuvent conduire à la détonation (TCD, TDD d'origine thermique ou mécanique).

Le confinement de l'explosif est un paramètre important. Il est bénéfique dans le cas des agressions par ondes de choc (risque de TCD), mais accroît fortement le risque de TDD. L'autoconfinement dû à l'explosif lui-même ne doit pas être négligé.

Les méthodes d'approche expérimentale incluent des essais représentatifs (à l'échelle 1), des essais globaux de comparaison des explosifs et des essais analytiques qui donnent accès à la physique des phénomènes et permettent de développer des modèles. Sur ce dernier point, il est bien clair que les approches prédictives par simulation

numérique, déjà largement utilisées, constituent la voie d'avenir des études de sécurité pyrotechnique.

Des modélisations efficaces de l'allumage thermique, de la combustion et de la TCD sont disponibles dans nos laboratoires. Un outil de calcul prototype de la TDD d'origine mécanique (impacts à basse vitesse) est en cours de test. Des modélisations plus simples (modèles d'ingénieur, critères) sont également utilisées pour la TCD et la TDD d'origine thermique.

L'ensemble de ces approches et de ces modèles fait l'objet de visites et d'améliorations régulières, en fonction du progrès des connaissances et des techniques dans les domaines considérés.

Références

- [1] Castille C., Bainville D., Reynier P., Belmas R., Experimental study and numerical modeling of thermal initiation and combustion of high heterogeneous explosives, *Proc. 9th International detonation symposium*, Portland, **1989**, p. 1070.
- [2] Belmas R., La transition choc-détonation dans les explosifs solides hétérogènes, CEA-Direction des technologies de l'information, *Rapport CEA-R-6021*, **2003**.
- [3] Delmaire-Sizes F., Belmas R., Picart D., Trumel H., Low-velocity impact tests on an HMX-based explosive, *Proc. 34th International pyrotechnics seminar*, Association Française de Pyrotechnie, EUROPYRO 2007, Beaune, **2007**, p. 1005.
- [4] Delmaire-Sizes F., Belmas R., Picart D., Gruau C., Trumel H., Ignition of an HMX-based explosive under low-velocity impact, *3rd International symposium on energetic materials and their applications*, Tokyo, **2008**, p. 103.
- [5] Gruau C., Picart D., Belmas R., Bouton E., Delmaire-Sizes F., Sabatier J., Trumel H., Ignition prediction of a confined high explosive under low-velocity impact, *International Journal of Impact Engineering*, **2009**, 36, p. 537.



R. Belmas

Robert Belmas est directeur de recherche et Franck Delmaire-Sizes, ingénieur, au CEA Le Ripault*.

* CEA Le Ripault, BP 16, 37260 Monts.
Courriels : robert.belmas@cea.fr, franck.delmaire-sizes@cea.fr



F. Delmaire-Sizes



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 !

Surveillance environnementale

Méthodes d'extraction et d'analyse quantitative des composés énergétiques dans les sols

Cyril Croteau, Marilyne Bousquet, Muriel Dufort, Alain Bry, Lionel Hairault, Lise-Marie Lerendu et Nicolas Pin

- Résumé** De nos jours, l'analyse de traces d'explosifs dans les sols et l'eau est un objectif important pour la protection et la surveillance de l'environnement. Une méthode a été développée au CEA Le Ripault afin de doser simultanément les traces d'HMX et de RDX dans les sols, à l'aide de la chromatographie liquide haute performance (HPLC). Les échantillons de sols ont été extraits avec de l'acétonitrile après avoir été séchés et broyés. Grâce à cette méthode, les limites de détection atteintes sont inférieures ou égales à 0,5 mg/kg.
- Mots-clés** Explosifs, sols, quantification, extraction.
- Abstract** **Extraction and dosage set up for detection and quantification of explosives traces in soil**
Nowadays, analysis of explosives traces in soil and water is a safety and an environmental stake. A method has been developed at the CEA Le Ripault for determining simultaneously HMX and RDX content in the soil, using high performance liquid chromatography (HPLC). The soil samples were extracted with acetonitrile after being dried and pulverized. Thanks to this process, detection limits are inferior or equal to 0.5 mg/kg.
- Keywords** Explosives, soil, quantification, extraction.

La détection des polluants dans les sols, et plus particulièrement des explosifs, est un objectif important pour la protection et la surveillance de l'environnement. Le CEA Le Ripault a mis ses compétences dans le domaine des matériaux énergétiques et de la physico-chimie au service de la détection des explosifs dans les sols.

Cet article rappelle les méthodes d'extraction et de détection des composés énergétiques dans les sols et présente les performances obtenues pour un explosif conventionnel : l'octogène (HMX).

Principe de l'analyse d'un sol

Plusieurs opérations sont nécessaires pour pouvoir mesurer quantitativement la présence d'un ou plusieurs polluants dans un sol (figure 1) :

- **L'échantillonnage des prélèvements** de terre, avec notamment la représentation du secteur de prélèvement. Cette étape est capitale car elle conditionne l'ensemble du procédé d'extraction de polluants dans les sols. En effet, comme pour toute analyse quantitative, la qualité du prélèvement est déterminante.
- **La conservation des échantillons** de terre : elle dépend du choix du flaconnage (volume du flacon, verre clair ou ambré, bouchon avec joint PTFE ou non), du conditionnement (quantité maximale de terre à mettre à l'intérieur du flacon, atmosphère inerte ou non, température), du stockage des prélèvements (durée de stockage), des conditions de transport et des conditions de stockage (température, lumière...).
- **Le prétraitement de l'échantillon avant l'extraction** : séchage, broyage, tamisage, homogénéisation. Cette opération permet de connaître la quantité exacte de terre

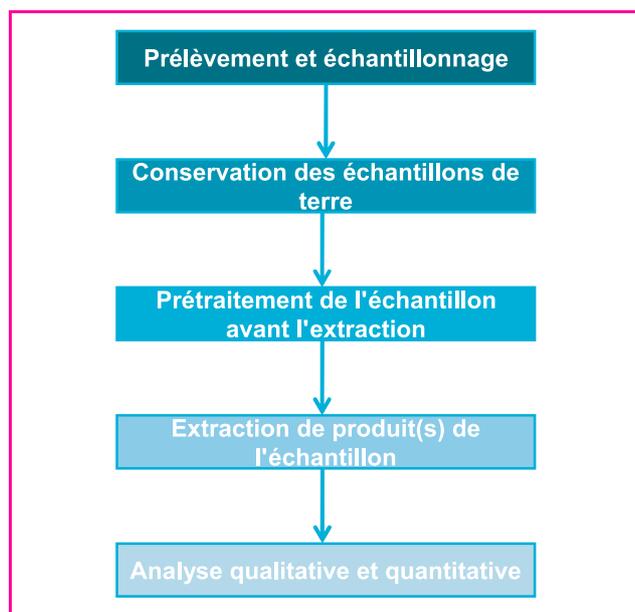


Figure 1 - Organigramme du traitement de polluants dans les sols.

prélevée et d'obtenir une dispersion homogène du ou des composés recherchés dans la terre. Mais sans précautions, elle peut occasionner des pertes de molécules d'intérêt suivant leur volatilité ou leur thermosensibilité.

• L'extraction des substances de l'échantillon.

Deux possibilités sont envisageables pour les extractions dans les sols. La **première voie** utilise des **solvants courants** associés à des procédés physiques tels que :
- L'extraction par **ultrasons** : avec la propagation des ondes ultrasoniques, le solvant d'extraction subit un mouvement

rapide entraînant une solubilisation facilitée du ou des polluants dans le solvant. Cette technique est régie par la méthode 3550 de l'US Environmental Protection Agency (EPA) [1]. Dans le cas des molécules thermosensibles, si elle est utilisée sans précaution, elle peut occasionner des échauffements incompatibles avec la conservation de l'intégralité de l'échantillon. Concernant l'extraction des explosifs des sols, cette méthode est couramment utilisée et est liée à la méthode 8330 de l'US EPA avec la norme ASTM (1991) « Test-méthode pour l'analyse des explosifs nitramines et nitroaromatiques dans les sols par chromatographie liquide haute performance » [2]. Ce procédé utilise des solvants organiques courants, et plus particulièrement l'acétonitrile qui favorise l'extraction des nitramines du sol grâce à leur plus forte solubilité dans ce solvant [3].

- L'extraction assistée par des **micro-ondes** en systèmes ouvert ou fermé : ces techniques bien maîtrisées pour les mises en solution de métaux dans les matrices solides font l'objet de nombreuses études pour les extractions de substances organiques. Le court temps d'extraction (15 min), les faibles quantités de solvants employées et les traitements en série des échantillons rendent cette méthode attractive. Alors que les systèmes ouverts sont utilisés à pression atmosphérique, les systèmes fermés fonctionnent sous pression entraînant une régulation de la température du solvant employé.

Concernant l'extraction des composés énergétiques des sols, ces techniques sont exclues car les micro-ondes peuvent occasionner des dégradations chimiques de la ou des molécules recherchées, celles-ci étant effectivement thermosensibles en fonction du milieu.

- L'extraction de type **Soxhlet** décrite par la méthode 3540 de l'US EPA [4] : son principe repose sur l'extraction liquide-solide par circulation continue du solvant porté à ébullition avec recondensation sur l'échantillon de terre à analyser. Cette technique nécessite un volume important en solvant (environ 300 mL par échantillon) et une durée importante (au moins 16 h). Pour l'extraction des composés thermosensibles, il faut que la réfrigération soit contrôlée et ne s'arrête jamais pour empêcher une élévation thermique au niveau de ces produits.

- L'extraction accélérée par un **solvant à haute température et sous pression** : cette technique s'inspire conceptuellement de l'extraction par fluide supercritique en permettant de moduler la pression (jusqu'à 200 bars max.) et la température (jusqu'à 200 °C max.) du solvant d'extraction. Elle a été approuvée par la méthode 3545 de l'US EPA [5] mais n'est pas encore normalisée.

L'introduction de cette nouvelle technique automatisée permet une extraction en 15-25 minutes des principales substances organiques dans les matrices solides avec un volume de solvant extractant de 15 mL. Les solvants employés sont généralement l'acétonitrile, l'acétone, le méthanol ou un mélange de ceux-ci.

L'ASE (« accelerated solvent extraction », établie par la société DIONEX) est un système automatique pour l'extraction des composés organiques à partir d'échantillons solides ou semi-solides [6]. L'ASE 200 (figure 2) accélère les processus traditionnels d'extraction en utilisant des solvants à des températures élevées. La pression est appliquée à la cellule d'extraction pour maintenir le solvant chauffé à l'état liquide durant l'extraction.

- L'extraction par **agitation mécanique** à pression atmosphérique et température ambiante : le principe de

cette technique est basé sur l'extraction liquide-solide par agitation directe de l'échantillon dans un solvant extractant sur un agitateur vortex.

La **deuxième voie** est l'extraction par **fluides supercritiques**. Le dioxyde de carbone est le fluide le plus couramment utilisé dans ce domaine d'extraction, mais il peut être associé à des co-solvants tels que le méthanol ou l'acétonitrile, dans le but d'accroître sa polarité et d'extraire plus facilement les polluants polaires dans des sols particuliers. Certains facteurs sont à prendre en considération préalablement à l'extraction par fluide supercritique des composés organiques dans les sols [7] : la solubilité des composés dans le fluide, le coefficient de partage sol/eau des composés, l'utilisation éventuelle de co-solvants...

Cette technique peut être utilisée en ligne avec les analyseurs par chromatographie en phase supercritique ou par chromatographie en phase gazeuse après piégeage des substances extraites sur support solide.

• **L'analyse qualitative et quantitative** du ou des polluants par chromatographie liquide haute performance (HPLC) avec détection par ultraviolets ou chromatographie en phase gazeuse, le choix de la méthode d'analyse dépendant de la nature du ou des composés recherchés.

Les résultats des travaux d'analyse sont traités avec la précision de la technique d'analyse, la limite de détection et la limite de quantification du ou des composés recherchés.

Cas particulier de la surveillance des explosifs

Conditionnement, conditions de stockage et conservation des prélèvements de terre

Les capacités de dégradation biochimique et photochimique des composés énergétiques recherchés dans les sols [8] impliquent une grande rigueur dans le conditionnement, le traitement et le stockage des prélèvements de terre.

Lors du prélèvement, la terre est tamisée avec un tamis à 2 mm de granulométrie. Chaque prélèvement, constitué d'environ 100 g de terre, est conditionné dans un flacon en verre ambré. Les échantillons ne doivent pas être exposés



Figure 2 - Le système d'extraction sous haute pression et haute température dénommé ASE (« accelerated solvent extraction »).

à la lumière directe du soleil. Ils sont conservés dans un emballage de transport et maintenus à une température inférieure à 5 °C jusqu'à l'arrivée au laboratoire.

Le prélèvement est ensuite séché rapidement par lyophilisation sans transvasement jusqu'à l'obtention d'une masse constante – le séchage à l'air étant long et le séchage en étuve n'étant pas compatible avec la présence éventuelle de composés énergétiques dans les échantillons de terre. Il est ensuite broyé dans un mortier automatique, homogénéisé, puis tamisé sur un tamis de 600 µm avant d'être conservé à une température inférieure à - 18 °C et à l'abri de la lumière, jusqu'à son analyse par HPLC/UV après l'extraction.

Protocoles d'extraction des composés énergétiques

Pour déterminer le type et la concentration d'explosifs et de leurs éventuels dérivés de (bio)transformation dans différents types de sols de l'environnement, les méthodes sélectionnées et testées sont l'extraction par ultrasons ou par agitation mécanique sur un agitateur vortex [9].

Vérification des protocoles d'extraction des explosifs des sols

L'étude des deux protocoles sélectionnés pour l'extraction des explosifs des sols a été réalisée sur trois types de sols : l'argile, le calcaire et le sable de Fontainebleau ; le composé énergétique recherché étant l'octogène.

Les trois types de terre ont été analysés avec la méthode normalisée ASTM (1991) D5143-90 [2], dans le but de connaître la présence éventuelle de substances naturelles.

Ces travaux ont été effectués avec des faibles quantités connues d'octogène introduites aux échantillons de terre. Pour chaque test d'extraction, 2 g des trois échantillons de terre sont contaminés par l'octogène avec l'ajout d'un volume de 2 mL d'une solution étalon de ce composé dans l'acétone. Après agitation du mélange sur l'agitateur vortex pendant une minute et évaporation du solvant à température ambiante et à l'abri de la lumière, une quantité connue de l'octogène s'est fixée sur la terre.

La technique de séparation chromatographique HPLC/UV (détecteur UV à barrettes de diodes, dont la longueur d'onde sélectionnée est de 230 nm) requise par la norme a été choisie pour analyser la solution obtenue, et ainsi quantifier l'explosif présent dans l'échantillon de terre. Elle permet de séparer dans des conditions isocratiques et à température ambiante des composés polaires. Les colonnes analytiques utilisées contiennent une phase inverse de type silice greffée avec des groupements alkyl C18 (250 x 4,6 mm ; 5 µm). L'éluant est le mélange méthanol/eau : 50/50 avec un débit constant de 1 mL/min.

Les chromatogrammes obtenus montrent que le temps de rétention de l'octogène est de $3,60 \pm 0,05$ minutes (figure 3) dans les conditions d'analyse présentées ci-dessus.

Les résultats de l'extraction de l'octogène de la terre (tableau I) montrent que la méthode normalisée US EPA 8330 ainsi que la méthode d'extraction par agitation sur l'agitateur vortex avec l'acétonitrile comme solvant présentent d'excellents rendements : de 97 à 100 % pour une extraction aux ultrasons et de 87 à 98 % pour une extraction par agitation mécanique. La limite de détection

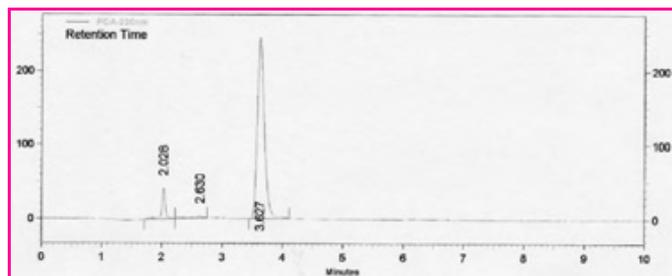


Figure 3 - Chromatogramme de l'extraction d'octogène d'un échantillon de terre.

Tableau I - Rendements d'extraction de l'octogène de trois types de sols.

Méthode d'extraction	Argile	Calcaire	Sable de Fontainebleau
Extraction aux ultrasons thermostatés pendant 18 heures	97 %	95 %	100 %
Extraction par agitation avec vortex, solvant : acétonitrile	87 %	95 %	98 %
Extraction par agitation avec vortex, solvant : acétone	69 %	95 %	100 %

par HPLC/UV de l'octogène dans l'échantillon de terre est de 0,23 µg/g. Ces deux méthodes d'extraction permettent donc d'extraire une quantité optimale d'un explosif dans un échantillon de terre.

Le rendement d'extraction de l'octogène de la terre est différent en fonction du type de terre étudié. L'extraction de ce composé est complète à partir d'un échantillon de sable, car ce dernier retient très peu les produits organiques. Au contraire, l'argile libère moins l'octogène que le calcaire, car sa structure possède une importante porosité qui lui confère de très fortes capacités de rétention [10]. Le faible rendement d'extraction de l'octogène contenu dans l'argile est par ailleurs conforté par les travaux de Monteil-Rivera *et al.* [11].

Conclusion

Il existe donc un nombre important de techniques qui permettent de détecter et de quantifier la présence d'explosifs dans les sols. Les études menées au CEA Le Ripault montrent que les techniques d'extraction par ultrasons et par agitation mécanique de type vortex sont applicables à la détection de ce type de composés sous forme de traces dans les sols. La technique par agitation mécanique présente l'avantage d'être de courte durée. Ces travaux ont également mis en évidence le fait que le rendement d'extraction est fortement dépendant de la nature du sol à analyser, qu'il est donc important de connaître afin de pouvoir donner des résultats quantitatifs valables.

Références

- [1] Ultrasonic Extraction, US EPA, Method 3550, 1996, p. 1.
- [2] Standard Test Method for Analysis of Nitroaromatic and Nitramine Explosives in Soil by High Performance Liquid Chromatography, American Society for Testing and Materials, D5143-90, 1991 (reapproved 1998).
- [3] Jenkins T.F., Walsh M.E., Schumacher P.W., Miyares P.H., Liquid chromatographic method for determination of extractable nitroaromatic and nitramine residues in soil, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 1989, 72(6), p. 890.

[4] Soxhlet Extraction, US EPA, Method 3540, **1996**, p. 1.
 [5] Pressurized Fluid Extraction (PFE), US EPA, Method 3545, **1996**, p. 1.
 [6] Thiboutot S., Ampleman G., Dubé P., Hawari J., Spencer B., Paquet L., Jenkins T.F., Walsh M.E., *Protocol for the characterization of explosive-contaminated sites*, Report DREV-R-9721, Centre de Recherches pour la Défense Valcartier, Québec, **1998**.
 [7] Dean J.R., Effect of soil-pesticide interactions on the efficiency of supercritical fluid extraction, *Journal of Chromatography A*, **1996**, 754, p. 221.
 [8] Thiboutot S., Ampleman G., Hewitt A.D., *Guide for characterization of sites contaminated with energetic materials*, US Army Cold Regions Research and Engineering Laboratory, Hanover, New Hampshire, ERDC/CRREL Technical Report-02-1, **2002**.
 [9] Angenault S., Dufort M., Bry A., Bousquet M., Hairault L., Extraction et analyse quantitative des composés énergétiques dans les sols, *Techniques de l'Ingénieur*, RE 84, **2007**, p. 1.
 [10] Marry V., Malikova N., Turq P., Giffaut E., Transport dans les argiles : une étude microscopique, *L'Act. Chim.*, **2005**, 285-286, p. 82.
 [11] Monteil-Rivera F., Groom C., Hawari J., Sorption and degradation of octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine in soil, *Environmental Science & Technology*, **2003**, 37, p. 3878.



M. Bousquet



M. Dufort



A. Bry



L. Hairault



N. Pin

Marilyne Bousquet et **Muriel Dufort** sont ingénieurs de recherche, **Alain Bry**, ingénieur d'affaire, **Lionel Hairault**, chef du Laboratoire de physico-chimie, et **Nicolas Pin**, technicien, au CEA Le Ripault*.
Cyril Croteau et **Lise-Marie Lerendu** y ont effectué un stage universitaire.

* CEA Le Ripault, BP 16, 37260 Monts
 Courriels : marilyne.bousquet@cea.fr, lionel.hairault@cea.fr

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, paru le 27 août 2009
 978-2-7598-0426-9, 208 pages (en couleur, illustré), 24 €



www.edpsciences.org

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

OFFRE SPÉCIALE : Frais de port offerts + 5 % de réduction

Titre	Prix - 5 %	Quantité	Total
La chimie et la mer	22,80 €	x	= €

Nom / Prénom :
 Adresse :
 T.él. :
 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:

La détection d'explosifs en voie gazeuse

Importance du prélèvement pour l'analyse de l'échantillon à partir de techniques de laboratoire

Alain Bry, Céline Frénois, Solenne Nony, Alexandre Forzy et Lionel Hairault

Résumé Pour un explosif, la concentration en vapeurs dans l'air dépend principalement de sa pression de vapeur saturante à une température donnée mais également de l'environnement (confinement, circulation d'air...). Les analyseurs de laboratoire comme les chromatographes sont des appareils très discriminants mais malheureusement encore peu mobiles. Le recours à des outils de prélèvement performants est important pour bien échantillonner sur place les traces de vapeurs. Quelques grandes lignes sur le choix et l'utilisation des outils actuels de prélèvement de traces de vapeurs dans l'air sont abordées dans cet article.

Mots-clés Explosif, traces, détection, prélèvement, vapeurs.

Abstract **Sampling importance for the detection of explosives vapours by laboratory techniques**

The concentration of the explosive vapours in air depends first on the saturated vapour pressure at a known temperature but also on the environment (containment, air movements...). Laboratory techniques like gas chromatographs are very precise instruments but unfortunately not yet very mobile. The use of good sampling tools is important for a good traces vapour sampling. Some directions are pointed out in this paper about the choice and the handling of nowadays sampling tools for traces vapours in air.

Keywords Explosive, traces, detection, sampling, vapours.

La détection des explosifs est un problème analytique délicat car il nécessite de tenir compte des différentes familles d'explosifs existantes, d'être capable de les identifier, voire de quantifier leur concentration quel que soit le milieu en présence. On comprendra aisément que la problématique de détection sera différente lorsque l'explosif est présent dans l'eau, le sol ou comme dans le cas qui nous intéresse ici, l'atmosphère.

L'air est l'un des milieux réputés parmi les plus difficiles à analyser en termes de recherche de traces. L'une des raisons est très certainement liée au fait que ce type de matrice est par nature à la fois mobile dans l'espace tout en étant complètement invisible du préleveur. Du fait des enjeux importants pour la communauté humaine – protection de l'environnement, affermissement de la réglementation du travail, protection contre la malveillance –, ce milieu fait l'objet d'une attention active de la part de la communauté scientifique. Notre propos sera focalisé plus particulièrement sur le dernier aspect.

Quelques exemples des principales familles de molécules explosives sont présentés dans le *tableau I*. Ces familles présentent un comportement dans l'air très différent les unes des autres.

Les détecteurs d'explosifs mobiles et commerciaux utilisent toutes les ressources mises à leur portée pour, en priorité, obtenir une réponse rapide permettant de trier des objets ou des milieux. La plupart des moyens mobiles de lutte contre la malveillance reposent sur une reconnaissance de signatures physico-chimiques préalablement « apprises » en laboratoire. Cette réponse non structurale, bien souvent suffisante pour donner l'alerte afin d'engager des

investigations plus poussées ou de réaliser le « screening » d'un lot d'objets, ne constitue pas encore pleinement « force de preuve » de présence effective de telle ou telle molécule. Limitée dans certains cas à une suspicion, cette réponse peut être problématique dans des situations à fort enjeu car elle est susceptible de générer un taux de fausses alarmes non nul. C'est la raison pour laquelle des techniques structurales d'identification de composés chimiques, associés le plus souvent à un module de séparation, continuent de progresser vers une utilisation sur le terrain.

Un certain nombre d'avancées récentes traitent de l'extension du domaine d'application des méthodes de laboratoire vers la recherche de très faibles concentrations de composés présents dans les milieux étudiés. Il en découle le développement d'outils de prélèvements à la fois compatibles à une exploitation par les moyens de laboratoire tout en étant utilisables sur des sites d'analyses éloignés du laboratoire, aussi bien en intérieur qu'en extérieur. Le principal objectif de ces moyens de prélèvement est d'augmenter la portée des moyens d'analyse en accroissant leur sensibilité et leur rayon d'action géographique. L'une des finalités de cette recherche dans la course aux détecteurs de terrain vise à disposer de moyens de référence permettant de s'assurer de la présence effective des molécules recherchées lors des essais en vraie grandeur ou de confirmer une menace détectée par ailleurs. En conséquence, nous nous attacherons ici à ne décrire que les cas de détection de la molécule cible elle-même sans détailler l'aspect détection du « bouquet d'odeurs » l'accompagnant inévitablement et sur lequel s'appuient parfois les détecteurs mobiles existants.

Tableau I - Quelques-uns des principaux explosifs.

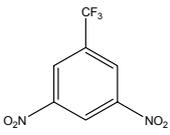
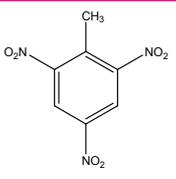
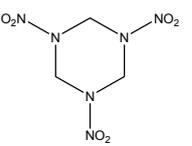
Famille	Nom chimique	Abréviation	Formule
Nitroaromatiques	1-méthyl-2,4,6-trinitrobenzène	Trinitrotoluène (TNT)	
	1-hydroxy-2,4,6-trinitrobenzène	Acide picrique (mélinité)	
	1,2-bis-(2,4,6-trinitrophényl)-éthylène	Hexanitrostilbène (HNS)	
Nitramines ou nitrosamines	1,3,5,7-tétranitro-1,3,5,7-tétraza-cyclooctane	Octogène (HMX)	
	1,3,5-tétranitro-1,3,5-tétraza-cyclooctane	Hexogène (RDX)	
Esters nitriques	1,3-dinitroxy-2,2-bis(nitroxyméthyl) propane	Pentrite (PETN)	
	1,2-dinitrate éthane	Éthylène glycol dinitrate (EGDN)	
	1,2,3-trinitrate propane	Nitroglycérine	
Peroxydes organiques	3,3,6,6,9,9-hexaméthyl-1,2,4,5,7,8-hexaoxacyclononane	Triacétone triperoxyde (TATP)	
	3,4,8,9,12,13-hexaoxa-1,6-diazabicyclo[4.4.4]tétradécane	Hexaméthylène triperoxyde diamine (HMTD)	

Comme pour toute analyse classique, les caractéristiques physico-chimiques de la famille chimique, voire de la molécule étudiée elle-même, ont une grande importance. Pour l'analyste, elles orientent en amont le choix des modes de prélèvement les plus efficaces et en aval les protocoles d'analyse les plus sensibles, tout en donnant des indications pour la métrologie de la chaîne de mesure.

À partir de ce constat, l'analyste est en droit de se poser trois questions clés sur lesquelles la suite du propos sera articulée :

- Comment prélever un échantillon représentatif ?
- Comment analyser cet échantillon avec sensibilité et sélectivité ?
- Comment étalonner la chaîne de mesure ?

Tableau II - Propriétés de quelques molécules nitrées.

Composé nitré	3,5-DNBTF	TNT	RDX
Formule développée			
Masse molaire (g/mol)	236	227	222
Pression de vapeur saturante à 25 °C (Pa)	0,3	10 ⁻³	6,2 x 10 ⁻⁷
Concentration dans l'air (ppbv)	3 000	10	0,0061
Densité relative à l'air des vapeurs	8,1	7,8	7,7

Prélèvements et analyses de traces

Localement, une phase condensée quelle qu'elle soit (solide, liquide), enfermée dans un vase clos de volume plus grand que la phase condensée elle-même, suit les lois de la thermodynamique (minimisation de l'énergie du système) avec une vitesse qui lui est propre (cinétique). À une température donnée, la pression maximale de vapeurs émises à l'équilibre est limitée par ces mêmes lois (pression de vapeur saturante, mélanges). Cette limitation peut être vue comme un inconvénient pour la sensibilité de détection ou comme un avantage dans le cas d'une faible vitesse de volatilisation. Cette petite vitesse, lorsqu'elle est avérée, reflète généralement une faible pression de vapeur du composé. Elle autorise donc une rémanence de traces condensées du composé en question, même après déplacement de la partie massive. Cette rémanence s'avère être très utile sur le terrain puisqu'elle permet une régénération des vapeurs, ce qui est *in fine* favorable pour détecter la présence effective ou le transit d'un explosif donc une menace potentielle.

La famille des nitroaromatiques par exemple comporte des espèces disposant de pressions de vapeur saturante allant de quelques millièmes à quelques pascals. Ces très faibles pressions de vapeur, lorsqu'elles se dégagent dans l'air, produisent des concentrations volumiques $C_{ppbv}^{\hat{a}T}$ assimilées à des traces puisqu'elles sont de l'ordre du ppbv (partie par milliard volumique) :

$$C_{ppbv}^{\hat{a}T} = \frac{P_s}{P_{atm}} \times 10^9 \quad (1)$$

avec P_s la pression de vapeur saturante (Pa) et P_{atm} la pression atmosphérique (Pa).

L'expression des résultats en mg/m³ ($C_{mg/m^3 d'air}$) est de plus en plus rencontrée ; sa conversion en ppbv ($C_{ppbv}^{\hat{a}T}$) est donnée par la relation (2) :

$$C_{ppbv}^{\hat{a}T} = C_{mg/m^3 d'air} \times \frac{10^6 \cdot R \cdot T}{M \cdot P_{atm}} \quad (2)$$

avec R la constante des gaz parfaits (Pa.m³.mol⁻¹.K⁻¹), T la température (K) et M la masse molaire (g.mol⁻¹).

Pour l'analyste, la problématique principale apparaît clairement ; elle revient à chercher non pas une aiguille dans une botte de foin mais bien, dans ce cas, une molécule sur près d'un milliard d'autres constituant l'air ambiant.

Prélèvement représentatif

Le cas particulier de la détection de traces d'explosifs dans l'atmosphère est rendu particulièrement délicat par la faible pression de vapeur saturante de la plupart de ces composés.

Pression de vapeur et concentration dans l'air

Ainsi, les isomères du trinitrotoluène (TNT) présentent une pression de vapeur à 25 °C de quelques millipascals correspondant à une concentration dans l'air de quelques ppbv. L'hexogène (RDX) affiche quant à lui une concentration maximum dans l'air de quelques pptv (partie par trillion volumique).

Le *tableau II* montre que pour des composés nitrés de masse molaire similaire, des écarts extrêmes peuvent apparaître sur les concentrations dans l'air à l'équilibre, soit près de six décades (10⁶). Notons que ces valeurs représentent des ordres de grandeur puisqu'une variabilité est observée suivant le protocole de mesure utilisé.

Ainsi, il est évident que les moyens de prélèvement devront s'adapter à ces niveaux de concentration, notamment par l'usage de concentrateurs.

Densité et localisation du prélèvement

En plus de la concentration théorique dans l'air, il est indispensable pour le préleveur de tenir compte également du poids relatif des vapeurs par rapport à celui de la matrice : l'air.

Le calcul de quelques densités, selon la relation (3), montre que ces molécules produisent des vapeurs lourdes (voir *tableau II*).

$$d = \frac{M}{29} \quad (3)$$

avec d (adim.) densité relative par rapport à l'air (29 g/mol) et M (g/mol) masse molaire de la molécule.

La stratégie de prélèvement intégrera donc ce paramètre physique, particulièrement dans des atmosphères statiques, car si dans le cas de la détection du gaz dihydrogène les détecteurs sont placés au plafond, pour des vapeurs lourdes, l'échantillonnage doit être effectué en position basse dans un milieu non agité.

Concentrateurs

Il existe de nos jours toute une panoplie de concentrateurs dédiés à l'échantillonnage d'air. La majorité d'entre eux fonctionne par piégeage des molécules d'intérêt

sur un matériau solide absorbant, qui est généralement de nature organique. Il s'agit dans la plupart des cas d'un polymère ou d'une résine. Le choix de cet absorbant est lié à la molécule que l'on cherche à concentrer. En effet, il faut choisir un matériau ayant une affinité particulière avec la molécule d'intérêt, et cette affinité doit être suffisamment forte pour retenir la molécule d'intérêt jusqu'à l'analyse. Il s'agit d'interactions de type physisorption ou chimisorption ou les deux à la fois sachant que ces interactions sont rendues d'autant plus favorables qu'elles contribuent à minimiser l'énergie du système. L'interaction doit être plutôt sélective pour retenir le moins possible de molécules annexes sans intérêt pour l'objectif de l'analyse, notamment les molécules constituant l'air, y compris l'eau et le CO₂. Enfin, la capacité d'absorption doit être compatible avec la concentration à analyser. La libération des molécules piégées en vue de leur analyse peut intervenir soit par voie de solvant, soit par voie thermique. Néanmoins dans le cas de la détection de traces, la désorption thermique est préférable car elle comprend moins d'étapes et permet généralement d'éviter les pertes par dilution.

Pour ces concentrateurs, il existe deux types de mise en œuvre possibles sur le terrain : en statique ou en dynamique.

Prélèvement statique

En prélèvement statique, l'absorbant baigne simplement dans l'atmosphère à analyser, et le moteur principal de l'absorption est la diffusion naturelle des gaz de l'atmosphère vers le concentrateur. Il est généralement admis qu'elle suit la première loi de Fick illustrée ici dans sa version la plus simple par la relation (4), laquelle relie le flux de diffusion J au gradient de concentration dc (mol/L) entre deux points distants de dz (m) à une constante près, D (m²/s) représentant le coefficient de diffusion dans le milieu de la molécule considérée :

$$J = -D \left(\frac{dc}{dz} \right) \quad (4)$$

Ainsi la vitesse d'échantillonnage, pour une température et une surface données, dépend essentiellement du coefficient de diffusion de la molécule dans l'air et de la différence de concentration de cette dernière entre la surface du solide absorbant et l'air. La concentration en molécules de l'air est fixée d'une part par la pression de vapeur saturante de la molécule recherchée et d'autre part par l'effet d'écran que peut présenter l'environnement de cette molécule. En pratique, il n'est pas rare que certains expérimentateurs mentionnent une chute d'un facteur 1 000 de la pression réelle par rapport à la pression de vapeur saturante théorique. Si l'opérateur de prélèvement ne peut rien sur la concentration de l'air hormis jouer sur la durée d'échantillonnage, il peut agir par contre sur la concentration à la surface du solide absorbant en choisissant au mieux ce dernier. En effet, plus le solide sera avide en molécules d'intérêt et mieux le « moteur » de la diffusion fonctionnera.

Le choix du solide absorbant repose sur des notions à la fois géométriques (surface spécifique) et physico-chimiques (affinité chimique, interactions privilégiées...). Aujourd'hui, ce choix conserve une part importante d'empirisme basé sur l'expérience. En effet, les outils accessibles permettant de prévoir les paramètres de sorption (vitesse, capacité...) en fonction d'un nouveau couple solide-gaz ne sont pas encore disponibles. Une démarche est actuellement développée en ce sens au CEA Le Ripault. À défaut, l'analyste doit donc se retourner vers la littérature spécialisée, le fournisseur de

concentrateurs ou vers des essais préliminaires pour faire son choix.

Par contre, la description phénoménologique des principaux comportements possibles de la sorption d'un gaz est disponible. Cette sorption d'un gaz ou d'une vapeur à la surface d'un solide, dans les cas les plus simples, peut être modélisée par deux approches uniques ou mélangées : la loi de Henry et l'isotherme de Langmuir. Elles seront abordées plus en détail dans le paragraphe métrologie. Le point commun de ces approches réside dans le fait que la pression du gaz pilote l'absorption de celui-ci par le solide jusqu'à atteindre l'équilibre thermodynamique. Il peut exister des seuils de saturation à forte pression mais elle est rarement atteinte en détection de traces. D'un autre côté, attendre l'équilibre peut être long (plusieurs jours) devant l'importance d'une analyse, compte tenu du faible coefficient de diffusion des molécules étudiées, d'où le recours fréquent à des prélèvements hors équilibre. Ce mode de prélèvement statique hors équilibre permet de réaliser des prélèvements rapides et de rester dans une zone de non-saturation du substrat absorbant. Les micro-extractions en phase solide (SPME : « solid phase micro extraction ») peuvent être utilisées selon ce mode de fonctionnement pour rechercher des traces de vapeurs de nitroaromatiques ou d'explosifs comme le TNT par exemple (figure 1).

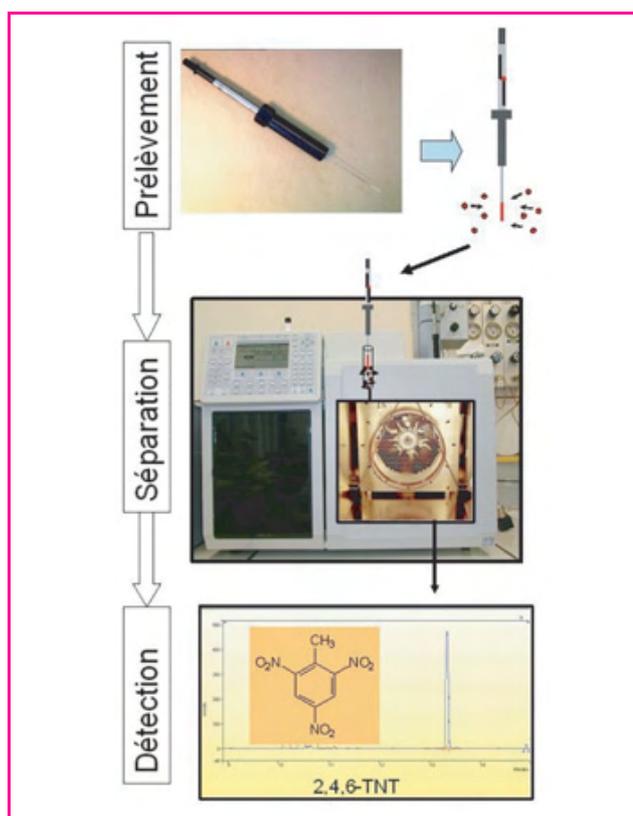


Figure 1 - Analyses de traces dans l'air : exemple de la recherche de TNT par micro-extraction en phase solide (SPME).

Le système de prélèvement par SPME se présente sous la forme d'une fibre de silice fondue recouverte d'un revêtement polymère de quelques dizaines de microns d'épaisseur (figure 2). Développée dans le début des années 1990 par l'équipe canadienne du professeur Pawliszyn, cette méthode d'extraction présente de nombreux avantages : facilité d'utilisation (exempt de dilution par solvant, fibres réutilisables après extraction) et un vaste domaine



Figure 2 - Fibre SPME vue en coupe au microscope électronique à balayage (à droite), vue complète (à gauche).

d'applications par le choix important des types d'adsorbants utilisables en fonction du groupe d'analytes recherchés.

Toutefois, le prélèvement statique atteint ses limites d'usage lorsque des forts mouvements d'air interviennent ou lorsque l'on cherche à améliorer la rapidité ou la limite de détection ; il convient alors de se tourner vers le prélèvement dynamique.

Prélèvement dynamique

De la même façon que pour l'échantillonnage statique, il faut bien choisir la phase adsorbante par rapport à la famille de molécules à piéger. La sorption en elle-même suit les mêmes lois. Par contre, en prélèvement dynamique, un débit d'air à échantillonner est imposé par aspiration au travers de l'absorbant. De ce fait, l'importance de la vitesse de diffusion dans l'air de la molécule cible, grande dans le cas du prélèvement statique, est réduite à la couche limite autour de la surface de l'absorbant dans le cas du prélèvement dynamique. La mécanique des fluides dans les milieux granulaires supplante donc la diffusion pour régir le système.

Le temps de résidence de la molécule dans le voisinage de l'absorbant devient le paramètre prépondérant pour disposer d'une probabilité suffisante de rencontre avec ce dernier. Prenons le cas d'un tube de diamètre fixé et rempli d'absorbant granulaire. La quantité d'absorbant doit donc être suffisante par rapport au débit d'échantillonnage pour piéger la majorité des molécules d'intérêt présentes dans l'air. La relation (5) donne, à une température donnée, la quantité n molaire de molécules piégées dans la phase adsorbante en fonction du débit d'air d'échantillonnage Q (L/min), de la durée de prélèvement t (min), de la concentration moyenne en molécule à piéger \bar{C} (mol/L) et d'une constante k .

$$n = \bar{C}.k.Q.t \quad (5)$$

Pour vérifier la bonne adéquation du débit par rapport à la charge en matériau adsorbant, on s'arrange en pratique pour placer en série deux phases adsorbantes. L'analyse de la phase en aval ne doit pas montrer la présence de molécule cible ; si c'est malheureusement le cas, on aura affaire soit à un choix inadéquat de l'absorbant, soit à un claquage (saturation), soit à un temps de résidence trop court, et il conviendra alors de réduire le débit.

Même s'il est envisageable d'utiliser les SPME en dynamique, il est plus courant de trouver des applications portant sur les extractions en phase solide (SPE : « solid phase

extraction »). Dans ce dernier cas, la quantité d'absorbant engagée est très nettement supérieure à celle des SPME. Il s'agit par exemple de plusieurs dizaines de milligrammes d'absorbant tel que le TENAX[®], conditionnés dans un tube en verre d'un demi-centimètre de diamètre (figure 3).

L'usage du prélèvement dynamique est très répandu maintenant dans le domaine de la surveillance atmosphérique, qu'elle soit environnementale ou au poste de travail. Ce dernier domaine connaît une croissance particulière ces dernières années du fait d'une législation européenne et nationale qui se fait plus complète (CMR, REACH, VLEPC...). Dans ce cas, les tubes SPE sont positionnés à proximité des voies respiratoires de l'opérateur tandis que la pompe est portée à la ceinture, les deux systèmes étant reliés par un tuyau souple. Tout le travail de l'analyste vise, pour une molécule désignée avec ses seuils réglementaires, à mettre au point les paramètres de prélèvement (nature de la phase SPE, débits de prélèvement...), les paramètres de désorption (solvant, quantités mises en jeu, conditions d'extraction...), ainsi que les paramètres de l'analyse en elle-même.

Analyse sensible et sélective

Dans la plupart des cas, encore aujourd'hui, la sélectivité des analyseurs de laboratoire est bien supérieure aux techniques portables. Ce constat place les techniques de laboratoire à l'abri de la plupart des fausses alarmes de détection, qu'elles soient positives (fausse présence) ou négatives (fausse absence), d'où leur intérêt comme référence.

Parmi les techniques d'identification chimique employées aujourd'hui, on trouve les techniques classiques de chimie analytique structurale comme la spectrométrie de résonance magnétique nucléaire, les spectroscopies infrarouge, ultraviolette et visible, la spectrométrie de masse, cette dernière pouvant être couplée à des unités de séparation telles que les chromatographies en phase gazeuse et liquide. Elles permettent généralement une identification et une quantification très précise de l'explosif et sont particulièrement bien adaptées pour évaluer la nature et le niveau de pollution d'un site. Par contre, de par leur encombrement, leur coût et leur utilisation qui nécessite un spécialiste, elles ne sont pas encore toutes prêtes pour un usage sur le terrain.

Les appareils de laboratoire actuels disposent intrinsèquement d'une limite de détection très peu élevée face aux concentrations atmosphériques indiquées ci-dessus. Les moyens de détection utilisables en laboratoire, bien que certains soient parfois déplaçables sur le terrain sont généralement peu mobiles du fait de leur encombrement et des servitudes associées. Ils disposent néanmoins de l'avantage précieux de pouvoir fournir une information très précise sur la nature chimique des molécules recherchées associable si besoin à une quantification. De plus, la présence d'un mélange de molécules n'est généralement pas un problème pour ces techniques car les plus performantes disposent d'unités de séparation moléculaire intégrées. Pour



Figure 3 - Exemples de tubes d'extraction en phase solide (SPE).

élargir la gamme de travail de ces outils, l'idée d'utiliser des concentrateurs de molécules en amont des analyseurs a fait son chemin depuis quelques années.

Cette sensibilité, réduite pour les matrices gazeuses, impose donc l'usage d'un concentrateur. Le cas particulier de la détection de traces d'explosifs dans l'atmosphère en est un exemple. Pour minimiser les pertes lors de la désorption des concentrateurs, il est nécessaire de privilégier certaines techniques analytiques plus que d'autres. Depuis quelques années, le CEA Le Ripault s'est ainsi intéressé à l'utilisation d'outils de prélèvement de terrain et d'analyse de laboratoire pour la détection et/ou le dosage de composés nitroaromatiques présents dans l'air. Une démarche a été engagée sur les méthodes de prélèvement permettant d'accroître de façon importante la portée des analyseurs de laboratoire tels que les chromatographes en phase gazeuse qui sont particulièrement bien adaptés à la recherche de traces associée à l'usage de concentrateurs. Les concentrateurs à base de fibres SPME permettent *via* l'analyse par chromatographie de donner rapidement une évaluation du niveau de concentration en composés nitroaromatiques, soit effectivement présents dans l'air, soit se dégageant d'un objet.

Cette technique permet d'améliorer classiquement d'un facteur 100 à 1 000 la sensibilité des techniques d'analyse telles que la chromatographie en phase gazeuse (CPG) couplée à des détecteurs sensibles tels que la spectrométrie de masse ou la capture d'électrons. L'absorption des composés chimiques présents dans l'atmosphère repose sur le principe d'un équilibre de partage entre l'échantillon et le revêtement polymère. La fibre est montée sur un support permettant son analyse directe en CPG *via* une désorption thermique à une température d'environ 250 °C. Cette désorption a lieu dans l'injecteur du chromatographe qui transfère les molécules de la fibre vers la colonne chromatographique en vue de leur détection. Différents détecteurs peuvent alors être utilisés en fonction de l'information recherchée :

- le détecteur structural tel que le spectromètre de masse qui est utile pour l'identification chimique comme par exemple la différenciation des isomères du dinitrobenzène (DNB). Ces moyens de laboratoire permettent le prélèvement, la séparation et l'identification de molécules sœurs de même masse moléculaire et de mêmes fonctions chimiques avec pour seule différence la position de ces dernières sur le noyau aromatique (*figure 4*) ;
- les détecteurs spécifiques employés pour une recherche de sensibilité élevée vis-à-vis de molécules comportant

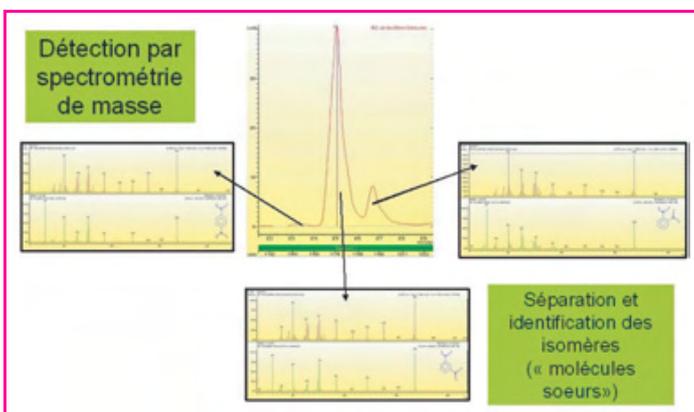


Figure 4 - Séparation des isomères du DNB par SPME-GC-MS.

des groupements nitrés comme le montre l'exemple de l'utilisation d'un détecteur à capture d'électrons pour la détection du TNT (*figure 1*).

Ce dernier composé dispose à 20 °C d'une pression de vapeur de l'ordre du ppbv. Autrement dit, laissé à 20 °C, le TNT disperse ses vapeurs dans l'air pour atteindre au maximum une concentration d'environ une molécule pour un milliard de molécules d'air. Une fibre SPME, placée quelques minutes dans cet environnement, permet après analyse de visualiser très nettement la présence de TNT (*figure 1*). On remarque que même à ce faible niveau de concentration, la technique dispose encore d'un très fort rapport signal sur bruit, supérieur à 100, ce qui ouvre l'horizon pour atteindre des limites de détection encore plus extrêmes, par exemple lorsque les vapeurs de TNT sont diluées ou masquées.

Étalonnage de la chaîne de mesure

La mise au point de protocoles de mesure éprouvés fait appel à une démarche analytique métrologique permettant de maîtriser la chaîne complète d'événements : prélèvement sur le terrain, conservation des échantillons et analyse. Les optimisations de l'analyste visent à minimiser les pertes lors des différentes étapes de transfert par une qualification la plus rigoureuse possible.

Prélèvement statique

Dans le cas du prélèvement statique, il est difficile de réaliser un étalonnage par parties ; aussi cherche-t-on à qualifier en une seule fois la chaîne complète, le plus souvent par l'établissement d'un seuil *via* un étalonnage adapté. La disponibilité d'étalons commerciaux conditionnés en bouteille de gaz n'est pas chose courante pour les molécules dont il est question ici, et même si elle l'était, il faudrait s'assurer de la validité du flux sortant de la bouteille. Pour cette dernière raison, il est préférable, et c'est souvent le seul recours, de réaliser systématiquement des étalons frais à la demande. À cette fin, on peut s'inspirer de la norme NF 203 qui propose une réalisation d'atmosphère étalon par dilution d'un volume connu à la pression de vapeur saturante de la molécule à détecter. Le prélèvement s'effectue en plongeant, pendant une durée calibrée, la SPME dans ce milieu isolé de l'extérieur *via* un septum, pour la charger en molécules à détecter. L'analyse de la SPME fournit un point d'étalonnage permettant de relier l'aire du pic obtenu avec la concentration préparée par dilution. Pour éviter de travailler en relatif sur la dilution, il est utile de disposer de la valeur de la pression de vapeur saturante à la température de travail.

Les pressions de vapeur saturante des molécules sont généralement tabulées dans la littérature pour les composés les plus courants. Pour les composés moins répandus, elle peut être néanmoins mesurée de différentes façons dont l'une fait intervenir la thermogravimétrie par l'intermédiaire d'une cellule de mesure spéciale dite « à effusion » exploitant la relation (6). Cette méthode permet de déterminer des pressions de vapeurs p supérieures à 10^{-4} Pa.

$$p = \frac{\Delta m}{\Delta t} \cdot \frac{1}{s} \cdot \sqrt{\left(\frac{2\pi RT}{M} \right)} \quad (6)$$

avec $\Delta m/\Delta t$ la vitesse de perte de masse au travers de l'orifice d'effusion de surface s , T la température, R la constante des gaz parfaits et M la masse molaire.

Une autre précaution métrologique très importante à observer consiste à vérifier systématiquement l'absence d'effet mémoire de la SPME, par exemple en l'injectant une

seconde fois pour être sûr que la fibre est de nouveau prête à l'emploi – les fibres étant généralement réutilisables au moins une centaine de fois dans les cas favorables. Cela permet d'affirmer lors de l'injection suivante que toute la chaîne de mesure est propre et que s'il y a détection, il ne s'agit pas d'un effet mémoire dû à l'analyse antérieure. Ce cas à bannir absolument peut néanmoins se produire en phase de réglage lorsque l'on utilise par exemple des températures de désorption pas assez élevées.

Prélèvement dynamique

Dans le cas du prélèvement dynamique par SPE, il est également quasi incontournable de réaliser un étalonnage de la chaîne complète. Pour cela, il convient d'exposer l'absorbant à un débit d'air fixé contenant une concentration moyenne connue en molécules à doser. L'un de ces moyens, décrit dans la norme NF X 43-267, consiste à doper l'absorbant, ou une petite installation située en amont du tube SPE, par une quantité connue d'une solution pure ou diluée de la molécule à piéger, d'aspirer le volume d'air défini, puis de contrôler par analyse en retour que la totalité de l'ajout a été transféré sur l'absorbant. L'analyse de l'absorbant, reliée à la concentration moyenne d'exposition, fournit l'un des points de l'étalonnage.

Les précautions de double injection sont aussi importantes que pour les SPME lorsque les absorbants sont utilisés en désorption thermique.

Conservation

Comme nous l'avons vu dans les paragraphes précédents, le mode d'absorption du solide – SPME ou SPE – est susceptible de suivre principalement deux lois : Henry et Langmuir.

La loi de Henry, donnée par la relation (7), traite de la dissolution du gaz dans le solide (ici organique : polymère, élastomère...).

$$C_s^H = k_D \cdot p \quad (7)$$

Cette relation relie la concentration volumique dans le solide, à proximité de la surface, C_s^H (mol/L), avec la pression partielle de la vapeur considérée p (Pa) via une constante k_D (mol.L⁻¹.Pa⁻¹) dépendant du couple gaz-solide et de la température. Elle modélise une famille de sites d'absorption de gaz dans une phase condensée directement proportionnelle à la pression de vapeur en équilibre. Plutôt utilisée dans le cas des liquides, il n'est pas rare de trouver des auteurs signalant son applicabilité au cas des solides. Néanmoins, cette loi ne s'applique que pour de très faibles concentrations, ce qui est finalement le cas ici.

L'isotherme de Langmuir, donnée par la relation (8), traite quant à elle de l'adhésion d'une monocouche du gaz sur les parois des cavités accessibles d'un solide (microvides, porosités, surface). Cette relation relie la concentration molaire de surface du solide C_s^L à la pression partielle de la vapeur considérée p (Pa), un taux d'occupation des sites d'adsorption b et une concentration surfacique maximale C_{max} . Elle modélise une famille de sites d'adsorption de gaz dans une phase solide.

$$C_s^L = \frac{C_{max} \cdot b \cdot p}{1 + b \cdot p} \quad (8)$$

Ces deux lois illustrent respectivement l'absorption et l'adsorption. Elles permettent de rendre compte des phénomènes de piégeage, mais également d'attirer l'attention sur la réversibilité des phénomènes de sorption,



Figure 5 - Fibre SPE montée sur sa pompe de prélèvement (prélèvement à poste fixe).

et par voie de conséquence sur l'obligation de prendre des mesures particulières pour la conservation des échantillons entre le prélèvement et l'analyse. Il y a trois principales notions à respecter : le volume libre, la température et les matériaux annexes.

Après le prélèvement (figure 5), il est nécessaire de confiner le solide absorbant de la façon la plus étanche possible afin de réduire au strict minimum le volume libre d'expansion des pressions d'équilibre au-dessus du solide au sens de Henry et Langmuir et de limiter ainsi les pertes. Ces deux lois font intervenir des constantes qui varient avec la température selon une loi d'Arrhenius. Il en découle que l'augmentation de la température tend à transférer la molécule d'intérêt en phase gaz ; c'est le principe de la désorption thermique appliquée dans l'injecteur chromatographique. On s'assurera donc qu'entre le prélèvement et l'analyse, l'échantillon ne subit pas de hausse immodérée de sa température (voiture au soleil, température corporelle...).

Enfin, on prendra soin d'éviter de mettre en contact le volume libre du matériau absorbant avec des matériaux plastiques, ces derniers pouvant alors se comporter sur une longue durée comme de véritables absorbants et conduire à des pertes directes.

À la lumière du mécanisme de piégeage illustré par ces deux lois, il en résulte qu'il faut bien choisir les matériaux et leur localisation sur le chemin du gaz à échantillonner. Cela revient à réduire C_s^H en utilisant des matériaux non perméables (verre, métal) et à privilégier des matériaux les plus lisses possibles pour limiter également C_s^L .

Analyse

Il est important de vérifier que le programme de température du chromatographe n'affecte pas de manière non maîtrisée l'intégrité des molécules à doser. Ceci est particulièrement vrai pour les explosifs, ces derniers présentant une nature thermolabile certaine qui peut perturber leur analyse chromatographique en l'absence de précaution. Il est nécessaire de jouer sur la température des pièces chaudes du chromatographe GC ainsi que sur les durées de résidence de la molécule thermolabile dans ces



Figure 6 - Exemples appareils commerciaux de détection d'explosifs.

zones chaudes. On conçoit bien la présence d'un compromis à trouver entre une température la plus basse possible pour éviter une dégradation rapide de l'analyte et une température suffisamment haute pour désorber complètement le concentrateur.

Application

Le CEA Le Ripault a ainsi mis au point une approche complète pour doser des dérivés nitroaromatiques dilués dans l'air jusqu'à quelques ppbv en basant le développement sur les travaux de l'Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS) et sur les normes en vigueur. La désorption des SPE s'effectue par voie de solvant et l'analyse est réalisée par chromatographie en phase gazeuse.

Conclusion

La détection de traces de molécules dans l'air et en particulier des explosifs demande l'usage de concentrateurs performants afin de diminuer astucieusement les limites de détection des outils analytiques tels que les chromatographes en phase gazeuse. Moyennant quelques précautions, cette configuration analytique permet l'accès à des concentrations sub ppbv dans l'air. Le cas du TNT par exemple en est l'illustration.

Compte tenu des atouts indéniables des analyseurs de laboratoire pour identifier les molécules et des avancées actuelles en matière de miniaturisation, ils seront disponibles sur le terrain à court terme. Ils viendront idéalement compléter les détecteurs portables et rapides en plein développement actuellement (figure 6). C'est une combinaison de techniques de détection portables et rapides et de techniques

structurales qui répondra à l'ensemble de la problématique de détection d'explosifs.

Pour en savoir plus

SPE

- Kanehashi S., Nagai K., Analysis of dual-mode model parameters for gas sorption in glassy polymers, *J. Membr. Sci.*, **2005**, 253, p. 117.
- Normes AFNOR NF X 20-203, **1981** ; NF EN ISO 16017-1, **2001** ; NF X 43-267, **2004** ; NF ISO 16000-6, **2005**.
- *Explosifs nitrés - Fiche 058*, MétroPol - INRS, CRAM, mise à jour le 5/09/2001, disponible sur [www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/IntranetObject-accesParReference/Metropol%20058/\\$File/058.pdf](http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/IntranetObject-accesParReference/Metropol%20058/$File/058.pdf) (consulté le 14/09/2009).

Analyse

- Yínon J., Zitrin S., *Modern Methods and Applications in Analysis of Explosives*, J. Wiley & Son, **1993**.
- Faye T., *Récents développements de sources externes adaptées à l'ionisation négative sélective dans un piège ionique : application à l'analyse spécifique des explosifs*, Thèse de l'Université Paris 6, **2000**, p. 438.
- Fetterolf D.D., Donnelly B., Lasswell L.D., Portable instrumentation: new weapons in the war against drugs and terrorism, *Proc. SPIE*, **1993**, 2092, p. 40.

SPME

- Martos P.A., Pawliszyn J., Time-weighted average sampling with solid-phase microextraction device: implications for enhanced personal exposure monitoring to airborne pollutants, *Anal. Chem.*, **1999**, p. 1513.
- Pawliszyn J., *Solid Phase Microextraction - Theory and Practice*, Wiley-VCH, **1997**.
- Pawliszyn J., Smith R.M., *Applications of Solid Phase Microextraction*, The Royal Society of Chemistry, Chromatography Monographs Series, Cambridge, **1999**.
- Scheppers Vercinsky S.A., *Solid Phase Microextraction: A Practical Guide*, Marcel Dekker, New York, **1999**.



A. Bry

C. Frénois

S. Nony

A. Forzy

Alain Bry est ingénieur d'affaire, **Céline Frénois**, ingénieur de recherche, **Solenne Nony** et **Alexandre Forzy**, techniciens supérieurs, et **Lionel Hairault**, chef du Laboratoire de physico-chimie, au CEA Le Ripault*.

* CEA Le Ripault, BP 16, 37260 Monts.
Courriels : alain.bry@cea.fr, celine.frenois@cea.fr,
solenne.nony@cea.fr, alexandre.forzy@cea.fr,
lionel.hairault@cea.fr



L. Hairault



Le CNRS fête ses 70 ans !

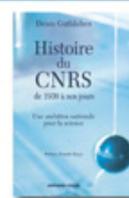
Créé le 19 octobre 1939 à l'initiative du physicien et prix Nobel Jean Perrin, le Centre national de la recherche scientifique est devenu au fil d'une histoire riche et mêlant grands projets, découvertes et aventures humaines, un acteur incontournable de la recherche internationale.

Pour célébrer cet anniversaire, le CNRS vous propose :

- la parution de l'ouvrage *Histoire du CNRS de 1939 à nos jours - Une ambition nationale pour la science* de Denis Guthleben (voir p. 62) et d'un numéro spécial de *La revue pour l'histoire du CNRS* ;
- un séminaire (organisé par le Comité pour l'histoire du CNRS) : « L'aventure européenne du CNRS » avec une conférence par mois jusqu'en mai 2010 à Paris ;
- une exposition itinérante de photos anciennes inédites : « Quoi de neuf dans le passé ? » ;
- et sur tout le territoire, des événements à ne pas manquer !

Retrouvez le programme et plus encore sur le site consacré à l'événement :

www.cnrs.fr/70ans



70 ans d'années scientifiques

Le saccharose et l'isomaltulose

Deux exemples de sucres pour la synthèse de dérivés fonctionnels ou de synthons pour la chimie fine

Yves Queneau

Résumé Certains des enjeux fondamentaux de l'utilisation de sucres comme matière premières pour la chimie sont abordés dans cet article en prenant comme exemples le saccharose et l'isomaltulose, deux disaccharides très disponibles.

Mots-clés Sucres, valorisation, biomasse, agroressources, synthons.

Abstract **Sucrose and isomaltulose: two examples of sugars for the synthesis of functional derivatives and synthons for fine chemistry**

Some fundamental aspects of the use of carbohydrates as raw materials for chemistry are discussed in this paper taking sucrose and isomaltulose, two very available disaccharides, as examples.

Keywords Carbohydrates, valorization, biomass, agroressources, synthons.



© Bernard Bailly – Fotolia.com.

La raréfaction des ressources fossiles induit des changements dans les esprits des chimistes et dans les stratégies de l'industrie chimique. L'exploitation de ressources renouvelables, issues pour l'essentiel de la biomasse végétale, est devenue un axe de recherche important. Pour l'énergie, la filière « agrocarburants » (biodiesel, bioéthanol) est déjà bien établie, et elle évolue maintenant vers des voies dites de deuxième et troisième générations, basées sur l'utilisation de la plante entière ou de co-produits impropres à l'utilisation alimentaire. Concernant les ressources nécessaires à l'industrie chimique, pour fabriquer tous les produits et objets d'utilisation quotidienne et autres principes actifs – peintures, détergents, lubrifiants, encres, intermédiaires pour la synthèse des médicaments... –, la lumière du soleil ou l'hydrogène ne pourront jamais remplacer les ressources organiques de la biomasse.

Dans ce contexte, les matières premières issues de productions agricoles sont donc des ressources précieuses [1], et parmi celles-ci, les sucres représentent une famille de molécules particulièrement intéressante, dans laquelle on peut distinguer deux sous-familles : les polysaccharides et les petits sucres (mono- et oligosaccharides). C'est de ces derniers que traitera cet article en prenant deux exemples, le saccharose et l'isomaltulose, deux disaccharides très disponibles (figure 1). Le saccharose est produit à l'échelle

impressionnante de 169 millions de tonnes (Mt) par an (chiffres 2007-2008), dont près de 80 % par extraction de la canne à sucre et 20 % par extraction de la betterave à sucre. L'isomaltulose (ou palatinose®) est un disaccharide réducteur obtenu à partir du saccharose par une conversion enzymatique qui coupe puis réassocie différemment les parties glucose et fructose (6- α -D-glucopyranosyl-D-fructofuranose). L'isomaltulose est produit ainsi à l'échelle industrielle : environ 80 000 t/an.

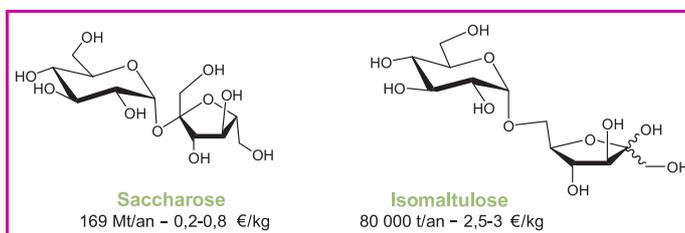


Figure 1 - Structure et production annuelle du saccharose (extraction canne à sucre ou betterave) et de l'isomaltulose (bioconversion).

La richesse fonctionnelle et la diversité structurale des sucres sont à la fois une chance, car de nombreux types de cibles fonctionnelles peuvent être envisagés, et une contrainte, car le peu de généralités de leur chimie et leur relative fragilité chimique apparaissent souvent comme des limitations à leur utilisation. Ceci dit, plusieurs réalisations et succès industriels sont là pour démontrer que les sucres offrent de réelles opportunités en tant que matières premières renouvelables [1-3], comme par exemple les alkylpolyglucosides (APG) dans le domaine des tensioactifs [4]. Dans le domaine cosmétique, plusieurs développements récents viennent confirmer l'intérêt de la démarche. Le Pro-Xylane™ est un C-xyloside dont L'Oréal a découvert les propriétés « anti-âge » sur la peau dues à son action sur la biosynthèse des glycosaminoglycanes (GAG) et a développé une synthèse industrielle très respectueuse de l'environnement [5] (figure 2). Un bel exemple de chimie

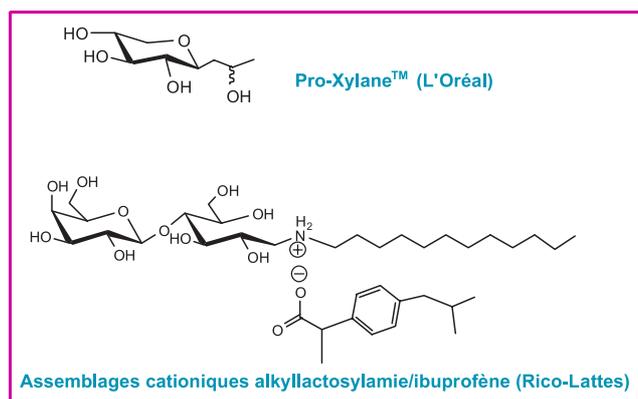


Figure 2 - Exemples de nouveaux actifs cosmétiques.

verte, qui met en valeur la réaction de Lubineau de synthèse des C-glycosides par simple réaction d'un sucre avec une β -dicétone, dans l'eau, en milieu basique [6] (figure 3). D'autre part, deux nouveaux produits ont été récemment développés par l'équipe d'Isabelle Rico-Lattes (CNRS, Laboratoire des interactions moléculaires et réactivité chimique et photochimique de l'Université Paul Sabatier, Toulouse) et Pierre Fabre Dermocosmétiques, l'un mettant en jeu des formulations à base de glycoamphiphiles catanioniques qui augmentent l'activité anti-inflammatoire de principes actifs [7], et l'autre exploitant les propriétés anti-inflammatoires spécifiques du Selectiose®, dérivé du rhamnose [8] (figure 2).

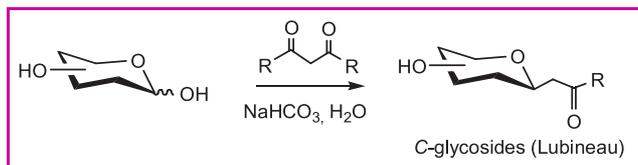


Figure 3 - La réaction de Lubineau conduisant aux C-glycosides.

La chimie du saccharose

À partir de saccharose, plusieurs produits ont connu un beau succès : les esters d'acides gras et de saccharose (sucroesters) qui sont bien implantés dans le domaine des émulsifiants, les fructooligosaccharides (Actilight®) développés par Tereos et Meiji (Béghin-Meiji), obtenus par biotechnologie et commercialisés en tant qu'additifs alimentaires, les polyesters d'acides gras développés par Procter & Gamble, substitués non caloriques de matières grasses (Olestra® ou Olean®) qui conduisent à un goût et une texture comparables aux huiles et graisses habituellement employées pour la friture et sont utilisés pour la fabrication de chips, et le Sucralose® ou trichlorogalactosucrose dans le domaine des édulcorants de synthèse, développé par Tate and Lyle et commercialisé sous le nom de marque de Splenda® (figure 4). D'autres applications ont été trouvées pour des dérivés acétylés comme activateurs de blanchiment, des dérivés persulfatés, ou encore des polymères [1-4, 9].

Dans cette chimie, une fois le type de cible défini, la difficulté se situe au niveau des méthodes de transformation qui doivent être aussi directes que possible, sacrifiant du même coup l'arsenal classique de la chimie des sucres basée sur l'emploi subtil des groupements protecteurs. Compte tenu de la polyfonctionnalité du saccharose (huit fonctions alcool dont trois primaires, deux fonctions cétal

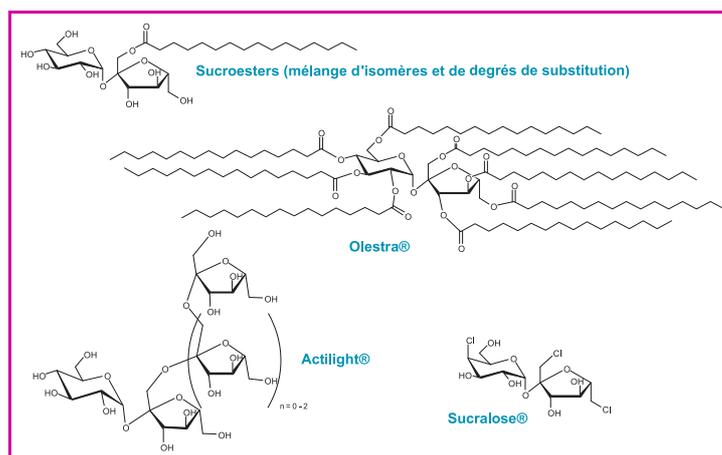


Figure 4 - Exemples de dérivés d'intérêt industriel issus du saccharose.

aux positions anomériques), se pose alors la question du contrôle de la sélectivité des transformations, soit sur le plan du nombre de groupes hydroxyle fonctionnalisés (degré de substitution), soit sur celui de la position substituée (régio/chimiosélectivité) [9].

Pour illustrer les conséquences de ces deux types de sélectivité sur les propriétés des dérivés en solution ou à l'état pur, citons l'exemple d'esters gras de saccharose, émulsifiants alimentaires et cosmétiques sur le marché (E 473) : pour le degré de substitution, un ester stéarique monosubstitué stabilise les émulsions huile dans l'eau, alors que le diester correspondant stabilise les émulsions eau dans huile (figure 5), et sur le plan de la position sur le sucre, le rayon hydrodynamique des micelles d'un monopalmitate varie sensiblement quand la chaîne grasse se situe vers une extrémité du sucre (en position 6 ou 6') ou sur une position plus centrale (1'). Ceci a été récemment démontré par la mesure des coefficients de diffusion par spectroscopie RMN 2D (PGFSE : « pulse gradient field spin-echo ») [10]. À l'état pur, la position de la chaîne hydroxyakyléther sur le squelette du saccharose modifie les propriétés thermotropes, conduisant à des phases soit lamellaires, soit colonnaires (figure 6) [11]. Des variations importantes de stabilité des

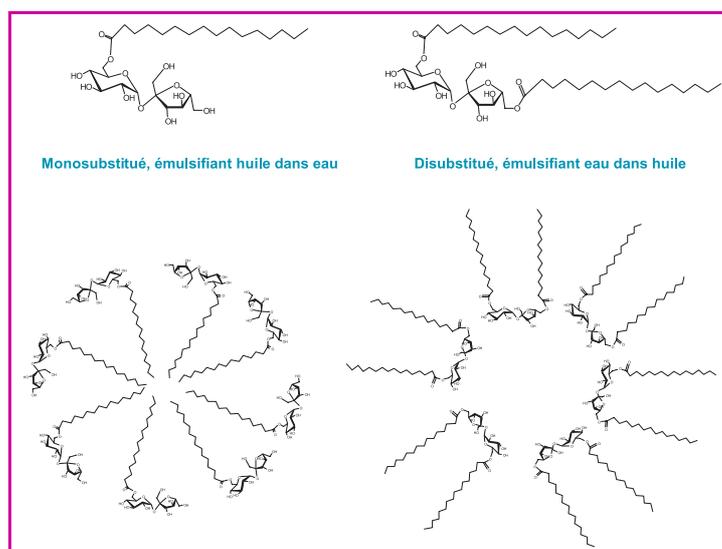


Figure 5 - Influence du degré de substitution sur les propriétés d'auto-organisation en solution.

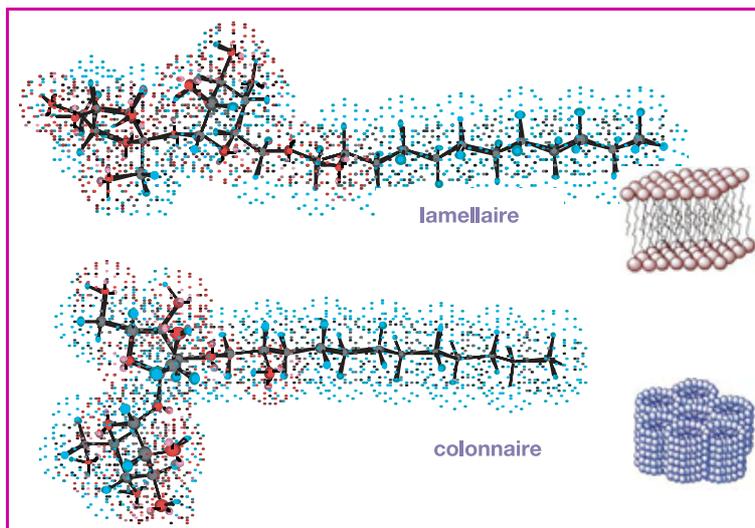


Figure 6 - Influence de la position de la chaîne sur le comportement thermotrope d'hydroxyalkyléthers de saccharose, en position 6 (en haut) et 3' (en bas).

phases lamellaires de sucrodiesters ont aussi été observées [12].

Il est donc crucial de maîtriser au mieux ces sélectivités, ce qui amène, au niveau fondamental, à se poser les questions suivantes : quelles propriétés intrinsèques peuvent être exploitées pour transformer sélectivement les sucres non protégés en peu d'étapes, c'est-à-dire en s'affranchissant de séquences de protection/déprotection ? Viennent alors plusieurs autres questions : quelle est la réactivité des sucres non protégés ? Quels sont les milieux réactionnels et les types de catalyse adaptés à leur chimie ? Comment mettre en œuvre une chimie plus directe et plus propre, qui respecte, voire qui anticipe, des contraintes de plus en plus sévères ?

Quelles sont alors les sources de sélectivité dans la chimie du saccharose ? Ses deux atomes de carbone anomériques engagés dans une liaison glycosidique, le saccharose ne dispose pas de fonction aldéhydique (ou hémiacétalique) facilement exploitable, contrairement au glucose. De plus, cette liaison glycosidique est spécialement sensible (chaleur, conditions acides), ce qui limite d'autant sa chimie. Il faut donc s'en remettre aux différences entre les diverses fonctions alcool, dont la réactivité relative qui résulte d'effets structuraux et électroniques ne doit surtout pas être réduite à la simple comparaison primaire > secondaire. Certes, quand des électrophiles très encombrés sont utilisés, la substitution a lieu sur les positions primaires, principalement OH-6 et OH-6', tandis que la dernière des trois, OH-1', est moins réactive en raison de la proximité d'un centre quaternaire. Mais la position la plus acide [9, 13a], et la plus réactive dans nombre de cas, est la position OH-2 (figure 7) [13b]. Si l'on étudie la distribution des différents

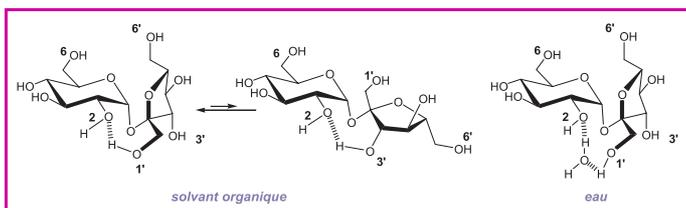


Figure 7 - Conformation du saccharose en solution.

régioisomères monosubstitués formés par des réactions d'éthérisation, la préférence est souvent marquée en faveur de cette position 2, et dans une moindre mesure envers les positions 1' et 3'. Ces trois positions ont comme point commun d'être portées par un atome de carbone proche d'un carbone anomère et d'être impliquées dans un réseau de liaisons hydrogène intramoléculaires. Même en phase aqueuse, cette particularité est vérifiée [14]. Dans le cas des estérifications, la migration de fonctions ester des positions secondaires vers les positions primaires conduit à une distribution finale thermodynamique. La distribution des esters formés en cours de réaction, avant migration, permet d'estimer quelles sont les positions les plus réactives [15].

Parmi les méthodes d'estérification, l'une consiste à faire fonctionner dans le sens de la synthèse des enzymes qui normalement servent à hydrolyser des fonctions ester ou amide (des hydrolases), exploitant ainsi le principe de réversibilité des réactions enzymatiques.

L'avantage de telles réactions, bien décrites depuis de nombreuses années, est leur régiosélectivité élevée [16]. Pour ce qui concerne l'estérification du saccharose catalysée par des protéases, la limitation essentielle (en dehors de la disponibilité des enzymes) se situe au niveau du choix du milieu réactionnel, car il existe peu de solvants compatibles à la fois avec d'une part la stabilité et l'activité des enzymes, et d'autre part la solubilité du sucre, qui n'est élevée que dans l'eau, le DMF, le DMSO, la pyridine... Les protéases sont connues pour bien « fonctionner » dans le DMF, conduisant dans le cas du saccharose à des esters substitués en OH-1' avec une grande sélectivité (> 90 %), même dans le cas d'une protéase brute telle que la protéinase N (Fluka) issue de *Bacillus subtilis* [17]. Les lipases, elles, sont plutôt actives dans l'acétone ou le *tert*-butanol. Certains petits sucres, assez solubles dans de tels solvants, peuvent donc être acylés dans ces conditions, mais ce n'est pas le cas du saccharose non protégé, trop peu soluble. Par contre, des dérivés fonctionnalisés du saccharose, « hydrophobisés » et donc plus solubles dans ces solvants (par exemple les monoesters obtenus par réaction catalysée par une protéase), peuvent subir une deuxième estérification catalysée par une lipase, sélective de la position 6', conduisant ainsi aux diesters 1',6' [18] (figure 8).

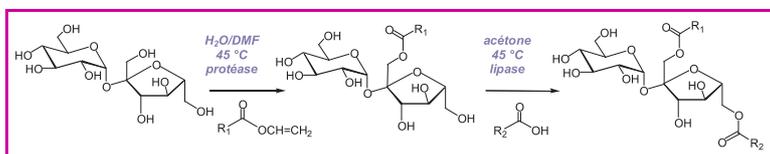


Figure 8 - Obtention sélective d'esters 1' et de diesters 1',6' par enchaînement de deux réactions enzymocatalysées.

Bien que le propos principal de cet article soit de mettre en évidence la contribution de la synthèse chimique à la fonctionnalisation des sucres et en particulier du saccharose, il faut signaler l'importance grandissante des bioconversions, qui font l'objet de plusieurs chapitres et revues récents [1, 19].

Quand nous avons eu besoin de préparer des séries de composés de structure bien définie et ainsi de mettre en évidence l'influence de plusieurs paramètres sur les

propriétés en solution et à l'état pur (vide supra), les esters substitués en OH-1' et les diesters OH-1';OH-6' ont donc été obtenus par catalyse enzymatique. La réaction de Mitsunobu, alternative très efficace en termes de sélectivité, mais bien sûr inadaptée à des développements industriels pour ce type de cible, a permis d'obtenir les échantillons de référence pour les esters en positions OH-6, OH-6' ou les diesters OH-6;OH-6'. Efficace et sélective, cette réaction conduit aussi comme sous-produits à des dérivés de déshydratation par étherification intramoléculaire, qu'il faut savoir repérer et éliminer si nécessaire [20]. Les sucroesters commerciaux sont produits sous la forme de mélanges d'isomères de position et de degré de substitution, par transestérification d'esters méthyliques d'acides gras en milieu basique, souvent réalisée dans un solvant dipolaire aprotique. Plusieurs procédés suggèrent la possibilité d'éviter l'emploi de solvants [21].

La différence de réactivité entre les différentes positions et les particularités structurales du saccharose permettent d'observer de bonnes sélectivités dans le cas de plusieurs autres transformations, telles que l'acétalisation en position 4,6, l'oxydation des positions primaires par le système O_2/Pt ou TEMPO/NaOCl, l'oxydation en position 3 par bioconversion impliquant la D-glucoside 3-déhydrogénase d'*Agrobacterium tumefaciens* [22]. Toutes ces transformations sont bien détaillées dans plusieurs revues [1-3, 9, 19, 23]. Un dernier point sur lequel il est intéressant d'insister est la capacité du saccharose à réagir plus vite que l'eau en raison de l'acidité particulière de OH-2. Ceci permet la formation, en milieu aqueux, d'esters par réaction avec des chlorures d'acides, de carbonates mixtes par réaction avec des chloroformates, d'éthers par réaction avec des époxydes, de carbamates par réaction avec des isocyanates, en dépit de la compétition avec l'hydrolyse directe de ces espèces électrophiles connues pour leur réactivité vis à vis de l'eau (figure 9) [15, 24]. Lorsque ces réactions impliquent un substrat hydrophobe (comme cela est le cas pour la préparation de molécules tensioactives), les premiers produits formés se localisent spontanément à l'interface, ce qui conduit à une polysubstitution rapide et souvent non désirée. La déstructuration du milieu par ajout d'un co-solvant et l'utilisation de catalyseurs adaptés sont des voies qui ont permis de surmonter cette limitation et d'orienter les réactions vers les produits de faible degré de substitution [24-25].

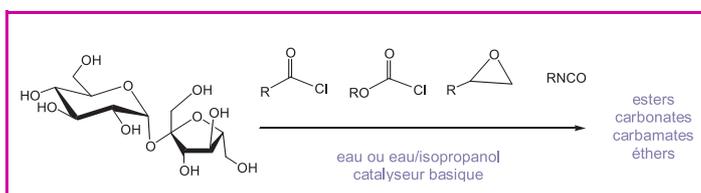


Figure 9 - Transformations du saccharose en milieu aqueux.

La chimie de l'isomaltulose – Synthèse et utilisations des synthons carboxyméthyl glycosides lactones

Le palatinose ou isomaltulose (6- α -D-glucopyranosyl-D-fructofuranose) est un « cousin » du saccharose, combinant aussi glucose et fructose mais reliés différemment l'un à l'autre, et qui est obtenu par bioconversion à partir du saccharose et produit ainsi à l'échelle industrielle [26]. Son

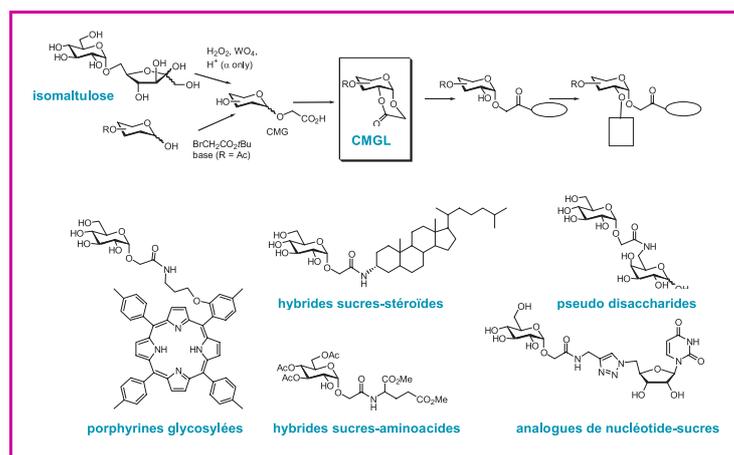


Figure 10 - Synthèse α -CMGL et produits de couplage.

prix d'environ 3 €/kg lui confère le même attrait pour être utilisé comme substrat chimique et plusieurs équipes en ont exploré la réactivité [27]. Pour notre part, nous avons étudié l'oxydation du palatinose par le peroxyde d'hydrogène en milieu acide, réaction qui conduit au carboxyméthyl glucoside (α -CMG) (figure 10) [28]. Le CMG s'est révélé être le précurseur de la carboxyméthyl glucoside lactone (CMGL), une nouvelle lactone bicyclique qui possède une forte capacité à réagir avec les espèces nucléophiles [29]. D'autres voies de synthèse de CMGL par alkylation anomérique ont permis d'étendre la famille de synthons à de très nombreux mono- et oligosaccharides, donnant ainsi accès à une variété de nouveaux pseudo conjugués mono- et difonctionnels [30].

Conclusion

Afin de mettre en évidence les enjeux fondamentaux de l'utilisation de sucres comme matières premières pour la chimie, les bases de la chimie des sucres non protégés ont été rappelées en prenant l'exemple du saccharose. Le contrôle de la sélectivité des transformations apparaît comme l'un des aspects essentiels car les propriétés des produits varient fortement avec le degré de substitution et la régiochimie.

Plusieurs exemples de réalités industrielles (APG, sucroesters...) valident la démarche qui consiste à utiliser les sucres comme matières premières, et plusieurs molécules récemment développées viennent encore la renforcer. Bien que la renouvelabilité soit devenue un avantage, voire maintenant une nécessité, il serait réducteur de considérer les sucres seulement comme des ressources de substitution pour l'énergie. En effet, leur richesse fonctionnelle et structurale permet de les envisager comme éléments de construction pour la synthèse de nombreuses cibles, soit pour des applications dans les domaines des matériaux ou des tensioactifs, soit comme synthons pour la chimie fine ou pour la préparation de molécules d'intérêt biologique.

Cette complexité et cette richesse engendrent des difficultés de réactivité, de contrôle de sélectivité, de purification, qui représentent souvent des limitations à l'utilisation des sucres dans des procédés industriels. Il faut donc poursuivre les efforts qui visent à développer des réactions, des catalyseurs, des procédés chimiques ou

biochimiques, spécifiquement adaptés à la nature particulière des sucres, de même que cela a été fait auparavant pour la chimie des hydrocarbures.

Remerciements

Cet article fait suite à la conférence donnée à CPE Lyon le 7 décembre 2007 dans le cadre du colloque « Demain... vers une chimie choisie® (2^e éd.). Les matières premières du futur : de l'or noir à l'or vert. »

L'auteur remercie le comité d'organisation du colloque, ainsi que les personnes qui ont contribué aux travaux originaux : I. Adam, J. Barrault, S. Belniak, A. Bouchu, S. Chambert, D. Christian, M. Danel, G. Descotes, A. Doutheau, B. Fenet, J. Fitremann, J.W. Goodby, F. Jérôme, A. Le Chevalier, A. Listkowski., G. Mackenzie, V. Molinier, P. Potier, R. Pierre, S. Thévenet, S. Trombotto, N. Villandier, A. Wernicke, Il remercie également de leur soutien financier les institutions et entreprises suivantes : CNRS, MENESR, Agrice (Ademe), Région Rhône-Alpes, Tereos, SEPPIC.

Références

- [1] a) *La Chimie Verte*, P. Colonna (ed), Lavoisier, Paris, **2006** ; b) Lichtenthaler F.W., *Methods and Reagents for Green Chemistry: an Introduction*, P. Tundo, A. Perosa, F. Zecchini (eds), Wiley, Hoboken, NJ, **2007**, p. 23.
- [2] *Carbohydrates as Organic Raw Materials*, a) Vol. 1, F.W. Lichtenthaler (ed), VCH, Weinheim, **1991** ; b) Vol. 2., G. Descotes (ed), VCH, Weinheim, **1993** ; c) Vol. 3, H. van Bekkum, H. Röper, A.G.J. Voragen (eds), VCH, Weinheim, **1996** ; d) Vol. 4, W. Praznik, H. Huber (eds), WUV-Univ., Vienne, **1998**.
- [3] *Sucrose: Properties and Applications*, M. Mathlouthi, P. Reiser (eds), Blackie, Glasgow, **1995**.
- [4] a) Queneau Y., Chambert S., Besset C., Cheaib R., *Carbohydr. Res.*, **2008**, *343*, p. 1999 ; b) Kerverdo S., Brancq B., *L'Act. Chim.*, **2008**, *323-324*, p. 35.
- [5] a) Philippe M., Semeria D., WO 2002051803, L'Oréal ; b) Dalko M., Breton L., WO2002051828, L'Oréal ; c) Cavezza A., Boule C., Guéguinat A., Pichaud P., Trouille S., Ricard L., Dalko-Sciba M., *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2009**, *19*, p. 845.
- [6] a) Rodrigues F., Canac Y., Lubineau A., *Chem. Commun.*, **2000**, p. 2049 ; b) Hersant Y., Abou-Jneid R., Canac Y., Lubineau A., Philippe M., Semeria D., Radisson X., Scherrmann M.-C., *Carbohydr. Res.*, **2004**, *339*, p. 741.
- [7] a) Consola S., Blanzat M., Perez E., Garrigues J.-C., Bordat P., Rico-Lattes I., *Chem. Eur. J.*, **2007**, *13*, p. 3039 ; b) Consola S., Blanzat M., Rico-Lattes I., Perez E., Bordat P., WO 2007010032, *Chem. Abstr.*, **2007**, *146*, 190367.
- [8] Houlmont J.-P., Rico-Lattes I., Perez E., Bordat P., FR 2861729, *Chem. Abstr.*, **2005**, *142*, 435387 ; voir aussi le communiqué de presse du CNRS du 4 décembre 2007 (www2.cnrs.fr/presse/communique/1240.htm?&theme1=5&debut=24).
- [9] Queneau Y., Jarosz S., Lewandowski B., Fitremann J., *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, **2007**, *61*, p. 217.
- [10] Molinier V., Fenet B., Fitremann J., Bouchu A., Queneau Y., *J. Coll. Interf. Sci.*, **2005**, *286*, p. 360.
- [11] Queneau Y., Gagnaire J., West J.J., Mackenzie G., Goodby J.W., *J. Mater. Chem.*, **2001**, *11*, p. 2839.
- [12] a) Molinier V., Kouwer P.H., Fitremann J., Bouchu A., Mackenzie G., Queneau Y., Goodby J.W., *Chem. Eur. J.*, **2007**, *13*, p. 1763 ; b) Molinier V., Kouwer P.H., Queneau Y., Fitremann J., Mackenzie G., Goodby J.W., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **2003**, p. 2860 ; c) Goodby J.W., Görtz V., Cowling S.J., Mackenzie G., Martin P., Plusquellec D., Benvegno T., Boullanger P., Lafont D., Queneau Y., Chambert S., Fitremann J., *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, *36*, p. 1971.
- [13] a) Houdier S., Perez S., *J. Carbohydr. Chem.*, **1995**, *14*, p. 1117 ; b) Lichtenthaler F.W., Immler S., Pokinskyj P., *Liebigs Ann. Chem.*, **1995**, p. 1938.
- [14] a) Engelsens S.B., Hervé du Penhoat C., Pérez S., *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*, p. 13334 ; b) Immler S., Lichtenthaler F.W., *Liebigs Ann. Chem.*, **1995**, p. 1925.
- [15] Thévenet S., Wernicke A., Belniak S., Descotes G., Bouchu A., Queneau Y., *Carbohydr. Res.*, **1999**, *318*, p. 52.
- [16] a) Riva S., Chopineau J., Kieboom A.P.G., Klibanov A.M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, p. 584 ; b) Dordick J.S., *Biotechnol. Prog.*, **1992**, *8*, p. 259.
- [17] Potier P., Bouchu A., Gagnaire J., Queneau Y., *Tetrahedron: Asymmetry*, **2001**, *12*, p. 2409.
- [18] Potier P., Bouchu A., Descotes G., Queneau Y., *Synthesis*, **2001**, p. 458.
- [19] a) Buchholz K., Seibel J., *Carbohydr. Res.*, **2008**, *343*, p. 1966 ; b) *Biorefineries - Industrial Processes and Products*, B. Kamm, P.R. Gruber, M. Kamm (eds), Wiley VCH, Weinheim, **2006** ; c) Wilke D., réf. [2c], p. 115-128 ; d) Remaud-Simeon M., Albenne C., Joutia G., Fabre E., Bozonnet S., Pizzut S., Escalier P., Potocki-Veronese G., Monsan P., *Oligosaccharides in Food and Agriculture, ACS Symposium Series, n° 849*, ACS, Washington DC, **2003**, p. 90.
- [20] Molinier V., Fitremann J., Bouchu A., Queneau Y., *Tetrahedron: Asymmetry*, **2004**, *15*, p. 1753.
- [21] a) Osipow L.I., Rosenblatt W., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1967**, *44*, p. 307 ; b) Feuge R.O., Zeringue Jr H.J., Weiss T.J., Brown M., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1970**, *47*, p. 56 ; c) Parker K.J., James K., Hurford J., *Sucrochemistry, ACS Symposium Series, vol. 41*, J.L. Hickson (ed), ACS, Washington DC, **1977** ; d) Nieuwenhuis H.J.W., Vianen G.M., brevet EP 190779, *Chem. Abstr.*, **1986**, *105*, 153493 ; e) Fitremann J., Queneau Y., Maitre J.P., Bouchu A., *Tetrahedron Lett.*, **2007**, *48*, p. 4111.
- [22] Pietsch M., Walter M., Buchholz K., *Carbohydr. Res.*, **1994**, *254*, p. 183.
- [23] a) Trombotto S., Viollet-Courtes E., Cottier L., Queneau Y., *Top. Catal.*, **2004**, *27*, p. 31 ; b) Khan R., *Pure App. Chem.*, **1984**, *56*, p. 844.
- [24] a) Wernicke A., Belniak S., Thévenet S., Descotes G., Bouchu A., Queneau Y., *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1*, **1998**, p. 1179 ; b) Fitremann-Gagnaire J., Toraman G., Descotes G., Bouchu A., Queneau Y., *Tetrahedron Lett.*, **1999**, *40*, p. 2757 ; c) Christian D., Fitremann J., Bouchu A., Queneau Y., *Tetrahedron Lett.*, **2004**, *45*, p. 583.
- [25] Villandier N., Adam I., Jérôme F., Barrault J., Pierre R., Bouchu A., Fitremann J., Queneau Y., *J. Mol. Catal. A*, **2006**, *259*, p. 67.
- [26] a) Weidenhagen R., Lorenz S., *Angew. Chem.*, **1957**, *69*, p. 641 ; b) Schiweck H., Munir M., Rapp K.M., Schneider B., Vogel M., réf. [2a], p. 57-94.
- [27] a) Lichtenthaler F.W., Peters S., *C.R. Chimie*, **2004**, *7*, p. 65 ; b) Kunz M., réf. [2a], p. 127-153.
- [28] a) Trombotto S., Bouchu A., Descotes G., Queneau Y., *Tetrahedron Lett.*, **2000**, *41*, p. 8273 ; b) Pierre R., Chambert S., Alirachedi F., Danel M., Trombotto S., Doutheau A., Queneau Y., *C.R. Chimie*, **2008**, *11*, p. 61.
- [29] a) Trombotto S., Danel M., Fitremann J., Bouchu A., Queneau Y., *J. Org. Chem.*, **2003**, *68*, p. 6672 ; b) Le Chevalier A., Pierre R., Chambert S., Doutheau A., Queneau Y., *Tetrahedron Lett.*, **2006**, *47*, p. 2431 ; c) Sol V., Charnot A., Trombotto S., Queneau Y., Krausz P., *J. Carbohydr. Chem.*, **2006**, *25*, p. 345 ; d) Chambert S., Cowling S.J., Mackenzie G., Goodby J.W., Doutheau A., Queneau Y., *J. Carbohydr. Chem.*, **2007**, *26*, p. 27 ; e) Listkowski A., Ing P., Cheaib R., Chambert S., Doutheau A., Queneau Y., *Tetrahedron: Asymmetry*, **2007**, *18*, p. 2201.
- [30] Cheaib R., Listkowski A., Chambert S., Doutheau A., Queneau Y., *Tetrahedron: Asymmetry*, **2008**, *19*, p. 1919.



Yves Queneau

est directeur de recherche au CNRS, co-responsable du Laboratoire de chimie organique de l'INSA de Lyon¹, qui fait partie de l'Institut de chimie et biochimie moléculaires et supramoléculaires² (ICBMS), UMR 5246 CNRS/Université Lyon 1/INSA Lyon/CPE Lyon, UMR dont il est le directeur adjoint.

¹ INSA Lyon, Laboratoire de chimie organique, Bât. Jules Verne, 20 avenue Albert Einstein, 69621 Villeurbanne Cedex.

² Institut de chimie et biochimie moléculaires et supramoléculaires, CNRS UMR 5246, Université Lyon 1, INSA-Lyon, CPE-Lyon, Bât. CPE, 43 bd du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex.

Courriel : yves.queneau@insa-lyon.fr

<http://www.icbms.fr/insa-ico/insa-ico.html>

La démarche d'investigation pour motiver les étudiants

Exemple d'un TP sur la spectroscopie infrarouge

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

Résumé La démarche d'investigation met au premier plan l'aptitude des étudiants à concevoir et à conduire une démarche scientifique pour résoudre un problème, à formuler des explications scientifiques utilisant l'expérimentation pour prouver leurs hypothèses, à communiquer leurs résultats et à les exploiter. Avec cette approche, ils font davantage preuve d'esprit d'initiative, d'esprit critique, de curiosité et de créativité. Ils se sentent responsabilisés par conséquent s'investissent plus dans le travail qui leur est demandé et dans leur apprentissage des connaissances scientifiques. Cet article présente une séance de travaux pratiques de 4 heures en démarche d'investigation en filière post-bac pour introduire la spectroscopie infrarouge.

Mots-clés Démarche d'investigation, mise au point d'un protocole, spectroscopie infrarouge, chimie organique.

Souvent, les protocoles expérimentaux fournis aux étudiants foisonnent de questions. Malheureusement, même s'ils y répondent sérieusement, leur but est davantage d'avoir une « bonne note » que d'approfondir véritablement leurs connaissances ou leurs savoir-faire expérimentaux sur telle technique ou tel appareil. Et même si l'étudiant arrive à répondre à certaines questions, il est bien rare qu'il en comprenne le fondement et, confronté à une nouvelle expérience du même type, il se heurte aux mêmes difficultés face aux questions posées sur le protocole qu'il a à réaliser. Ce type de problème se rencontre fortement en chimie des solutions (dosages, choix des concentrations, des indicateurs de fin de réaction, des méthodes de suivi, etc.) mais aussi en chimie organique sur les techniques mises en œuvre, par exemple l'extraction liquide/liquide (rôle et nombre des lavages), la recristallisation, le choix des conditions opératoires, solvant, durée de réaction, etc. De même, dans un TP fortement guidé, l'étudiant doit exécuter les gestes proposés dans le protocole sans toujours faire preuve d'esprit critique ou prendre du recul par rapport à sa pratique : le « niveau de tâche » reste trop modeste. Ce type de pratique peut conduire à démotiver, laisser les étudiants les plus faibles ou ceux qui ne veulent pas faire de la chimie leur métier.

Motiver les étudiants pour les séances de TP peut se faire de plusieurs manières : c'est par exemple le recours aux défis, aux projets de classe, à la confrontation entre ce qui est écrit sur un tableau et la réalité expérimentale en laboratoire. Il s'agit de faire en sorte qu'ils soient responsabilisés, qu'ils aient l'impression de ne pas travailler que pour une note mais pour un objectif plus ambitieux où chacun devra apporter sa contribution.

Enfin, les TP sont souvent perçus comme un « simple » exercice pratique truffé de questions auxquelles il faudra répondre pour espérer une bonne note. Les « bons étudiants » s'en sortent plutôt convenablement mais les plus « faibles » ou les moins scolaires n'en saisissent pas forcément l'intérêt. Dans le cadre de la démarche

d'investigation (DI), le TP change de statut. Le laboratoire devient un lieu où l'on confronte le savoir exposé sur un tableau noir au verdict de la paillasse, « au réel qui résiste ».

Après avoir présenté quelques pistes pour mettre en place des séances d'investigation, nous illustrerons notre propos sur une séance réalisée avec nos étudiants en filières post-bac. Il s'agit d'un TP qui vise à mettre en évidence l'intérêt de la spectroscopie infrarouge en chimie organique. Ce TP comporte trois phases :

- présentation par un technicien de l'appareil, réalisation d'un spectre, utilisation du logiciel ;
- travail sur le cours de spectroscopie infrarouge par binôme ;
- réalisation de spectres par les étudiants en justifiant leur choix.

Quelques pistes pour construire des séances de TP avec la démarche d'investigation

Faire appel à l'esprit critique

Lors d'une séance de TP, il est intéressant de faire appel à l'esprit critique des étudiants. Les exemples sont nombreux ; en voici quelques-uns :

- Lors d'une séance sur les titrages acido-basiques, une courbe de titrage pH-métrique est présentée pour expliquer le choix d'un indicateur coloré. L'étudiant est informé que selon le choix de l'indicateur coloré, il risque d'avoir un volume à l'équivalence sous-évalué ou surévalué... Hélas, si lors d'un autre titrage on pose à l'étudiant cette question, on s'aperçoit qu'il se trouve souvent désarmé face au choix de l'indicateur coloré et ne sait comment procéder. Dans ces conditions, il vaut mieux proposer la question suivante : comment choisir un indicateur de fin de réaction afin de ne pas sur ou sous-évaluer le volume de réactif titrant ajouté à l'équivalence ? Le même dosage peut être réalisé par des binômes qui utilisent des indicateurs colorés différents : les

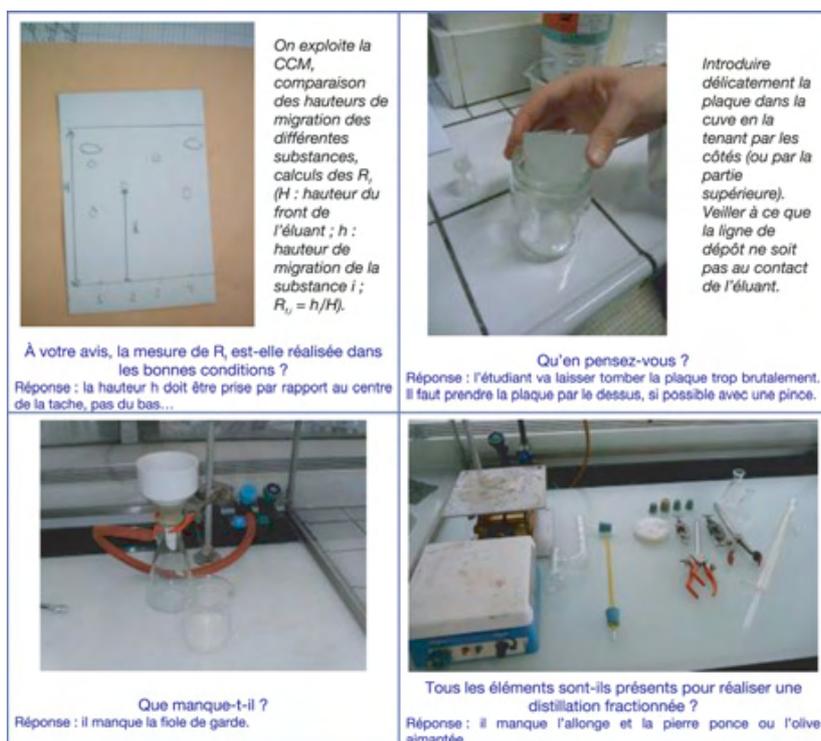


Figure 1 - Trouvez l'erreur... la preuve par l'image.

volumes à l'équivalence seront alors comparés (sans oublier de faire un test de répétabilité pour mettre en évidence la fiabilité de la méthode), avec une erreur estimée. Comment choisir le meilleur ? Soit la solution a été préparée avant par les étudiants, soit ce dosage est couplé à un suivi pH-métrique et/ou conductimétrique, ce qui permet d'avoir une valeur indépendante de l'indicateur choisi. Il peut être intéressant de réaliser les trois méthodes simultanément, au cours d'un même dosage, voire de faire un traitement de type Gran. Cette démarche peut être adaptée pour n'importe quel type de dosage (redox, complexométrie) avec toujours une idée en tête : la vérification doit être indépendante et validée.

- Des bilans de TP, photos à l'appui ! Tout au long des séances de TP, on peut prendre quelques photos pour montrer certaines erreurs de manipulation ou corriger certains gestes au moment du bilan en fin de séance (figure 1). Cela permet aussi de bien fixer les savoir-faire expérimentaux en vue d'une future évaluation.

Faire appel à la créativité

Plutôt que de donner un protocole « tout fait » aux étudiants, on peut leur proposer un protocole original issu de la littérature, en leur spécifiant qu'ils doivent réaliser sa transposition dans leur laboratoire en choisissant les conditions les plus conformes aux contraintes locales. Ils pourront ainsi, suivant les groupes, faire différents choix et les tester. Peut-être que toutes les idées ne « marcheront » pas, mais chaque groupe aura réfléchi à un problème et aura formulé une hypothèse, l'aura testée, et pourra ainsi conclure par l'analyse de ses propres résultats et/ou de ceux des autres groupes. Bien sûr, cette approche suppose la mise à disposition d'ouvrages recensant les données relatives aux solvants et à la toxicité des produits chimiques utilisés.

Un autre type de projet, interclasse celui-là, peut être la création d'un « Handbook[®] » d'établissement, où les étudiants déterminent des données thermodynamiques ou cinétiques et les compilent dans un document laissé à disposition au laboratoire. On peut ainsi envisager de faire établir expérimentalement les valeurs de pK_S , pK_A , $\log \beta_n$, E° , k , etc. par des techniques très variées.

En cours de chimie organique, on fournit souvent beaucoup de données associées à un type de réaction ou de fonction. Pour autant, l'étudiant a du mal à s'en servir pour assimiler le cours et parfois même ne les comprend pas. Bien sûr, il ne s'agit pas de toujours mettre en cause ni ce que l'on apprend ni les données fournies, mais simplement de se poser la question : comment pourrait-on valider une information vue en cours ? Ainsi, on peut aussi imaginer des séances de TP pour retrouver les résultats du cours :

- Une estérification avec un alcool tertiaire et un acide carboxylique conduit à un faible rendement : prouvons-le !
- Une substitution nucléophile de type monomoléculaire nécessite un solvant protogène : changeons de solvant !
- Une β -élimination nécessite de chauffer : ne chauffons pas !

- L'action de l'ion hydroxyde sur un halogénoalcane à froid en milieu dilué donne un produit de substitution mais conduit à un alcène si la solution est concentrée et que l'on chauffe : vérifions-le !

- Pour former un éther oxyde par la réaction de Williamson, l'halogénoalcane doit être primaire sinon on obtient un alcène : prouvons-le !

Une réaction simple en chimie organique et « qui fonctionne » (estérification, réaction de Diels-Alder, substitution nucléophile, substitution électrophile aromatique) peut être utilisée de manière comparative. En effet, il est possible de faire la même réaction pour chaque étudiant ou pour chaque binôme, en changeant juste un des réactifs (le type de réaction restant le même). Il faudra alors faire comparer aux groupes les différents résultats obtenus et essayer d'expliquer pourquoi, ce qui peut donner lieu à des discussions intéressantes.

Exemple 1 : cas de la réaction de Diels-Alder

Un protocole est habituellement distribué aux étudiants et permet d'effectuer une réaction de Diels-Alder entre le buta-1,3-diène et l'anhydride maléique (le buta-1,3-diène étant formé à partir de sulfo-3-ène).

Dans le protocole, les conditions sont données : temps de reflux, méthodes de purification et d'analyse ainsi que les questions « habituelles ». Après un inventaire des produits disponibles, nous avons choisi et répertorié un certain nombre de diènes et de diénophiles susceptibles de donner une réaction de type Diels-Alder, et nous les avons regroupés dans le tableau 1. Ce tableau a été distribué aux étudiants avec le protocole du TP habituel, et il leur a été demandé :

- de choisir un ensemble de trois produits ;
- de chercher toutes les données (sécurité, propriétés physico-chimiques...) de ces trois composés ;
- de choisir deux de ces produits permettant de réaliser une réaction de Diels-Alder, de donner le mécanisme de la

Tableau I.

Trinôme 1	Trinôme 2	Trinôme 3
<ul style="list-style-type: none"> ➤ 1,4-diphénylbutadiène ➤ Acide maléique ➤ Acrylonitrile 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Isoprène ➤ Acide cinnamique ➤ Méthylvinylcétone 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ 2,3-diméthylbuta-1,3-diène ➤ 2-méthylbut-2-ène ➤ Méthacrylate de méthyle
Trinôme 4	Trinôme 5	Trinôme 6
<ul style="list-style-type: none"> ➤ Isoprène ➤ Cinnamaldéhyde ➤ Acrylate de méthyle 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ 1,4-diphénylbuta-1,3-diène ➤ Acide cinnamique ➤ 2-méthylbut-1-ène 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Méthylvinylcétone ➤ Transchalcone ➤ Acrylonitrile
Trinôme 7	Trinôme 8	Trinôme 9
<ul style="list-style-type: none"> ➤ 2,3-diméthylbuta-1,3-diène ➤ Acide cinnamique ➤ Acrylate de méthyle 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ 2-méthylbut-2-ène ➤ 1,4-diphénylbuta-1,3-diène ➤ Cinnamaldéhyde 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ sulfo-3-ène ➤ Anhydride maléique

mais aussi être capables de choisir le bon appareil de mesure.

On peut par exemple réaliser des mesures en spectrophotométrie d'absorption moléculaire. Dans un premier temps, on ouvre l'appareil pour en expliquer rapidement le fonctionnement (lampe au tungstène, au deutérium, présence d'un système diffractant, d'un détecteur, etc.). On effectue ensuite la manipulation : réalisation des « blancs » et passage d'une gamme. Il est intéressant à cette étape de passer cette gamme sur plusieurs appareils (au moins trois)

réaction et de prévoir le(s) produit(s) pouvant se former en tenant compte des différents stéréoisomères possibles ;
- de proposer un mode opératoire (sur de faibles quantités en utilisant un matériel adapté à la microchimie) en se basant sur celui fourni et en le transposant à de faibles quantités ;
- de réaliser l'expérience après validation par le professeur, de réaliser les analyses et de conclure.

Le groupe 9 devait réaliser le protocole classique, le transposer en microchimie ainsi qu'en activation micro-ondes. Pour les groupes ayant réussi à obtenir un produit, le protocole devait aussi être transposé en activation micro-ondes. Bien que certaines réactions n'aient pas fonctionné et que quelques produits formés n'aient pas pu être caractérisés formellement (obtention de produits huileux, impurifiables, goudronneux... ou alors par manque de produits de référence), ce TP a beaucoup plu aux étudiants dans le sens où ils ont eu l'impression de créer quelque chose de nouveau, d'inédit, et d'effectuer un travail de recherche. Des résultats très intéressants ont été obtenus lors de cette séance, qui feront l'objet d'une séance de TD en classe sur les orbitales frontières.

Exemple 2 : partir d'un exercice

Il est aussi envisageable de distribuer aux étudiants un extrait d'exercice, de sujet de bac, de concours, et de tester la faisabilité du protocole expérimental décrit.

Les étudiants doivent résoudre l'exercice, puis vérifier qu'il est correct d'un point de vue expérimental en testant le protocole proposé par l'énoncé (figure 2).

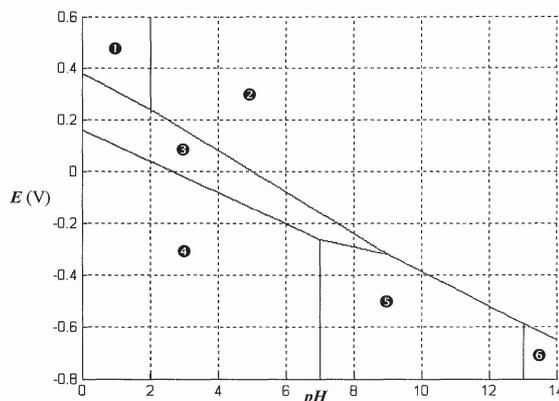
Dans chacune des séances, les étudiants ont été très intéressés par cette approche. Ils ont résolu l'exercice par groupe (2 ou 4) puis ont cherché à vérifier la validité du protocole. Ils ont dû réaliser les solutions, les analyses proposées et discuter de la qualité des résultats et de l'intérêt de la méthode décrite dans l'exercice.

Comprendre et maîtriser les appareillages

La chimie évolue toujours en parallèle des technologies qu'elle utilise. Nos étudiants sont confrontés à l'utilisation d'appareils aux technologies toujours plus élaborées. Il faut connaître préalablement des rudiments sur leur fonctionnement – et donc faire une initiation à l'instrumentation –, savoir les paramétrer, les étalonner, introduire éventuellement la notion de domaine de linéarité, et comprendre pourquoi on réalise toutes ces opérations. Ceci débouche sur la notion de validation des résultats, de fiabilité d'appareils, de nécessité d'utiliser des étalons. Les étudiants doivent pouvoir être critiques par rapport aux valeurs indiquées par les appareils,

et de comparer les absorbances mesurées. Il est aussi possible de faire déterminer expérimentalement par les étudiants les domaines de linéarité de certaines lois, comme la loi de Beer-Lambert, plutôt que d'énoncer ses conditions de validité (faibles concentrations, ce qui est très vague et dépend des produits, température constante, faisceau monochromatique, solutions non troubles, non colloïdales, non fluorescentes, non phosphorescentes, etc.). Par exemple, un binôme regarde l'influence de la concentration sur un produit, un autre groupe fait de même avec un autre produit (avec un coefficient d'absorption molaire très différent si possible), un troisième étudie l'influence de la température sur l'absorbance, ou la présence d'un trouble, d'un effet de matrice, etc.

a) Sur le diagramme $E - pH$ du soufre tracé pour une concentration en espèces dissoutes égale à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, placer les espèces $S_{(s)}$, HSO_3^- , SO_3^{2-} , $H_2S_{(aq)}$, HS^- et S^{2-} . Que se passe-t-il lorsqu'on verse de la soude concentrée sur du soufre solide ?



b) Superposer sur ce diagramme le diagramme $E - pH$ de l'iode (espèces $I_{2(aq)}$, I^- et IO_3^-) en prenant sur les frontières la concentration de chaque espèce dissoute égale à $c_r = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Que devient le diiode en milieu basique ?

$$E^\circ(I_{2(aq)}/I^-) = 0,62 \text{ V} ; E^\circ(IO_3^-/I_{2(aq)}) = 1,20 \text{ V}$$

c) Un mode opératoire de dosage des ion sulfure S^{2-} est :

- ① dans 20 mL d'une solution de $I_{2(aq)}$ à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, on ajoute 20 mL de $NaOH$ à 2 mol.L^{-1} .
 - ② 20,0 mL de la solution de sulfure de sodium à titrer (de concentration approximative $C \approx 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) sont ajoutés. Le mélange est légèrement chauffé tout en agitant.
 - ③ après avoir refroidi, la solution est acidifiée par addition de H_2SO_4 dilué.
 - ④ on effectue le titrage par une solution de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$ à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$; le volume versé à l'équivalence est de 22,4 mL.
- Indiquer les réactions mises en jeu au cours des différentes étapes de ce protocole. En déduire la concentration de la solution de sulfure.

Figure 2 - Exemple d'un énoncé à proposer.

D'après *Les mille et une questions de la chimie*, Ellipses (CPGE option PC).

On peut aussi tester des électrodes, voire en faire fabriquer une (de type électrode à hydrogène par exemple), étalonner un pH-mètre que l'étudiant aurait construit en TP d'électricité, etc. Ceci permet ensuite de créer des TP où les étudiants choisissent en toute connaissance de cause, ou presque, leur technique, leur matériel et mettent en place les étalonnages associés.

On peut aussi comparer les données issues de différentes techniques de mesure utilisées comme lors du dosage de l'aspirine par différentes méthodes (pH-métrique, direct ou en retour, par spectrophotométrie UV-visible ou autre, et conclusion sur la concordance des résultats)⁽¹⁾.

Relever un défi

Il s'agit ici de relever un défi scientifique pour amener les étudiants (ou les élèves) à se confronter sur des questions à la fois théoriques et pratiques. L'avantage de cette approche est qu'elle peut se pratiquer à tout niveau du cursus scolaire. Un dosage en solution aqueuse peut être motivant en début d'apprentissage, mais faire ce type de manipulation de manière répétée peut limiter l'intérêt qu'y portent les étudiants. Une variante possible consiste à faire préparer des solutions par des binômes ou par le professeur et d'autres binômes doivent choisir une méthode de dosage et déterminer la concentration des solutions préparées. Les exemples de défis ne manquent pas, il est même possible de faire des « concours » :

- de la meilleure séparation en CCM (avec éventuellement transposition sur colonne), du maximum de dépôts par plaque sans interférence,
- du meilleur rendement sur une estérification – le meilleur déplacement d'équilibre,
- de la méthode de dosage la plus fiable,
- de la méthode la plus efficace pour préparer une solution d'acide chlorhydrique à 1,0 mol.L⁻¹ à partir d'une solution commerciale,
- de la synthèse avec la cinétique la plus rapide,
- de la méthode la plus adaptée pour extraire une substance naturelle donnée,
- de la meilleure purification, etc.

Bilan

En TP d'investigation, le travail de la classe s'inscrit dans une démarche qui permet plus facilement de développer le **raisonnement scientifique**, le **sens critique** et l'**esprit de synthèse**. Les étudiants doivent aussi 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 est au contraire une 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. Une grande place est alors faite à l'oral et l'utilisation des différents médias (vidéoprojecteur, Flexcam®, tableau numérique interactif, etc.).

Un exemple de séance en filière post-bac

Il s'agit de découvrir, s'approprier et utiliser la technique de spectroscopie infrarouge en chimie organique.

Le TP est réalisé et testé en 4 heures par des étudiants en classe préparatoire aux grandes écoles, option PC.

Ils ont à leur disposition les cours sur la spectroscopie infrarouge (IR), des exemples de spectres, des tables de données IR.

Compétences mises en jeu⁽²⁾

Les travaux pratiques permettent d'acquérir des compétences scientifiques, la conception de grilles peut permettre un accompagnement de l'étudiant pour l'acquisition de ces compétences. Un exemple de grille est proposé dans le *tableau II*. Certaines compétences sont extraites du socle commun (disponible sur le site Eduscol⁽³⁾) et d'autres inspirées de l'ouvrage de M. Ruffenach et D. Courtillot⁽²⁾. Cette grille d'évaluation par compétences 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

Pendant la première demi-heure, Franck Xavier, le technicien qui en a la charge, présente l'appareil aux étudiants (Avatar 320 FT-IR, Thermo Nicolet, *figure 3*). Il montre comment préparer un échantillon (solide, liquide), réaliser un spectre, utiliser le logiciel d'acquisition et de traitement ainsi que nettoyer l'appareil.

Puis dans un deuxième temps, pendant environ 1 h 30, les étudiants, par binôme, lisent le cours distribué sur la spectroscopie infrarouge (principe physique, intérêt en chimie, lecture de spectres, exemples de spectres, tables de données spectrales...). Ils essaient d'en extraire les informations principales. Il s'agit de permettre à chacun d'avancer à son propre rythme pour comprendre cette spectroscopie et son intérêt en chimie organique. Ainsi certains groupes ont terminé la lecture un peu plus rapidement et ont commencé le travail expérimental au bout d'une heure, alors que d'autres ont posé davantage de questions et ont travaillé sur le polycopié un peu plus d'1 h 30. À la fin de cette phase, chaque binôme devait résumer les grandes idées du polycopié pour passer à la partie pratique.

Le problème suivant est posé aux étudiants : « À partir de ce que vous venez de découvrir sur la spectroscopie infrarouge, proposez un travail expérimental en chimie organique mettant à profit cette technique. Vous disposez



Figure 3 - Le spectromètre infrarouge utilisé durant la séance de TP (Avatar 320 FT-IR, Thermo Nicolet).

Tableau II - Exemple de grille d'évaluation d'un TP d'investigation.

A : acquis, ECA : en cours d'acquisition, NA : non acquis

	A	ECA	NA
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			
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			
Efficacité de la mise en application			
Respecter les règles de sécurité et prendre conscience des risques			
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			
Savoir interpréter des résultats et tirer une conclusion d'un travail réalisé			
Savoir présenter un travail, une production, un calcul soigné et bien structuré			

d'un spectrophotomètre IR (Avatar 320 FT-IR de chez Thermo Nicolet) ; les produits chimiques nécessaires sont à demander aux techniciens. »

Pendant 30 minutes, les étudiants cherchent ainsi un sujet, une problématique associée (voir encadré page suivante), établissent la liste des produits nécessaires pour réaliser les expériences. Ils sont donc amenés à proposer leur propre protocole expérimental. À leur demande ou pas, le professeur vient tour à tour discuter avec les différents groupes pour notamment valider leur plan de travail. Une fois le sujet approuvé, ils vont voir Filip Decaster, le technicien responsable des « produits », pour vérifier si les substances choisies sont disponibles et peu dangereuses. Dans le cas contraire, ils doivent chercher d'autres produits pour réaliser leur projet, voire retravailler leur problématique. Ils sont ainsi fortement sensibilisés à la sécurité (remplacement de l'hexane par le cyclohexane, éthanol à la place du méthanol...), au risque et au fonctionnement du laboratoire (en étant capables de s'adapter en fonction des produits disponibles).

Avant de réaliser les différents spectres, les étudiants doivent commencer à rédiger leur rapport : problématique, hypothèse, produits utilisés pour valider l'hypothèse. Puis ils vont en salle d'analyse et réalisent les spectres IR, les analysent, les insèrent dans le rapport et concluent sur la validité de leur hypothèse.

Tous les projets et résultats des étudiants sont compilés et distribués à chacun sans modification de leur travail de la part du professeur. Ils disposent ainsi de « leur propre table IR ».

Bilan

Les étudiants se sont investis tout au long de cette séance. Au début, ils ne comprenaient pas vraiment ce qui

leur était demandé. Des étudiants ont même posé la question suivante : « Monsieur, à quoi cela servirait que je fasse les spectres par exemple d'une amine primaire et d'une amine secondaire puisque dans votre fascicule vous mettez ces spectres ? » En fait, dans le fascicule qui leur était fourni, les spectres IR n'étaient pas des spectres expérimentaux mais de simples dessins de spectres (dessins que l'on rencontre fréquemment dans les manuels scolaires ou dans les énoncés d'exercices). Ce genre de remarque permet d'expliquer la démarche du scientifique, l'importance de la vérification de ce que l'on dit ou de ce que l'on propose. Chaque groupe a cherché un sujet, se l'est approprié, l'a formulé, a choisi des produits. Une nouvelle difficulté, liée à l'aspect pratique, est apparue :

- Quel(s) produit(s) choisir ? (« demander un alcool » au technicien est trop imprécis). Les étudiants doivent donc préciser leur choix en cherchant à le justifier.

- Quel(s) critère(s) pour faire un choix (type de structure, dangerosité, coût, disponibilité, état physique...)?

Ce TP a également permis de faire prendre conscience aux étudiants de l'aspect sécurité associé aux différents produits, en changeant d'approche (faire choisir aux étudiants leurs propres produits) ou en leur demandant de préciser eux-mêmes les conditions de sécurité à respecter obligatoirement avant la manipulation, après avoir vérifié les dangers associés à chacun des produits mis en jeu. Ils remplacent spontanément le produit dangereux par une autre substance présentant moins de risque : ils enrichissent ainsi leur culture sur les substances chimiques et acquièrent l'habitude de remplacer un solvant par un autre en fonction des dangers tant pour la personne que pour l'environnement.

Au cours de la réalisation des spectres, certains ont l'idée de faire des superpositions, des zooms, etc. : les étudiants ont fait preuve d'un degré d'implication impressionnant.

Quelques exemples de projets proposés par les étudiants



- Vérification de la loi de Hooke.
- Peut-on mettre en évidence des diastéréoisomères grâce à la spectroscopie IR ?
- Comment se comporte en IR une même liaison (ici O-H) dans des composés différents : alcool, acide carboxylique ?
- Influence d'une double liaison C=C conjuguée sur la liaison C=O.
- Influence de la liaison hydrogène sur la bande de la liaison O-H.
- Peut-on mettre en évidence des régioisomères grâce à la spectroscopie IR ?
- Y a-t-il une influence du squelette sur la vibration de la liaison O-H (propanol, butanol, cyclohexanol) ?
- Est-ce qu'une double liaison C=C a le même nombre d'onde qu'une liaison C=C aromatique ?
- La spectroscopie IR permet-elle de suivre l'évolution d'une transformation chimique ?
- Peut-on distinguer des amines primaires et secondaires ?
- La spectroscopie IR permet-elle de distinguer deux molécules dont les chaînes carbonées sont différentes mais portant le même groupe fonctionnel : pentanol et cyclohexanol ?

C'était **leur** projet, ce qui les a incités à s'impliquer davantage dans la réalisation expérimentale et dans l'exploitation.

Vous trouverez en annexes sur le site de *L'Actualité Chimique*⁽⁴⁾ quelques exemples de comptes rendus d'étudiants. Ils ont été photocopiés en l'état pour l'ensemble de la classe. Bien sûr, il y a certaines imperfections : contenu scientifique, interprétation des analyses, choix du vocabulaire scientifique, fautes d'orthographe, maladresse dans l'interprétation.

Il est clair que l'on peut se poser la question suivante : pourquoi distribuer à l'ensemble de la classe des comptes rendus imparfaits plutôt que la correction de ces mêmes comptes rendus ? L'objectif est de montrer aux étudiants qu'ils sont capables de mettre en œuvre une démarche scientifique pour résoudre un problème (ce dont leur rapport témoigne). En conséquence, on a cherché à valoriser leur travail tant de recherche bibliographique qu'expérimental plutôt que d'insister sur le vocabulaire ou la rédaction. Pour autant, ces comptes rendus montrent bien que, malgré un langage de temps en temps approximatif, les objectifs d'appropriation du problème et de sa résolution expérimentale ont été atteints.

En prolongement, rien n'empêche de reprendre sous forme d'exercices ces différents comptes rendus, avec cette fois comme objectifs la qualité de la rédaction et la justesse du vocabulaire...

Conclusion

L'un des intérêts de la démarche d'investigation réside dans le rapprochement entre le travail expérimental réalisé par l'étudiant et, toutes proportions gardées, celui effectué par un chercheur dans son laboratoire. Il s'agit d'une activité basée sur la créativité et l'inventivité, domaines dans lesquels les jeunes peuvent exceller, pour peu qu'on les y invite. Le rôle de l'enseignant est de canaliser leur dynamisme, voire l'effervescence engendrée, et de faire rentrer les conclusions de la séance d'investigation dans le cadre formel des acquis scientifiques. Notons que cette démarche permet d'initier la mise en place d'un cahier de laboratoire dans lequel l'étudiant consigne ses idées, ses essais, ses résultats, ses réussites comme ses échecs. La mise en place de telles séances pose la question de l'aménagement des salles de TP. En effet, celles-ci devront permettre à l'étudiant :

- de pouvoir rechercher aisément l'information, tant dans les livres que sur Internet. On peut donc imaginer une petite bibliothèque dans la salle : livres d'expériences, de données (« handbook », *Merck Index*, catalogues de produits chimiques, fiches de sécurité, données spectroscopiques...);
- d'utiliser en libre service des logiciels de simulation, des tableurs...;
- de disposer de pièces de verrerie, de produits chimiques, de rack de matériel, de tests, etc.

Bien sûr, tout ceci est à adapter en fonction du niveau...

Finalement, la démarche d'investigation (DI), c'est quoi ? : on construit des scénarios, on défriche des situations complexes, on réfléchit sur des concepts et on utilise des techniques ; on met au point des analyses, on réfléchit et on met au point des protocoles.

Toutefois, il ne faudrait pas imaginer que la DI est exclusive. Cette démarche permet de construire des connaissances ou de les consolider. Les résultats obtenus dans le cadre de séances d'investigation doivent être mis à profit dans des séances plus traditionnelles, et à des moments qui peuvent être très divers : en introduction d'une notion, en plein milieu de cours, en conclusion d'un cours...

Avant ou après les séances de DI, suivant que celles-ci sont proposées en introduction ou en conclusion, les connaissances scientifiques doivent être replacées dans le cadre d'un enseignement scientifique déductif avec une mise en forme plus « académique ».

Remerciements

Les auteurs remercient Filip Decaster et Franck Xavier pour leur aide précieuse à la mise en œuvre et à l'encadrement de ce TP, ainsi que l'ensemble des étudiants de la classe PC, année 2008-2009, qui ont participé à ces projets ou séances expérimentales quelquefois déstabilisantes, souvent différentes de ce qu'ils ont pu connaître pendant leur scolarité, mais qui se sont toujours déroulées dans le sérieux et la bonne humeur et avec beaucoup d'enthousiasme et de dynamisme.

Notes

(1) Voir l'article « Un TP de chimie analytique en séquence d'investigation », *L'Act. Chim.*, **2009**, 333, p. 42.

(2) 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. Courtilot, *Enseigner les sciences physiques - L'enseignement par compétences*, Bordas, 2009.

(3) <http://eduscol.education.fr>

(4) Annexes téléchargeables librement en format pdf sur www.lactualitechimique.org (page liée à l'article dans le sommaire du numéro).

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., Courtilot D., *Enseigner les sciences physiques*, Tomes 1 et 2, Bordas, 2004 et 2006.
- Ruffenach M., Courtilot 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.
- Bataille X., Beauvineau E., Cheymol N. Mas V., Vigneron M., Un TP de chimie analytique en séquence d'investigation, *L'Act. Chim.*, 2009, 333, p. 42.

Webographie

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



X. Bataille



E. Beauvineau



N. Cheymol



V. Mas



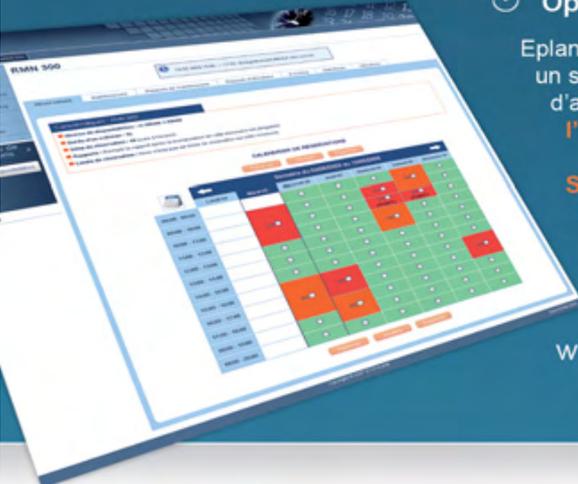
M. Vigneron

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



Eplanning Solution

La solution professionnelle de gestion de ressources

- 🕒 **Optimisez, gérez, planifiez**
 Eplanning-solution est une **solution complète de planification** qui permet, avec un simple navigateur web, de réserver des créneaux horaires pour l'utilisation d'appareils, de salles, de véhicules ou toute autre **ressource dont l'utilisation nécessite une organisation planifiée**.
- Simple à utiliser et entièrement paramétrable**, Eplanning-Solution permet de gérer et d'optimiser au mieux l'utilisation de ressources partagées.
- 🔍 **Pour plus d'information ou pour tester gratuitement Eplanning-solution :**

www.eplanning-solution.com

Tél : 0 380 609 800 Email : info@systalium.com



Théophile-Jules Pelouze (1807-1867)

Quelques éléments de la vie d'un grand chimiste du XIX^e siècle

Pascal Arnaud

Résumé Théophile-Jules Pelouze (1807-1867) a été l'un des chimistes français les plus importants de la première moitié du XIX^e siècle. Élève de Gay-Lussac, soutenu par Thenard, il a poursuivi en parallèle une carrière professorale (École polytechnique, École centrale des Arts et Manufactures et Collège de France) et une carrière administrative à la Monnaie (essayeur, vérificateur, puis président de la Commission des Monnaies et Médailles). Il fut aussi membre du Conseil municipal de la ville de Paris et participa à la transformation de la capitale sous le Second Empire. Cet article revient sur quelques éléments importants de sa biographie. Ses travaux et ses relations scientifiques seront décrits dans un article ultérieur afin de remettre en lumière sa place et son apport à l'histoire de la chimie.

Mots-clés Histoire de la chimie, Théophile-Jules Pelouze.

Abstract **Theophile-Jules Pelouze (1807-1867)**
Theophile-Jules Pelouze (1807-1867) was one of the most important French chemists of the first half of the XIXth century. Assistant of Gay-Lussac, supported by Thenard, he was professor of chemistry at "École polytechnique", "École centrale des Arts et Manufactures" and "Collège de France" and from 1834 he worked at the Paris Mint. He was also a member of the Paris municipal Council and worked at the transformation of the capital under the Second Empire. This article is an opportunity to come back to some important elements of his biography, then in a next article, we shall describe his works and his scientific relations to put in light its contribution to the history of chemistry.

Keywords History of chemistry, Theophile-Jules Pelouze.

Même si le nom de Théophile-Jules Pelouze est régulièrement cité dans la littérature relative à l'histoire de la chimie au XIX^e siècle [1-6], peu d'articles lui sont entièrement consacrés et les biographies datent, pour la plupart, de peu de temps après sa mort [7-15]. Il s'ensuit que son œuvre scientifique, son rôle dans l'enseignement et dans l'administration sont quelque peu tombés dans l'oubli aujourd'hui. La publication récente d'un article bien documenté sur ce chimiste [16] et la mise à jour de ses archives familiales [17] sont une occasion privilégiée de remettre en lumière son parcours et son apport à l'histoire de la chimie.

Cet article se propose de revenir, dans un premier temps, sur quelques éléments importants de sa biographie, puis dans un article ultérieur, nous décrirons ses travaux scientifiques et son influence dans la communauté scientifique de son époque.

Ses origines familiales

Théophile-Jules Pelouze est issu d'une famille originaire du Languedoc, dont l'histoire mérite d'être racontée brièvement car elle montre des dispositions pour les sciences et explique le contexte de sa naissance [17-18].

Son ancêtre connu le plus lointain, Paul Pelouze, était maître d'hôtel au monastère de Prouille (Aude), situé à 20 km de Carcassonne. L'un de ses fils, Jean-Baptiste, né le 12 février 1710 dans la ville voisine de Villasavary, était chirurgien et pharmacien à Laforce (Aude). Pour une raison inconnue, ce dernier partit à la Martinique où il devint négociant à Saint-Pierre. Avant son départ, il confia son fils Paul-Pascal, né à Castelnaudary, à son ami le curé de



Théophile-Jules Pelouze par Lafosse (1865).

Montaigut (Haute-Garonne), qui l'envoya étudier à Toulouse, puis à Paris où il fut placé chez M. Blondel, maître de mathématiques. Il devint ensuite officier dans les grenadiers de Louis XV et participa à plusieurs campagnes durant la guerre de Sept Ans.

En 1761, son père Jean-Baptiste, malade, lui demande de le rejoindre à la Martinique peu de temps avant son décès, en janvier 1762 [19]. Paul-Pascal quitta la Martinique en 1765 après s'être marié avec Louise-Sophie Tiphaine, fille d'un riche marchand, pour acheter une plantation de cent carrés de terre à Praslin dans l'île de Sainte-Lucie. Il y fit pousser du café et du manioc en 1771, puis de la canne à sucre à partir de 1784. C'est dans cette plantation que naquit le 15 septembre 1773, Louis-François-Paul, le père de Théophile-Jules [16, 20-21].

Dès le début de la Révolution française, la famille Pelouze épousa les idées révolutionnaires et Paul-Pascal devint vice-président de l'Assemblée coloniale en novembre 1793 [21]. Mais lorsque les hostilités avec l'Angleterre reprirent en 1794, Sainte-Lucie fut attaquée par la flotte britannique qui prit possession de l'île et obligea les républicains français à capituler. Paul-Pascal fut déporté en Angleterre où il mourut peu de temps après. Le père de Pelouze, Louis, embarqué lui aussi sur un navire prison anglais, réussit à s'échapper sur une barque de pêcheurs avec quatre autres prisonniers et rejoignit la France à Cherbourg.

Il vécut tout d'abord d'une modeste place de commis aux constructions maritimes qu'il complétait par des traductions d'ouvrages anglais. Homme cultivé, il prit ensuite la direction d'une importante manufacture de porcelaine créée en 1792 à Valognes (Manche) qu'il dirigea à partir de l'été 1797. Si ses compétences techniques sont reconnues, il n'en est pas de même de ses capacités de gestion qui entraînèrent l'entreprise à la faillite en quelques années. Il quitta la manufacture en 1802 et occupa alors un emploi à la sous-préfecture de Valognes [16, 22]. C'est probablement dans cette ville qu'il fit la connaissance de Marie-Anne Le Bouffy, originaire de la ville voisine de Saint-Sauveur sur Douves (aujourd'hui Saint-Sauveur-le-Vicomte), avec laquelle il se maria en 1800 [23]. Théophile-Jules Pelouze est né de cette union le 26 février 1807, à 5 h du matin, dans la ville de Valognes (Manche) au n° 40 de la rue de la Poterie [24].

Sa formation

Son père, bien que doué d'une vive intelligence, avait un caractère exalté et très susceptible qui l'entraînait à démissionner des emplois qu'il occupait à la moindre contradiction et sans réellement se préoccuper des conséquences pour sa famille [9, 18]. C'est peut-être la raison de son départ vers 1815 de Valognes pour Saint-Gobain où il obtient un emploi d'« officier de fabrique » à la Manufacture des glaces.

Le jeune Pelouze étudie en pension à Chevregny (Aisne), à quelques kilomètres de Saint-Gobain, jusqu'à la classe de seconde. Il se révèle excellent élève et le directeur, M. Brisset, évoque déjà « son zèle ardent pour le travail et la rapidité de ses progrès » [25]. Dans une lettre que son père adresse à cette époque aux administrateurs de la Manufacture des glaces, il écrit au sujet de son fils : « Il a fait d'étonnant progrès dans ses études et déjà depuis un an, il a dépassé tout ce qu'il pourrait attendre d'instruction là où il est placé, c'est donc en pure perte désormais que je le différerais de lui faire faire des classes plus élevées » [26].

À partir de 1822, son père lui fait étudier la pharmacie à La Fère (Aisne) chez un apothicaire, M. Dupuy, avec lequel il restera dix-huit mois [10].

Lors d'un voyage à Paris en 1825, il rencontre Nicolas-Louis Vauquelin, qui apprécie les travaux de son père [27] et qui le recommande à Jean-Baptiste Alphonse Chevallier, membre de l'Académie de médecine et professeur à l'École de pharmacie. Celui-ci lui propose de venir étudier dans son officine située place du Pont Saint-Michel. Afin de poursuivre ses études en pharmacie, il est reçu l'année suivante au concours des hôpitaux de Paris pour l'internat en pharmacie et est rattaché à l'hôpital de la Salpêtrière dans le service de François Magendie.

Dans son éloge, Auguste Cahours raconte que pendant ses loisirs, il allait voir son père, alors employé aux forges de Charenton de la société Manby & Wilson, et qui était en contact fréquent avec Louis-Joseph Gay-Lussac, conseiller de cet établissement. Ce dernier eut donc l'occasion de voir à plusieurs reprises le jeune Pelouze auquel il reconnut des aptitudes pour la chimie [10].

Un événement fortuit les mit plus directement en rapport : en revenant d'une de ses visites, Théophile-Jules est surpris par un violent orage qui le pousse à stopper un équipage dont le seul voyageur est Gay-Lussac, revenant lui aussi des forges de Charenton. L'illustre chimiste l'accueille à ses côtés et une discussion scientifique s'engage entre les deux hommes. Gay-Lussac propose alors au jeune Pelouze de venir dans son laboratoire au Jardin des Plantes [28]. De 1827 à 1829, il sera son assistant après avoir abandonné son emploi à l'hôpital de la Salpêtrière et Gay-Lussac lui apprendra surtout à expérimenter et à se concentrer sur les faits plutôt que sur les théories.

Pelouze disait souvent à son ami Cahours : « *Les théories passent tandis que les faits bien observés restent et servent de matériaux, qui permettent à ceux qui nous succèdent d'élever un peu plus haut l'édifice de la science* » [10].

Durant cette période, son existence est rendue précaire par sa volonté de se consacrer uniquement à ses recherches, et ceci malgré les conseils de Gay-Lussac qui lui suggère de donner des leçons : il partage une mansarde avec son frère, rue Copeau (aujourd'hui rue Lacépède, près du Muséum), si étroite qu'il dit devoir ouvrir la fenêtre pour s'habiller, et il se nourrit difficilement [18].

Sa carrière professorale

En 1830, cette situation va changer : Frédéric Kuhlmann, qui a besoin d'un suppléant pour son cours de « chimie appliquée aux arts industriels » à Lille, s'adresse à Gay-Lussac qui lui propose son élève Pelouze. Celui-ci s'empresse alors de rejoindre Lille où Kuhlmann lui offre l'hospitalité. Il n'y restera que peu de temps car en octobre 1831, Gay-Lussac lui propose de le suppléer comme répétiteur de son cours de chimie à l'École polytechnique, à la suite de César Despretz qui prend la chaire de physique.

C'est dans ces circonstances que Pelouze rencontre Jean-Baptiste Dumas, répétiteur du cours de chimie pratique de Thenard, avec lequel il se lie d'amitié. Les deux chimistes vont alors travailler côte à côte pendant les années qui suivent et cette collaboration se concrétisera par des articles en commun comme l'étude de l'huile essentielle de moutarde noire en 1833 [29] et la publication de plusieurs travaux de Pelouze aux *Comptes Rendus* sur proposition de Dumas, après l'élection de ce dernier à l'Académie des sciences en août 1832. Ils poursuivront ensuite des carrières



Portrait de Théophile-Jules Pelouze vers 1838.

Source : E.-F. Smith collection, University of Pennsylvania Library.

parallèles, parfois rivales, mais resteront liés pendant plus de trente ans jusqu'au décès de Pelouze en 1867 [30].

Le 24 juillet 1832, Pelouze obtient son diplôme de pharmacien et cumule alors le poste de répétiteur avec celui de professeur de chimie générale à l'École centrale des Arts et Manufactures dont Dumas est l'un des fondateurs en 1829. Il restera à l'École centrale deux ans et demi jusqu'au 13 septembre 1835, date à laquelle il démissionnera pour préparer ensuite son doctorat. L'année suivante, il obtient son diplôme de licence (20 juillet 1836), puis celui de docteur ès sciences physiques de l'Université de Paris (30 juillet 1836) après avoir soutenu ses deux thèses : la première sur le tannin, les acides gallique, pyro-gallique, ellagique et méta-gallique [31], et la seconde sur les produits de la distillation des acides malique, tartrique et paratartrique [32-33].

En 1838, Dumas, qui avait été nommé professeur de chimie à l'École polytechnique deux ans plus tôt à la suite de Thenard, quitte son poste pour la Faculté de médecine. Pelouze le remplace le 15 novembre 1838 et occupera la chaire jusqu'au 17 décembre 1845, date à laquelle il démissionnera après avoir été nommé, le 9 décembre, professeur au Collège de France (chaire de chimie minérale) à la suite de Thenard, dont il était le suppléant depuis 1837 [34]. Il y enseignera un cours d'analyse chimique jusqu'au 21 novembre 1850 [34], puis mettra un terme à son professorat comme l'avait fait Dumas deux ans plus tôt, la part de sa carrière scientifique diminuant après sa nomination à la présidence de la Commission des Monnaies et Médailles en 1848 et comme membre du Conseil municipal de Paris en 1849.

Dans son éloge, Cahours nous décrit Pelouze en professeur : « *Pelouze n'avait pas la parole éloquent, facile, imagée de M. Dumas, la nature de son esprit ne le conduisait*

pas à formuler ces grandes théories qui ouvrent des horizons nouveaux à tirer de l'étude des faits ces grandes généralités avec lesquelles M. Dumas nous passionnait si puissamment dans ses cours. Pelouze avait un sens droit, le plan de ses leçons était correct, il s'animait peu à peu à la simple description des faits et finissait alors par apporter dans sa diction une verve et un entrain tels que l'élève même le moins enclin au travail ne pouvait rester froid en présence de l'entraînement du professeur. Pelouze fut toujours l'homme des faits, c'est ainsi qu'il nous apparaît dans ses cours, c'est ainsi que nous le retrouvons dans ces écrits » [10].

Pierre-Paul Déhérain, qui a suivi ses cours au Collège de France en 1848-1849, le décrit en des termes semblables : « *On ne pouvait pas dire que ce fut là un de ces enseignements brillants où l'orateur s'élève jusqu'aux sommets de la science pour éclairer de sa parole les questions les plus délicates ; Pelouze professait un cours d'analyse chimique et cherchait avant tout l'exactitude ; il entraînait son auditoire, non par son éloquence, mais par son désir de l'instruire, de lui présenter des faits exacts, précis, sur lesquels il pouvait s'appuyer sans crainte de les voir fléchir » [15].*

Sa carrière à la Monnaie

Son ascension

En parallèle de son professorat et afin d'augmenter ses revenus, Pelouze entre à la Monnaie sur concours, le 2 décembre 1834, comme « essayeur de la Monnaie de Paris » au Laboratoire des Essais de la Commission des Monnaies et Médailles en remplacement de M. Chaudet, admis à la retraite [35].

Cette nomination a été appuyée par Thenard : « *M. Pelouze, répétiteur de chimie à l'École Polytechnique, l'a emporté de beaucoup sur ses trois concurrents. Il s'est mis véritablement hors ligne pour la manière dont il a traité les questions qui lui ont été posées ; aussi est-il l'auteur de mémoires très remarquables qui lui assignent un rang distingué en chimie et qui lui ouvriront bien sûrement les portes de l'Académie. Si vous lui accordez la place dont il s'est montré publiquement si digne, il dépassera toutes vos espérances pour les services qu'il pourra rendre à la chose publique » [10, 36].*

Ce poste important consistait à vérifier ou « essayer » la bonne composition des alliages de bronze, d'argent et d'or employés à la Monnaie dans la fabrication des monnaies et médailles. C'est dans le cadre de cet emploi qu'il présente à l'Académie des sciences en février 1846, une nouvelle méthode de dosage du cuivre pour « *doser cet élément dans le bronze des monnaies et des médailles ou encore dans le fût des canons.* » Elle consiste à dissoudre l'alliage avec de l'acide nitrique, puis à complexer le cuivre avec de l'ammoniaque ($\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$) de manière à lui conférer une couleur bleue intense (bleu céleste). On dose alors le cuivre en le précipitant sous la forme d'un sulfure (CuS) à l'aide d'une solution de sulfure de sodium (Na_2S). La fin du dosage s'apprécie lorsque la couleur bleue disparaît [37].

Sa parfaite connaissance des métaux et de leur dosage [38] lui permet, en juillet 1846, à l'occasion des débats à l'Académie sur la refonte des monnaies de cuivre en monnaies de bronze qu'il doit organiser (loi du 18 juillet 1845), de proposer comme alliage : 970/1000 de cuivre, 15/1000 d'étain et 15/1000 de zinc, en se basant sur la composition de plusieurs monnaies et médailles anciennes

en bronze remarquables par leur bel état de conservation [39].

Il est nommé successivement le 12 juillet 1846 « vérificateur des essais à la Monnaie de Paris » et le 3 mars 1848, au lendemain des journées révolutionnaires, président de la Commission des Monnaies et Médailles en remplacement d'E. Persil, démissionnaire.

La création du premier timbre français

Peu de temps après sa nomination à la présidence de la Commission, il supervise fin 1848 la création et la fabrication du premier timbre-poste français, dans des conditions d'urgence qui méritent d'être relatées brièvement dans la mesure où elles illustrent parfaitement ses qualités d'administrateur [16, 40-41].

Sur l'insistance d'Étienne Arago, directeur général de l'Administration des Postes, l'Assemblée nationale avait voté le 24 août 1848 la réforme postale qui instaure l'utilisation par l'expéditeur de timbres à coller sur le courrier en fonction de son poids [42], et ceci suivant le modèle déjà en vigueur en Angleterre depuis 1840. Avant cette réforme, le prix du transport des lettres variait selon le poids, mais aussi selon la distance, ce qui était d'un usage compliqué, et il était acquitté par le destinataire, qui pouvait d'ailleurs refuser.

Le 30 août, la loi qui suivit le vote de l'Assemblée est promulguée, affichée et rendue exécutoire dès le 1^{er} janvier 1849, date à laquelle les timbres devront être disponibles dans tous les bureaux de poste de France métropolitaine, de Corse et d'Algérie. Le Gouvernement et les députés qui votèrent cette loi ne réalisèrent pas sur le moment qu'il restait à peine quatre mois pour créer, fabriquer et distribuer une première livraison de 106 millions de timbres !

La réalisation des timbres-poste, considérés comme une sorte de monnaie, incombait au Ministère des Finances qui en confia l'exécution à la Monnaie de Paris et plus précisément à la Commission des Monnaies et Médailles. Pelouze s'adressa immédiatement à la maison Perkins qui avait imprimé les timbres anglais depuis 1840, mais celle-ci exigea un prix très élevé et un délai incompatible avec la date d'application de la loi.

Devant l'urgence de la situation, Jacques-Jean Barre, graveur général des monnaies, lui proposa de prendre les choses en mains et le 11 septembre, il présenta devant le comité consultatif des graveurs, présidé par Pelouze, trois dessins représentant la déesse grecque Déméter plus connue sous le nom romain de Cérès. Le jour même, Pelouze montra le projet au ministre des Finances Goudchaux, qui le validera quelques jours plus tard.

Durant les semaines qui suivent, Pelouze va servir de véritable trait d'union entre le ministre et le graveur général et garantir ainsi une avancée rapide de chacune des étapes de la réalisation des timbres. Le 15 septembre, il demande à J.-J. Barre de graver le poinçon type des timbres-poste que ce dernier achève un mois plus tard. Puis le 28 novembre, Barre remet à Pelouze le premier exemplaire de timbre – le 20 ct noir à l'effigie de Cérès – pour qu'il soit présenté au ministre des Finances. Le tirage débute le 4 décembre et se poursuivra jour et nuit jusqu'à la fin de l'année. Dans un rapport adressé le 17 janvier à Pelouze, le contrôleur officiel François-Victor Barthe lui signale qu'au 15 janvier, 30 589 800 timbres ont été imprimés. Ils commenceront à être expédiés dans les bureaux de poste à partir du 20 décembre et seront mis en vente le 1^{er} janvier 1849, conformément à la loi.

La parfaite réussite de cette opération dans un laps de temps très court et la beauté reconnue des timbres français conduiront le Gouvernement grec à s'adresser à Pelouze, le 17 juillet 1860, pour créer et fabriquer ses premiers timbres. Pelouze jouera un rôle similaire d'intermédiaire entre le ministre grec, M. de Kalergis, et le graveur général des monnaies, Désiré-Albert Barre.

Le traité monétaire de l'Union latine

À la même époque, les découvertes des gisements aurifères de Californie en 1848 et d'Australie en 1851 provoquèrent une perturbation profonde dans la circulation monétaire de l'Europe basée sur le bimétallisme (or, argent). Pendant que l'or affluait en grosses quantités, provoquant une diminution de sa valeur, l'argent s'appréciait au contraire au niveau mondial, entraînant son exportation dans un but de spéculation mais aussi vers l'Extrême-Orient où le commerce se développait. Ce mouvement en sens contraire provoqua une véritable disparition des pièces d'argent (5, 2, 1 fr et 50, 20 ct) utilisées pour les petites transactions. L'unité monétaire de la France, de la Belgique, de la Suisse et de l'Italie, qui reposait sur la loi française du 7 germinal an XI (Franc Germinal), se disloqua par des mesures de protection prises unilatéralement et sans consultation préalable. En 1860, la Suisse réduisit le titre de ses pièces en argent de 900 à 800/1000, suivie par l'Italie en 1862 qui décida de refondre ses pièces en argent de 1 fr, 50 et 20 ct au titre de 835/1000, et enfin par la France en 1864 qui adopta le titre italien de 835/1000, mais uniquement pour ses pièces de 50 et 20 ct. Seule la Belgique avait conservé le titre initial de 900/1000 pour l'ensemble de ses pièces divisionnaires en argent.

Cette disparité de titres favorisait les spéculations, par exemple sous la forme d'une exportation des pièces françaises pour les refondre en Suisse dont le titre était plus faible. Il devenait donc nécessaire de rétablir l'unité monétaire, objectif de la conférence du 20 novembre 1865 à Paris qui réunit les représentants des quatre pays [43].

En tant que président de la Commission des Monnaies, Pelouze participa aux débats et intervint régulièrement pour apporter des informations d'ordre monétaire au nom de la France, mais aussi des éléments techniques sur les propriétés et la fabrication des monnaies. Il mentionna que les propriétés mécaniques des pièces d'argent sont d'autant meilleures que leur titre est élevé et proposa celui de 835/1000 comme étant un bon compromis, titre qui sera retenue par la Convention monétaire. Il fixa aussi la tolérance du titre en argent et du poids de chacune des pièces lors de leur fabrication, la limite de la perte de poids des pièces en usage à partir de laquelle il faut les retirer de la circulation.

Alors que les commissaires français étaient au nombre de quatre, deux seulement dont Pelouze reçurent les pouvoirs pour signer la Convention monétaire, dite de l'Union latine, le 23 décembre 1865. Comme le remarquait le commissaire suisse Kern, Pelouze fut choisi en raison de sa contribution reconnue aux travaux de la conférence : « *Ce serait manquer à un devoir de ne pas témoigner particulièrement à M. Pelouze à quel point la Conférence a su apprécier les connaissances techniques qu'il a déployées si fréquemment dans le cours de la discussion, en même temps que les obligantes communications qu'il a bien voulu faire et qui ont été si utiles* » [43].

Lorsque Napoléon III souhaita l'organisation d'une nouvelle conférence, en marge de l'Exposition universelle de

1867, pour « réaliser l'unification monétaire internationale », Pelouze fut consulté comme expert par le ministre des Finances au sujet de la demande d'adhésion de la Roumanie à l'Union monétaire latine. Il répondit qu'il ne pensait pas que ce pays puisse garantir les conditions de quantité et de qualité monétaires fixées par la Convention : « Avant d'admettre une nouvelle puissance dans l'Union monétaire, il est donc nécessaire de s'assurer qu'elle présente toutes les garanties désirables, garanties qui n'existent pas, si faute de posséder des établissements et une administration très organisés, cette puissance pouvait confier la fabrication de ses monnaies à des entreprises privées sans exercer sur elles une surveillance suffisante » [44]. La Roumanie n'intégra pas l'Union monétaire latine, seule la Grèce la rejoindra en 1868.

L'affaire du Musée monétaire

Lorsque la situation l'exigeait, Pelouze savait aussi défendre la tradition d'indépendance et l'intérêt de son administration vis-à-vis du pouvoir.

Sans aucun avertissement ou signe préalable, il reçoit le 7 février 1861 une lettre du ministre des Finances lui annonçant la publication prochaine (16 février) d'un décret ordonnant le transfert des collections numismatiques du Musée monétaire de la Monnaie au Cabinet des médailles et antiques de la Bibliothèque impériale, soit 7 620 pièces dont 2 143 françaises et les séries anglaises et espagnoles remontant avant le XVI^e siècle. Le décret étant exécutoire le 30 mai, Pelouze remet, contraint et forcé, les pièces le 3 mai à Jules-Antoine Taschereau, l'administrateur général de la Bibliothèque impériale. Il s'ensuivit durant deux ans toute une polémique entre Pelouze et ce dernier qui restituera finalement 4 912 pièces [45-46].

Sa carrière politique

Pelouze avait été élevé dans des idées très libérales qu'il gardera toute sa vie. Dans sa jeunesse, il les exprima avec ferveur et prit part de manière très active aux journées de juillet 1830 comme orateur populaire au milieu des faubourgs et comme combattant. Il connaissait par cœur des discours de Desmoulins ou de Danton qu'il admirait et, monté sur les barricades, il les déclamaux insurgés qui ne s'apercevaient pas du plagiat ! [18].

Durant le règne de Louis-Philippe, sa position administrative et scientifique s'élevant rapidement, il afficha de moins en moins ses opinions publiquement, mais resta lié à l'opposition libérale [18].

Lors des journées révolutionnaires de juin 1848, peu de temps après avoir été nommé président de la Commission des Monnaies et Médailles en mars, il fit partie de la Garde nationale stationnée à la Monnaie mais ne participa pas, semble-t-il, aux combats [47].

Le 14 septembre 1849, il est nommé membre du Conseil municipal de Paris par le président de la République Louis-Napoléon Bonaparte [48]. Sa participation n'est pas dictée par des choix politiques mais par sa volonté de s'investir dans une œuvre utile pour la collectivité. Avec Dumas, il participera activement jusqu'à son décès aux travaux d'assainissement de la ville sous le Second Empire : il rédigera de nombreux rapports sur des problèmes relatifs à la voirie, aux égouts, au service des eaux, à celui de l'éclairage, comme celui du 12 mai 1865 sur les illuminations des Champs-Élysées et de la place de la Concorde [16], mais aussi au sujet des écoles, des hôpitaux et il se chargera de

dossiers relatifs aux logements insalubres. Dumas saluera son action dans le discours prononcé sur sa tombe au nom du Conseil municipal de Paris [7a] : « S'agissait-il de purifier l'air de nos rues, de chauffer, de ventiler les écoles, les hôpitaux et les édifices publics ; de perfectionner le service de l'éclairage, de fournir aux habitants des eaux plus abondantes et plus saines ; de préserver le fleuve de souillures ; de conserver à l'agriculture les détritux de la ville, M. Pelouze était toujours prêt à nous aider de ses avis, de ses expériences personnelles et de sa connaissance profonde des méthodes et des forces de la chimie industrielle. »

La ville de Paris lui rendra hommage en 1875 en attribuant son nom à l'une de ses rues située dans le 8^e arrondissement et il figurera parmi les 72 noms inscrits par Gustave Eiffel sur sa tour en 1889 en hommage aux hommes de sciences, à côté de ceux de plusieurs chimistes illustres comme Lavoisier, Chaptal, Gay-Lussac, Chevreul, Dumas, Thenard, Regnault, Wurtz ou encore Ebelmen.

Sa famille

L'étude de ses archives familiales apporte des informations précieuses sur cet aspect de sa biographie, rarement décrit dans la littérature [16-17].

On ne sait pratiquement rien sur ses frères qui sont évoqués dans une lettre de son père [26] : « J'ai trois fils, l'un deux est sourd-muet et il touche à l'âge requis pour l'admission dans l'institution de Paris. [...] deux aînés sont actuellement dans un collège de province... » Théophile-Jules était l'aîné et son frère cadet, Louis-Eugène, a suivi des études de chirurgie à l'Hôpital du Val-de-Grâce à Paris en 1826 [49].

C'est probablement lors de son séjour à Lille en 1831 que Pelouze rencontre Mathilde-Joséphine Künckel, avec laquelle il se marie le 26 mai 1831 [50]. De cette union très heureuse naîtront successivement Philippe-Eugène le 18 septembre 1833, Marie-Laure-Fanny le 1^{er} décembre 1834, Anna le 2 février 1837 et Aline-Georgette le 2 décembre 1838.

Son fils, médecin, effectuera sa carrière à la Compagnie parisienne du gaz dont il sera nommé membre du Conseil d'administration le 1^{er} mars 1861. Il publiera plusieurs études scientifiques, notamment sur l'utilisation des huiles de houille dans le domaine de la peinture, de la conservation du bois, et proposera l'usage de la naphthaline pour détruire les insectes nuisibles à l'agriculture. Il sera surtout l'inventeur en 1873, avec Marie-Eugène-Paul Audouin, d'un condensateur mécanique permettant de purifier le gaz d'éclairage en récupérant les goudrons issus de la distillation de la houille. Il présentera cette invention à l'Exposition universelle de Paris en 1878, pour laquelle il obtiendra le grade d'officier de la Légion d'honneur le 12 juillet 1880 [51], peu de temps avant de s'éteindre à Cannes le 5 mars 1881 [52].

Philippe-Eugène épousa le 3 décembre 1857 une amie d'enfance, Marguerite-Henriette-Joséphine Wilson, fille de Daniel Wilson, ingénieur de Glasgow et ami de son père qui fit fortune dans les forges du Creusot et l'éclairage au gaz de Paris [53]. En mai 1864, elle acheta le château de Chenonceau pour la somme de 850 000 fr aux héritiers de Mme Dupin ; elle le rénova au point de s'endetter et d'être obligée de le revendre en 1888 au Crédit foncier. Ce mariage, qui était pour Théophile-Jules un élément de fierté et de réussite sociale, ne fut cependant pas des plus heureux : le couple n'aura pas d'enfant et divorcera le 17 mars 1869.

Ses filles, Marie-Laure-Fanny et Aline-Georgette, se marièrent respectivement le 16 octobre 1852 avec

Hector-Antonin-François-Mathias Biver et le 7 juillet 1860 avec Pierre-Ernest-Dominique Biver, deux frères issus d'une famille d'origine luxembourgeoise (Echternach). Hector Biver, centralien (promotion 1843), était employé en Angleterre chez le verrier Chance lorsqu'il fut « recruté » en 1851 par Antoine-Pierre Hély d'Oissel, administrateur de la Compagnie des glaces de Saint-Gobain [54-55]. Il reçut le titre de directeur des glaces et améliora la fabrication du verre avec Pelouze, conseiller de la Compagnie depuis 1850. Son frère Ernest effectua sa carrière à la S.A. des Charbonnages des Bouches-du-Rhône dont il sera nommé directeur et administrateur en 1856 [54].

Sa troisième fille, Anna, se maria le 26 mars 1856 à Paris avec le docteur Louis-Victor de Marcé, médecin des aliénés de la Seine et professeur à la Faculté de médecine de Paris.

Sa correspondance familiale et les lettres écrites par ses enfants à Jean-Baptiste Dumas en 1870, pour la rédaction de son éloge, montrent que Pelouze était extrêmement attaché à sa famille [17, 56]. Ses enfants le décrivent comme un homme d'une extrême bonté envers ses proches, cherchant toujours à aider les nombreuses personnes qui le sollicitaient et d'une grande modestie envers ses pairs.

Une fin prématurée

La mort de l'aîné de ses petits-fils marqua le début d'une série de deuils qui l'ébranla ainsi que toute sa famille. Il perdit ensuite l'un de ses gendres en 1864, Louis-Victor de Marcé, puis deux de ses petits-enfants. Ces deuils successifs l'ont beaucoup affecté et ont sans doute dégradé progressivement sa santé ; il finit par contracter une angine de poitrine que la mort de sa femme, le 18 février 1867, accéléra. Souhaitant ardemment revoir la campagne avant de mourir, il fut transporté le 30 mai à Bellevue (Seine-et-Oise) près de Meudon, dans une maison qu'il avait louée pour le rétablissement de sa femme à M. Dupont, naturaliste qu'il connaissait depuis ses études en pharmacie. Il s'y éteignit le lendemain, vendredi 31 mai, à 7 heures du matin [13, 56-57].

Lors de ses funérailles, le 3 juin à l'église Saint-Germain des Prés à Paris, un nombre considérable de parents, d'amis, d'anciens élèves, d'employés de la Monnaie, de membres de l'Académie des sciences et du Conseil municipal prirent part au cortège. Jean-Baptiste Dumas prononça un discours au nom de l'Académie et du Conseil municipal [7a] ; il fera aussi son éloge historique devant l'Académie des sciences le 11 juillet 1870 peu de temps avant la chute du Second Empire [7bc]. Son ami Edmond Frémy prononça aussi un discours au nom de ses anciens élèves et Charles Marcotte de Quivières, commissaire général, au nom de l'administration et du personnel de la Monnaie.

Il repose depuis dans le caveau familial au cimetière Montmartre [58], où le temps a effacé son nom de la pierre tombale...

Remerciements

L'auteur tient à remercier Marika Blondel-Mégrelis pour ses encouragements à écrire cet article, ainsi que toutes les personnes qui lui ont communiqué des informations lui permettant de le rédiger : Laurence Lestel, pour ses conseils et sources bibliographiques, Florence Greffe, conservateur en chef des archives de l'Académie des sciences, pour son aide et sa disponibilité, Laure Fabre-Rousseau, bibliothécaire au Musée de La Poste, Laurianne Thual-Tarin, responsable

de la bibliothèque municipale Julien de Laillier à Valognes, ainsi que Françoise Robert et Michel Muller de Valognes qui lui ont transmis leurs articles sur Pelouze [16].

Notes et références

- [1] Roche A.-J., *Celebrity culture in Parisian chemistry*, *Bull. Hist. Chem.*, **2001**, 26(2), p. 81.
- [2] Roche A.-J., *Nationalizing science: Adolphe Wurtz and the battle for French chemistry*, MIT press, Cambridge Mass., **2001**.
- [3] Crosland M.-P., *Gay-Lussac, savant et bourgeois*, Belin, **1991**.
- [4] Wisniak J., Théophile-Jules Pelouze. Glass, wine and explosives, *Revista CENIC Ciencias Químicas*, **2002**, [2]33, p. 87.
- [5] André E., Un savant chimiste français méconnu : Jules Pelouze (1807-1867), *Oléagineux*, **1955**, 10(2), p. 89 et 10(4), p. 247.
- [6] Webb K.-R., Théophile-Jules Pelouze, *Chem. Ind. (Londres)*, **1945**, 63, p. 163.
- [7] Dumas J.-B. : a) Institut Impérial de France, Académie des sciences, *Discours de Dumas prononcé aux funérailles de Pelouze le lundi 3 juin 1867*, Firmin-Didot Frères Fils et Cie, Paris, **1867**, p. 1 ; b) Éloge historique de Jules Pelouze (1807-1867), *Mém. l'Acad. Sci.*, Inst. Fr., **1873**, 2(38), p. IX-LXVI ; c) *Discours et éloges académiques. Éloge historique de Jules Pelouze lu lors de la séance publique annuelle du 11 juillet 1870*, Gauthier-Villars, Paris, **1885**, 1, p. 125.
- [8] Von Martius C., Nekrologie auf Th. Julius Pelouze, *Neues Repertorium für Pharmacie*, **1868**, 17, p. 506.
- [9] Figuier L., *L'année scientifique et industrielle 1867*, Hachette, Paris, **1868**, p. 519.
- [10] Cahours A., *Moniteur scientifique*, Paris, **1868**, 16, p. 502.
- [11] De la Rue W., *J. Chem. Soc. Proc.*, **1868**, 21, p. XXV.
- [12] Chevallier A., Théophile-Jules Pelouze, *J. Chim. Méd.*, **1867**, 5(3), p. 444.
- [13] Moigno F.-N.-M., *Les Mondes*, **1867**, 14(6), p. 221.
- [14] Anonyme, *Am. J. Sci.*, **1867**, [2]44(130), p. 137.
- [15] Dehérain P.-P., *Annuaire scientifique*, Charpentier, Paris, **1868**, p. 120.
- [16] Robert F., Muller M., *Val'Auna*, Revue historique sur Valognes et les alentours, **2009**, 14, p. 2.
- [17] Il y a quelques années, j'ai pu acquérir des archives familiales de T.-J. Pelouze qui m'ont donné des informations précieuses sur sa généalogie et sur ses relations avec ses proches.
- [18] *Archives de l'Académie des sciences*, Dossier personnel T.-J. Pelouze, Lettre de Philippe-Eugène Pelouze, son fils, datée du 15 février 1870 et adressée à J.-B. Dumas pour la rédaction de l'éloge de Pelouze.
- [19] Archives personnelles : Jean-Baptiste Pelouze est inhumé le 29 janvier 1762 dans le cimetière « des blancs et des hommes libres » de la paroisse Saint-Laurent du Lamentin (Martinique).
- [20] On trouve dans les *Comptes rendus* de l'Académie des sciences en 1838, l'examen d'un mémoire du père de Pelouze qui évoque ses origines. Il est intitulé « *Exposé complet de la culture du coton aux Antilles, etc.* » et signé : M. Pelouze père, ancien planteur de coton et propriétaire d'habitation à Sainte-Lucie, *C.R. Acad. Sc.*, **1838**, 6, p. 313.
- [21] Léo E., La République dans les îles du vent (déc. 1792-avril 1794), *Annales historiques de la Révolution française*, **1993**, 293, p. 373.
- [22] Leberruyer P., La manufacture de porcelaine de Valognes, *Revue de la Manche* publiée par la Société d'archéologie et d'histoire de la Manche, **1993**, 35(139), p. 7.
- [23] Archives personnelles : contrat de mariage du 19 pluviôse an VIII (8 février 1800) de Louis-François-Paul Pelouze, « *natif de la paroisse Notre-Dame du Praslin en l'île de St Lucie, fils majeur de feu Paul-Pascal Pelouze et de Louise-Sophie Tiphaine, avec Marie-Anne Le Bouffy native de St Sauveur sur Douves.* »
- [24] Registre d'état civil de Valognes, acte de naissance de Théophile-Jules Pelouze. Son père, Edme Louis, est âgé de trente trois ans, « vivant de son bien » et sa mère, Marie-Anne Le Bouffy, est âgée de trente ans. On peut noter que sur cet acte, les prénoms de son père (Edme-Louis) diffèrent de ceux de son contrat de mariage (Louis-François-Paul) [23] et qu'il utilisera par la suite le prénom Edmond pour ses publications.
- [25] Archives personnelles : certificat d'assiduité daté du 8 mai 1824 signé par M. Brisset, chef d'institution à Chevrengny, canton d'Anizy-le-Château (Aisne).
- [26] Archives personnelles : lettre autographe non datée du père de Pelouze aux administrateurs de la Manufacture des glaces de Saint-Gobain, dans laquelle il indique que son fils aîné (Jules) a bientôt 16 ans révolus, ce qui situe la lettre vers fin 1822-début 1823.
- [27] Le père de Pelouze a publié de nombreux ouvrages de technologie : *Manuel du manufacturier* en 1826, *L'art du maître de forges* en 1827, *Art du chauffage domestique* en 1828, *Art de fabriquer les couleurs et vernis* en 1828, *Minéralogie industrielle* en 1829, *Traité de l'éclairage au gaz* en 1839, *Traité méthodique de la fabrication du coke et du charbon de tourbe* en 1842, etc.
- [28] Dumas donne dans son éloge le récit de cette rencontre fortuite entre Gay-Lussac et Pelouze que lui a communiquée son fils, Philippe-Eugène Pelouze [18]. Mais dans l'éloge d'A. Chevallier [12], on trouve une autre version de cette rencontre : « *C'est dans l'officine de la place du Pont Saint-Michel qu'il [Pelouze] fit la connaissance de mon collègue J.-L. Lassaingne qui, ayant reconnu son aptitude, le présenta ensuite à Gay-Lussac.* »

- [29] Dumas J.-B., Pelouze T.-J., Sur l'huile essentielle de moutarde noire, *Ann. Ch. Phy.*, **1833**, [2]53, p. 181.
- [30] *Archives de l'Académie des sciences*, Dossier personnel T.-J. Pelouze, Lettre de Philippe-Eugène Pelouze, son fils, datée du 21 mai 1867 (dix jours avant le décès de son père) et adressée à J.-B. Dumas : « *La santé de mon pauvre père s'affaiblit rapidement : la nuit dernière a été affreuse et nous a enlevé tout espoir. Pardonnez-moi de ne pas être allé vous remercier de la visite que vous avez faite la semaine passée à mon père : de bien cruelles émotions m'en ont empêché ! Permettez moi, cher monsieur Dumas, de vous dire combien mon père a été heureux de vous serrer la main et je vous en exprime personnellement toute ma gratitude.* »
- [31] Pelouze T.-J., *Mémoire sur le tannin et les acides gallique, pyro-gallique, ellagique et méta-gallique*, thèse soutenue devant la Faculté des sciences, Académie de Paris, pour obtenir le grade de docteur, le 30 juillet 1836, Amédée Saintin, Paris, **1836**.
- [32] Pelouze T.-J., *Mémoire sur les produits de distillation des acides malique, tartrique et paratartrique, suivi de considérations générales sur les acides pyrogénés*, thèse soutenue devant la Faculté des sciences, Académie de Paris, pour obtenir le grade de docteur, le 30 juillet 1836, Amédée Saintin, Paris, **1836**.
- [33] Hulin N., Les doctorats dans les disciplines scientifiques au XIX^e siècle, *Rev. Hist. Sci.*, **1990**, 43(4), p. 401. D'après le décret du 17 mars 1808, pour être reçu docteur ès sciences physiques de la Faculté des sciences, il fallait soutenir deux thèses : l'une en chimie et l'autre en physique. Pelouze a soutenu en fait deux thèses de chimie, le jury composé de Dulong, Pouillet et Despretz ayant admis sa deuxième thèse « *comme thèse de physique* ».
- [34] *Archives du Collège de France*, Dossier Pelouze C-XII. Une copie de ce dossier m'a été gracieusement transmise par L. Thual-Tarin, responsable de la Bibliothèque municipale de Valognes qui en possède elle-même une copie.
- [35] Archives personnelles : Arrêté du 2 décembre 1834 signé du ministre des Finances.
- [36] Archives personnelles : lettre du 2 décembre 1834 du ministre des Finances à Thenard : « *Monsieur le Baron, par la lettre que vous m'avez fait l'honneur de m'écrire le 17 novembre dernier, vous avez bien voulu appuyer de votre honorable témoignage la candidature de M. Pelouze, l'un des trois sujets désignés par le jury d'examen pour la place d'Essayeur vacante au Laboratoire de la Commission des Monnaies et Médailles. Je m'empresse de vous annoncer, monsieur le Baron, que par un arrêté en date de ce jour, j'ai disposé de la place dont il s'agit conformément au vœu que vous avez exprimé.* »
- [37] Pelouze T.-J., Mémoire sur un nouveau mode de dosage du cuivre, *C.R. Acad. Sc.*, **1846**, 22, p. 183.
- [38] Pelouze était un excellent analyste. À la même époque, de 1845 à 1847, il a réalisé des travaux sur la détermination des masses d'un certain nombre d'éléments (K, Na, N, Ba, Sr, Si, P et As), Pelouze T.-J., Mémoire sur les équivalents de plusieurs corps simples, *C.R. Acad. Sc.*, **1845**, 20, p. 1047.
- [39] Intervention de Pelouze à la suite de la lecture d'un mémoire de J.-B. Dumas sur la composition des monnaies de cuivre, *C.R. Acad. Sc.*, **1846**, 23, p. 72.
- [40] Regnoul-Barre H., Les Barre, graveurs généraux des Monnaies, créateurs des premiers timbres-poste français et grecs, *Bull. du Club Français de la médaille*, **1978**, 59-60, p. 65 ; *ibid.* 61, p. 80.
- [41] Poulain R., *La naissance du timbre-poste en France*, Collection référence de l'histoire de la Poste française, **1999**, 2, p. 399 (ouvrage consultable à la bibliothèque du Musée de la Poste).
- [42] Suivant le décret du 24 août 1848, les lettres de poids égal ou inférieur à 7,5 g devront être affranchies avec un timbre de 20 ct, les lettres de 7,5 à 15 g avec un timbre de 40 ct et les lettres et paquets de papiers de 15 à 100 g avec un timbre de 1 fr.
- [43] Le détail du déroulement de la Conférence monétaire et des échanges entre les quatre délégations peut être consulté sur www.numisbel.be/PV1865.htm.
- [44] Archives de l'Hôtel de la Monnaie, Fonds Union Latine, K2, dossier 18, Lettre de T.-J. Pelouze au ministre des Finances datée du 3 mai 1867.
- [45] La Monnaie de Paris, *Douze siècles d'histoire*, Le Cherche-Midi, **2006**, p. 68.
- [46] Bibliothèque nationale, *Archives du Cabinet des médailles*, 12 AMC (1860-1872) Ms. 87.
- [47] Archives personnelles : lettre autographe de Pelouze adressée à sa femme, Mathilde.
- [48] Fouquier A., *Annuaire historique universel ou histoire politique pour 1849*, Thoissier Desplaces, Paris, **1849**, p. 37.
- [49] Archives personnelles : le 16 mai 1826, Louis-Eugène Pelouze est nommé chirurgien-élève à l'hôpital militaire d'instruction du Val-de-Grâce par le ministre secrétaire d'État de la Guerre. Jules Pelouze avait aussi une sœur, Fanny, née en 1803 et un autre frère, Siffirin, né le 23 mars 1810 à Valognes [16].
- [50] *Archives nationales* : dossier LH/2089/14.
- [51] *Archives nationales* : dossier F12/5231.
- [52] Archives personnelles : article publié le 6 mars 1881 dans le journal *Le XIX^e siècle* dont il était l'un des membres fondateurs.
- [53] Archives personnelles : lettre de Philippe-Eugène Pelouze du 2 février 1859.
- [54] Lambert-Dansette J., *Histoire de l'entreprise et des chefs d'entreprise en France*, L'Harmattan, **2000**.
- [55] *Le Génie Civil, Revue générale des industries françaises et étrangères*, **1908**, 134, p. 365.
- [56] *Archives de l'Académie des sciences*, Dossier personnel T.-J. Pelouze, Lettre de Marie-Laure-Fanny Pelouze datée du 14 février 1870 et Lettre d'Anna Pelouze datée du 19 février 1870, adressées à J.-B. Dumas pour la rédaction de l'éloge de T.-J. Pelouze.
- [57] *Archives de l'Académie des sciences*, Dossier personnel T.-J. Pelouze., Lettre de Philippe-Eugène Pelouze adressé à J.-B. Dumas, datée du 31 mai 1867, lui annonçant le décès de son père.
- [58] Il repose avec son fils Philippe-Eugène et ses filles Aline-Georgette et Anna dans une concession à perpétuité qu'il a achetée en 1866, dans le cimetière Montmartre, chemin de Troyon, division 27, ligne 1, tombe 27.



Pascal Arnaud*
est ingénieur chimiste et membre du club
Histoire de la chimie de la SCF.

* 18 rue de la Bergère, 94240 L'Hay-les-Roses.

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

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

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

Alors vite à vos souris !



Effet du cuivre sur la structure et le fonctionnement des écosystèmes aquatiques

Sandrine Joachim, Anne Morin et Éric Thybaud

Comme annoncé lors du lancement de cette nouvelle rubrique le mois dernier, nous poursuivons la présentation des problématiques liées au règlement REACH en abordant ici la caractérisation du danger environnemental à travers l'étude de l'écotoxicité du cuivre dans le milieu aquatique.

Le cuivre est un métal très employé dans de nombreux secteurs industriels (15 millions de tonnes par an dans le monde). Les câbles électriques et les applications électroniques représentent la majeure partie de son utilisation ($9,75 \times 10^6$ t/an). Les autres secteurs concernés sont la construction, la plomberie, l'équipement, les industries d'alliage, de peinture, de traitement du bois, mais aussi l'agriculture pour laquelle le cuivre sert fréquemment de fongicide, algicide, bactéricide, herbicide et molluscicide dans les milieux aquatiques.

Le cuivre est un métal essentiel, toxique à faible et à forte dose. Sa grande utilisation dans des usages dispersifs et sa toxicité connue pour de nombreux organismes ont tout naturellement conduit l'INERIS à évaluer les risques pour les écosystèmes aquatiques liés à la contamination par ce métal.

Outils utilisés

Une étude en condition semi-naturelle a donc été réalisée à l'aide de rivières expérimentales ou mésocosmes lotiques⁽¹⁾ (voir encadré p. 58). L'intérêt de ces mésocosmes tient essentiellement au fait qu'ils combinent un certain réalisme écologique par la présence des principaux éléments constitutifs des écosystèmes naturels (sédiments, bactéries, champignons, périphyton⁽²⁾, phytoplancton, macrophytes, invertébrés, poissons, etc.) et le contrôle des paramètres

abiotiques et biotiques. Ces installations permettent d'étudier les effets des polluants à différents niveaux d'organisation biologique : organismes, populations, communautés et écosystème.

Pour cette étude, douze rivières artificielles ont été utilisées, chacune de vingt mètres de long et un mètre de large (figure 1). Le cuivre a été administré en continu sous forme de sulfate de cuivre à trois concentrations nominales (5, 25 et 75 $\mu\text{g/L}$ de cuivre dissous) par groupe de trois réplicats. Trois témoins ont également été mis en place.

Les études ont concerné :

- les effets du cuivre sur la structure des communautés de phytoplancton, de périphyton (en collaboration avec l'UMR 5245 « Écologie fonctionnelle » de Toulouse), de macrophytes, de zooplancton, de macroinvertébrés, de champignons aquatiques en collaboration avec l'UMR 5245, ainsi que sur une population de poissons, l'épinoche à trois épines (*Gasterosteus aculeatus*) ;
- les effets sur le fonctionnement de l'écosystème en étudiant les effets du cuivre sur la décomposition des litières (en collaboration avec l'UMR 5245) d'une part, et par une approche par modélisation qualitative des effets indirects du cuivre au sein du réseau trophique de l'écosystème en collaboration avec l'UMR 7625 « Fonctionnement et évolution des écosystèmes » de l'ENS de Paris d'autre part.



Figure 1 - La plateforme mésocosmes de l'INERIS.

Résultats

À partir d'une concentration de 25 $\mu\text{g/L}$, une diminution en abondance a été observée pour plusieurs taxons⁽³⁾ de diatomées (*Cocconeis sp.*, *Gomphonema sp.*), de macrophytes (*Lemna minor*, *Nasturtium officinale*), de champignons aquatiques (*Clavariopsis aquatica*), de zooplancton (*Mytilinia sp.*, *Trichocerca sp.*) et de macroinvertébrés (*Lymnaea sp.*, *Gammarus pulex*). Ces effets « directs » se sont ensuite propagés au sein des communautés auxquelles ces espèces appartiennent, y provoquant des modifications de leur abondance relative. Ainsi, une augmentation en abondance de plusieurs taxons a été constatée (*Nitzschia sp.* chez les diatomées, *Callitriche platycarpa* chez les macrophytes, *Trochosphaerae* chez le zooplancton, *Chironomidae* chez les invertébrés). Pour chaque communauté, l'analyse des modifications structurales a été

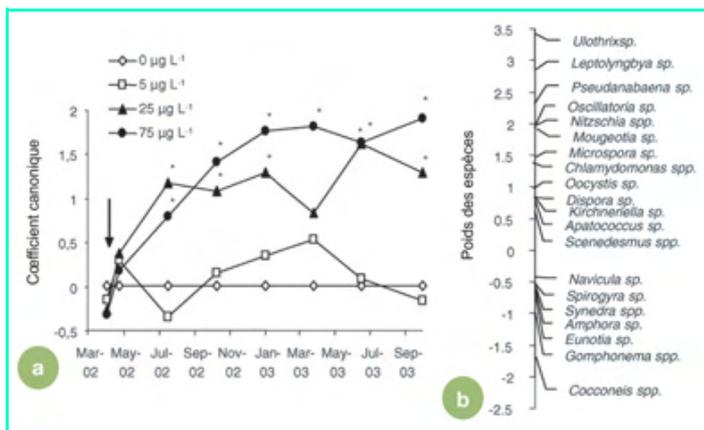


Figure 2 - (a) Courbes de réponse principale pour le périphyton et (b) poids des espèces d'après [2].

La flèche représente le début de la contamination. Les astérisques * indiquent une différence significative entre un traitement et le témoin.

effectuée par la technique des courbes de réponse principale (PRC : « principal response curve »), technique multivariée dérivée de l'analyse en composantes principales et spécialement conçue pour les analyses de données obtenues à partir d'expériences en micro- et mésocosmes [1]. Les résultats de la PRC sont exprimés par un diagramme représentant la déviation de la structure des communautés traitées par rapport à la communauté témoin (eg : communauté périphyton, figure 2a d'après [2]). Les « poids des espèces », représentés à droite du diagramme, peuvent être interprétés comme la contribution de chacune des espèces à la réponse donnée par le diagramme (figure 2b d'après [2]). Ainsi, une valeur négative élevée d'un taxon (*Cocconeis* sp.) indique que celui-ci décroît dans les canaux contaminés à 25 et 75 µg/L et inversement pour une valeur positive (*Ulothrix* sp.). Les effets statistiquement significatifs du traitement sont ensuite testés en utilisant des tests de permutation de Monte Carlo couplés à des tests de Williams [1]. Grâce à ces résultats, une NOEC communauté (« no observed effect concentration » : concentration sans effet pour la communauté) peut être obtenue. Cette dernière a été fixée à 4 µg/L (concentration mesurée à la concentration nominale de 5 µg/L) pour l'ensemble des communautés (périphyton, phytoplancton, macrophytes, zooplancton, macroinvertébrés et champignons aquatiques).

En parallèle à ces effets observés au sein des communautés, des altérations des relations entre les différentes communautés ont également été relevées. Ainsi par exemple, la forte diminution en abondance de certains taxons de zooplancton et de macroinvertébrés brouteurs s'est traduite par une augmentation considérable de la biomasse du périphyton, très probablement par une diminution de la pression de prédation [3-4] (figure 3).

De même, les relations entre producteurs primaires, consommateurs et détritivores semblent également perturbées à partir d'une concentration de 25 µg/L : un effet direct sur les invertébrés détritivores a été observé provoquant une

diminution de la dégradation de la litière [5]. Par ailleurs, un phénomène de redondance fonctionnelle chez les champignons détritivores a également été mis en évidence car la composition de leur communauté a été affectée alors que leur fonctionnement est resté identique [6] (figure 3).

L'effet global du cuivre à l'échelle de l'écosystème a ensuite été modélisé grâce à un modèle théorique qui repose sur l'analyse en boucles. Ce dernier est basé sur les interactions trophiques de type prédateur/proie et permet de réaliser des prédictions qualitatives sur les effets indirects du cuivre. La comparaison entre les prédictions et les résultats expérimentaux met en avant la dominance de certains chemins de propagation des effets à travers l'écosystème tels que le réseau périphyton => brouteurs. Cependant, certains chemins n'ont pas pu être résolus de façon exacte (signe de l'effet indéterminé) à cause de nombreux autres facteurs écologiques tels que la compétition intra- et interspécifique qui intervient dans la structuration des communautés et donc de l'écosystème [7].

Conclusion

Dans le cadre des procédures d'évaluation des risques, le danger potentiel d'une substance chimique est appréhendé au moyen de la concentration prévisible sans effets pour les écosystèmes (PNEC). Le document sur l'écotoxicologie aquatique développé par la commission européenne pour l'évaluation des risques liés aux produits phytosanitaires [8] introduit la notion de concentration observée sans effet écologiquement néfaste (NOEAEC) qui est spécifique des études en mésocosmes. Celle-ci prend en compte le fait que certains effets sont transitoires et réversibles ou peuvent affecter des individus sans porter atteinte aux populations et communautés. Dans notre étude, la NOEAEC correspond à la NOEC_{communauté} prenant ainsi la valeur de 4 µg/L (en concentration mesurée).

Les évaluations des dangers du cuivre actuellement en cours dans les réglementations pour les substances

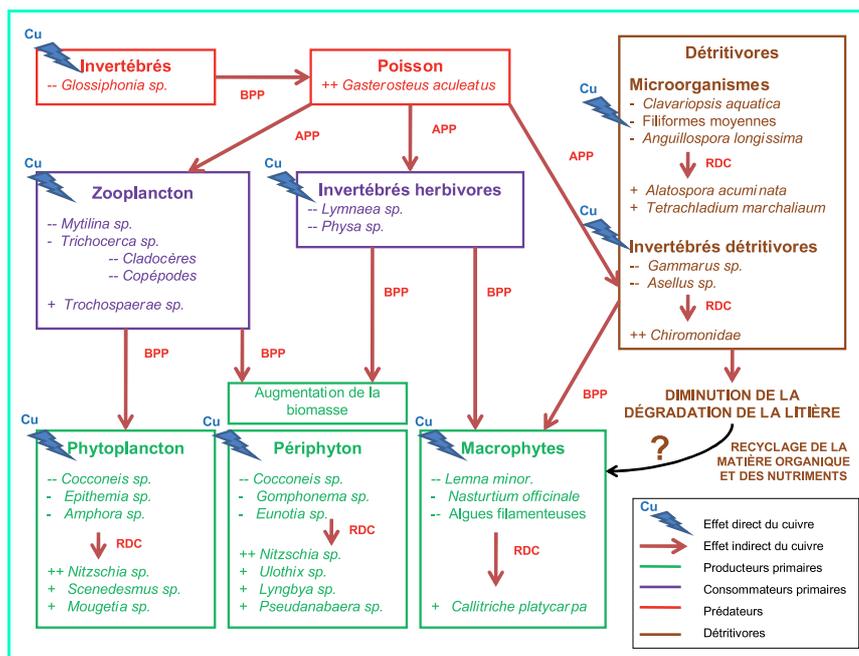


Figure 3 - Schéma des effets directs et indirects du cuivre.

APP : augmentation de la pression de la prédation ; BPP : baisse de la pression de la prédation ; RDC : réduction de la compétition.

existantes (793/93/CE), produits biocides (98/8/CE) et phytosanitaires (91/414/CE) prennent en compte l'ensemble des résultats d'essais d'écotoxicité aquatiques monospécifiques et des études en mésocosmes disponibles pour le cuivre, pour en déduire une PNEC. Les résultats de la présente étude en mésocosme et notamment la NOEAEC ont été utilisés dans la détermination de ces PNEC.

Notes et références

- (1) *Lotique* : désigne le biotope (ou biocénose) des eaux courantes (Parent S., *Dictionnaire de l'environnement*, Broquet, 1990).
- (2) *Périphyton* : ensemble des organismes aquatiques qui vivent fixés à la surface des plantes ou des objets immergés dans les cours d'eau ou dans les lacs (Parent S., *Dictionnaire de l'environnement*, Broquet, 1990).
- (3) *Taxon* : groupe d'organismes vivants qui descendent d'un même ancêtre et qui ont certains caractères communs. Les embranchements, classes, ordres, familles, espèces... sont des taxons (Futura-Sciences.com).
- [1] Van den Brink P.J., Ter Braak C.J.F., Principal response curves: analysis of time-dependent multivariate responses of a biological community to stress, *Environ. Toxicol. Chem.*, 1999, 18, p. 138.
- [2] Roussel H., Ten-Hage L., Le Cohu R., Joachim S., Gauthier L., Bonzom J.-M., A long-term copper exposure on freshwater ecosystem using lotic mesocosms: primary producers community responses, *Aquatic Toxicology*, 2007, 81(2), p. 168
- [3] Roussel H., Joachim S., Bonzom J.-M., Gauthier L., A long-term copper exposure on freshwater ecosystem using lotic mesocosms: invertebrates community responses, *Aquatic Toxicology* (à paraître).
- [4] Roussel H., Joachim S., Lamothe S., Palluel O., Gauthier L., Bonzom J.-M., A long-term copper exposure on freshwater ecosystem using lotic mesocosms: individual and population responses of three-spined sticklebacks (*Gasterosteus aculeatus*), *Aquatic Toxicology*, 2007, 82(4), p. 272.
- [5] Roussel H., Chauvet E., Bonzom J.-M., Alteration of leaf decomposition process in copper contaminated freshwater mesocosms, *Environ. Toxicol. Chem.*, 2008, 27(3), p. 637.

- [6] Roussel H., Chauvet E., Joachim S., Bonzom J.-M., Structural and functional approaches to assess leaf decomposer communities' responses to copper exposure in experimental stream (soumis au *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*).
- [7] Roussel H., Hulot F., Joachim S., Gauthier L., Bonzom J.-M., Food web model to investigate copper toxicity on freshwater ecosystems (en cours de rédaction).
- [8] *Guidance document on aquatic ecotoxicology in the context of the Directive 91/414/EEC*, European Commission, Health & Consumer Protection Directorate-General, SANCO, Santé des Consommateurs, 2002.



S. Joachim



A. Morin



E. Thybaud

Sandrine Joachim est ingénier écotoxicologue (Unité Écotoxicologie *in vitro* et *in vivo*, pôle Dangers et Impacts sur le Vivant), **Anne Morin** est coordinatrice des programmes qualité des eaux, et **Éric Thybaud** est responsable du pôle Dangers et Impacts sur le Vivant, à l'INERIS*.

* INERIS, Parc technologique Alata BP 2, 60550 Verneuil-en-Halatte.

Courriels : sandrine.joachim@ineris.fr, anne.morin@ineris.fr, eric.thybaud@ineris.fr.

Les fiches toxicologiques et environnementales de l'INERIS

Les évaluations des risques liés aux substances chimiques, résultant d'expositions longues à faibles doses, qui doivent notamment être réalisées dans le cadre de l'étude des sols pollués ou des études d'impact des installations classées pour l'environnement (ICPE), sont réalisées à partir de données de références physico-chimiques, toxicologiques, écotoxicologiques, analytiques et réglementaires caractérisant les substances chimiques en cause.

C'est dans cette optique que le Ministère en charge des questions relatives à l'écologie et au développement durable a souhaité mettre à disposition des évaluateurs de risques, et plus généralement de tous les acteurs intéressés par l'évaluation de ces risques, un ensemble de « fiches de données toxicologiques et environnementales ». Depuis 1999, l'INERIS est missionné pour fournir cet outil opérationnel rassemblant les données et informations techniques, facilitant ainsi le travail d'évaluation des risques.

Ces fiches de données toxicologiques et environnementales sont principalement réalisées à partir des informations disponibles et reconnues, à caractère scientifique ou réglementaire, telles que les monographies publiées par des organismes de renommée internationale (International Agency for Research on Cancer - IARC, Agency for Toxic Substances and Disease Registry - ATSDR, Organisation mondiale de la Santé - OMS...). Toutefois, des données récentes produites par des auteurs indépendants connus et reconnus sont également utilisées. Elles associent des données de la littérature concernant les propriétés intrinsèques des substances à des outils d'évaluation des risques tels que les concentrations sans effet sur l'environnement (PNEC : « predicted non effect concentration ») et les valeurs toxicologiques de référence (VTR), avec les choix préconisés par l'INERIS. Un programme de révision des fiches a été initié afin de les remettre entièrement à jour dans les années à venir.

À ce jour, 73 fiches sont en libre accès sur le portail chimique du site Internet de l'INERIS* : acénaphthène, acétaldéhyde, acide 2,4,5-trichlorophénoxyacétique, acide fluorhydrique, aldrine, aluminium et dérivés, ammoniac, anthracène, antimoine et dérivés, arsenic et dérivés inorganiques, benzaldéhyde, benzène, benzo[a]pyrène, benzo[b]fluoranthène, benzo[g,h,i]pérylène, benzo[k]fluoranthène, 1,3-butadiène, cadmium et dérivés, chlordane, chlorobenzène, chloroforme, chlorure de méthylène, chlorure de vinyle, chrome et dérivés, chrysène, cyanures et dérivés, cobalt et dérivés, cuivre et dérivés, dibenzo[a,h]anthracène, 3,4-dichloroaniline, 1,4-dichlorobenzène, 1,2-dichloroéthane, 1,1-dichloroéthylène, 1,2-dichloroéthylène, 2,4-dichlorophénol, dieldrine, dioxines, dioxyde de soufre, éthylbenzène, fluoranthène, fluorène, formaldéhyde, hexachlorobenzène, indéno[1,2,3-c,d]pyrène, lindane, manganèse et dérivés, mercure et dérivés, MTBE (éther de méthyle et de butyle tertiaire), naphtalène, nickel et dérivés, oxydes d'azote, oxydes de tributyle étain, ozone, pentachlorophénol, phénanthrène, phénol, platine - sels et complexes, plomb et dérivés, polychlorobiphényles, pyrène, sélénium et dérivés, styrène, sulfure d'hydrogène, 1,1,2,2-tétrachloroéthane, tétrachlorure de carbone, tétrachloroéthylène, toluène, trichlorobenzènes, trichloroéthylène, 2,4,5-trichlorophénol, 2,4,6-trichlorophénol, *o*-, *m*-, *p*-xylènes et leurs mélanges, zinc et dérivés.

Ces fiches sont le fruit de la collaboration d'experts de l'INERIS appartenant à différents domaines (chimie analytique, sites et sols pollués, toxicologues, écotoxicologues) et sont soumis à une validation pour un groupe d'experts externes toxicologues et écotoxicologues, reconnus au niveau national. Cette étape de validation est primordiale pour maintenir la qualité des fiches.

* <http://chimie.ineris.fr/fr/index.php>.

Méthodes classiques de caractérisation des dangers environnementaux des substances chimiques

L'écotoxicité d'une substance chimique peut être évaluée à l'aide de diverses techniques allant du test monospécifique de laboratoire aux études en mésocosmes.

Les bioessais

De nombreuses espèces tant animales que végétales, de nombreux critères d'effets (mortalité, inhibition de croissance, immobilisation...) ont été étudiés par la communauté scientifique. Ces travaux ont conduit à la définition de divers bioessais de laboratoire dont un certain nombre sont maintenant normalisés.

L'objectif d'un bioessai est de déterminer, dans des conditions expérimentales précises, la concentration de toxique ou la durée d'exposition nécessaire pour entraîner un effet déterminé. Ils ont donc pour but de détecter et d'évaluer l'écotoxicité potentielle d'une substance chimique ou de tout autre échantillon vis-à-vis des organismes vivants.

Les essais normalisés, tant au niveau national qu'international (AFNOR, ISO, UE, OCDE), présentent un certain nombre de caractéristiques communes : leur reconnaissance par la communauté scientifique, leur capacité à prédire les effets d'une grande variété de substances sur des organismes différents, leur reproductibilité interlaboratoire, leur sensibilité, et enfin leur facilité de réalisation et leur coût modéré.

Leur réalisme « écologique » est quant à lui beaucoup plus discuté, ces bioessais étant réalisés dans des conditions d'environnement conventionnelles (température constante, photopériode contrôlée, milieu artificiel...) souvent très éloignées des conditions environnementales naturelles.

Compte tenu de la grande diversité des espèces animales et végétales dans les écosystèmes aquatiques et terrestres, les essais d'écotoxicité ont été développés vis-à-vis d'organismes représentant différents niveaux trophiques : producteurs primaires (assurant leur développement à partir du gaz carbonique, de l'eau et des sels minéraux et utilisant la lumière comme source d'énergie), consommateurs primaires (herbivores), secondaires (carnivores) et décomposeurs (utilisant la matière organique morte dont ils assurent une minéralisation progressive).

Les microcosmes

Les micro-écosystèmes ou microcosmes ont pour but de reproduire, à l'échelle du laboratoire, un écosystème naturel simplifié possédant un nombre réduit d'espèces caractéristiques des principaux niveaux trophiques. La complexité et la taille de ces dispositifs peuvent aller de la simple boîte de Petri ou du bécquet jusqu'à l'aquarium de plusieurs centaines de litres.

Ils peuvent être purement aquatiques ou terrestres, ou mixtes. À l'heure actuelle, il n'existe pas de microcosmes « standards » normalisés.

Ces systèmes permettent d'étudier les processus de dégradation des substances chimiques dans l'environnement, leur devenir ou leurs effets écotoxicologiques.

Ceux-ci sont estimés de façon plus réaliste que lors des tests de toxicité car les microcosmes permettent de tenir compte des altérations possibles



Analyse des paramètres dans un mésocosme (INERIS).

du potentiel toxique d'une substance, en particulier des phénomènes d'adsorption ou de biodégradation.

Les mésocosmes

En 1984, Odum fut le premier à proposer le terme mésocosme pour définir les études qui se situaient, au niveau de la taille, entre les études de laboratoire (microcosmes) et celles de terrain (macrocosmes).

Les mésocosmes sont définis comme des écosystèmes artificiels placés dans des conditions environnementales naturelles.

L'utilisation de systèmes expérimentaux de type mésocosmes peut faciliter la mise en place de scénarios beaucoup plus réalistes du point de vue écologique que les systèmes de laboratoire, tout en permettant de mieux connaître, voire de minimiser, les variations de nombreux paramètres, ce qui facilite l'interprétation de l'éventuelle réponse de certains d'entre eux suite à l'introduction de polluants. Ces systèmes peuvent permettre d'évaluer l'impact des perturbations causées par les échantillons testés à la fois sur des paramètres structuraux et sur des paramètres fonctionnels des écosystèmes.

Comparaison des différentes techniques

Les principaux avantages et inconvénients des différentes méthodes d'études en écotoxicologie décrites précédemment sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Technique	Avantages	Inconvénients
Tests de toxicité	<ul style="list-style-type: none"> - faible coût - standardisables - réponses quantifiables - simples à utiliser - indispensables pour le screening - répétabilité 	<ul style="list-style-type: none"> - difficulté pour extrapoler les réponses au niveau de l'écosystème - problème du choix de l'espèce test - simplification excessive des conditions environnementales
Microcosmes	<ul style="list-style-type: none"> - possibilités de suivre et de modéliser le devenir, la biodégradation et la bioaccumulation des toxiques - prise en compte des composantes abiotiques (sédiments par exemple) - en cours de standardisation 	<ul style="list-style-type: none"> - reproductibilité limitée - peu utilisables pour les études à long terme
Mésocosmes	<ul style="list-style-type: none"> - réalisme important - étude simultanée du devenir des substances et de leurs effets écotoxicologiques - possibilités de validation pour prédire les effets dans les écosystèmes naturels - contrôle du niveau de contamination - simplification des communautés - validation des modèles prédictifs - possibilités d'études à long terme - mise en évidence des processus écologiques - en cours de standardisation 	<ul style="list-style-type: none"> - coût - peu reproductible - absence de contrôle de certains paramètres - parfois trop grande complexité pour interpréter les résultats - taille limitée

Nominations

Un nouveau président pour Axelera



En septembre dernier, le Conseil d'administration d'Axelera a choisi de confier pour deux ans la présidence du pôle de compétitivité Chimie-Environnement Lyon Rhône-

Alpes à **Denis Bortzmeyer**.

Après une thèse de doctorat à l'École des Mines de Paris (rhéologie des poudres céramiques, 1990), puis une habilitation à diriger des recherches à l'Université d'Orléans (mécanique de la rupture des matériaux granulaires, 1996), Denis Bortzmeyer a débuté sa carrière dans le domaine des céramiques thermostructurales, et a rejoint le Centre de recherches Rhône-Alpes d'Arkema pour y animer les activités de chimie minérale. Directeur des partenariats à la Direction des recherches d'Arkema depuis septembre 2004, il coordonne et anime les grands projets de recherche auxquels participe le groupe dans le cadre des pôles de compétitivité, de l'Agence Nationale de la Recherche ou de la Commission européenne.

Denis Bortzmeyer exerce ou a exercé des responsabilités de premier plan au sein de diverses sociétés savantes et dans des structures d'interface entre recherche universitaire et recherche industrielle : Groupe français de rhéologie, GECAT (Groupe d'études sur la catalyse), Institut de Chimie de Lyon, Fondation Lyon 1.

Recherche et développement

Une nouvelle voie pour briser la symétrie en chimie



Principe du mécanisme de la synthèse asymétrique absolue proposée. Le monocristal au milieu contient le précurseur et suivant la face du cristal impliquée dans la réaction, l'un (R) ou l'autre (S) des deux énantiomères est généré préférentiellement comme illustré par l'analyse chromatographique au-dessous.

Nombreux sont les chimistes à s'être penchés sur le problème de la synthèse sélective d'énantiomères, ces composés de même formule chimique, images l'un de l'autre dans un miroir et qui ne se superposent pas, aux propriétés physico-chimiques identiques, mais qui peuvent avoir des effets physiologiques différents, voire antagonistes. L'un peut être toxique par exemple, tandis que l'autre a des propriétés thérapeutiques ; d'où l'importance de pouvoir les séparer ou les synthétiser séparément, et donc de briser la symétrie habituelle de la réaction chimique qui conduit aux deux énantiomères pour accéder à l'énantiomère voulu.

Trois voies complémentaires sont développées actuellement dans ce but. La première fait appel à des réactifs naturels énantiopurs. La seconde utilise des catalyseurs chiraux. Enfin la troisième, la synthèse asymétrique absolue, utilise des phénomènes physiques tels que la lumière polarisée ou des champs magnétiques pour favoriser la formation d'un énantiomère. Cette voie est restée jusqu'à présent un sujet purement académique, en raison notamment de la complexité de la mise en œuvre des expériences et des rendements énantiomériques souvent faibles. Une nouvelle approche vient d'être proposée par le groupe Nanosystèmes analytiques de l'Institut des sciences moléculaires (CNRS/Universités Bordeaux 1 et 4/ENSCBP Bordeaux) et leurs collègues de l'Université de Harvard*. Ils ont réalisé, pour la première fois, la synthèse d'un alcool chiral en exploitant uniquement l'orientation relative dans l'espace des réactifs pour générer un excès énantiomérique, sans faire appel donc à une information chirale d'origine biologique ou chimique. Leur travail repose sur l'utilisation de monocristaux du précurseur de la molécule chirale (communément appelé « prochiral »). Ces molécules, parfaitement organisées et orientées à l'intérieur du cristal, sont exposées à une solution contenant un deuxième réactif. Suivant la face du cristal impliquée dans la réaction (les autres étant protégées par un polymère), la molécule prochirale ne réagit pas du même côté, conduisant ainsi préférentiellement à l'un des deux énantiomères.



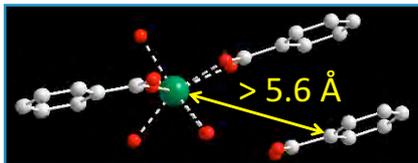
Bien que la sélectivité ne soit pas encore effective à 100 %, cette méthode donne l'un des meilleurs excès énantiomériques comparé aux autres approches de synthèse asymétrique absolue. Ces travaux ouvrent de très intéressantes perspectives : il est envisageable qu'après optimisation, la procédure, pour laquelle un brevet a été déposé, soit utilisée dans l'industrie car plus de 200 000 molécules se prêtent théoriquement à son utilisation dans de nombreux secteurs : produits pharmaceutiques, parfums (la perception des odeurs se fait par des récepteurs énantiométriques), phéromones utilisés pour combattre ou piéger certains insectes, etc. De manière plus générale, ces résultats ouvrent aussi la voie vers une nouvelle branche de la chimie où, au-delà de la génération sélective d'un énantiomère, une maîtrise de l'orientation spatiale de réactifs permettrait de contrôler la nature du produit d'une réaction chimique. « Last but not least », ils apportent des éléments nouveaux à la discussion sur l'origine de l'homochiralité sur la Terre.

* Source : CNRS, 10/09/2009.

*Kuhn A., Fischer P., Absolute asymmetric reduction based on the relative orientation of achiral reactants, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, 48, p. 6857.

Localiser les atomes voisins du calcium dans des organismes vivants ?

Le calcium est largement répandu dans la nature : 5^e élément le plus abondant de la croûte terrestre, présent dans de très nombreux matériaux, c'est aussi le cation métallique le plus abondant dans le corps humain. Il joue un rôle structural essentiel dans de très nombreux organismes vivants (formation des tissus osseux, dents ou coquilles) et est également impliqué dans la régulation des processus physiologiques tels que la contraction musculaire. Hélas, très peu de techniques permettent



Représentation de l'une des corrélations ^{43}Ca - ^{13}C mises en évidence par RMN du solide dans le benzoate de calcium.

d'analyser son environnement atomique, en particulier dans le cas d'espèces peu cristallines ou désordonnées. Pour progresser dans la compréhension du rôle de ce cation dans les nombreux processus physiologiques dans lesquels il est impliqué, et afin de synthétiser de manière rationnelle des matériaux reproduisant ces propriétés, il est essentiel de développer des outils permettant de sonder son environnement local.

Des chercheurs de l'Institut Charles Gerhardt (CNRS/Université Montpellier 1 et 2/École nationale supérieure de chimie de Montpellier), du Laboratoire de chimie de la matière condensée (Paris), de l'Institut de minéralogie et de physique des milieux condensés (Paris), du laboratoire Conditions extrêmes et matériaux : haute température et irradiation (Orléans) et de l'Université de Warwick (R.-U.) viennent de montrer qu'en utilisant la RMN du calcium-43 sur un composé modèle simple enrichi en calcium-43, le benzoate de calcium, il est possible de distinguer et localiser les atomes situés dans le voisinage du calcium, jusqu'à des distances de plus de 5,6 Å*. Un premier pas vers la caractérisation de systèmes biologiques plus complexes ? À suivre...

* Source : CNRS, 31/08/2009.

*Laurencin D., Gervais C., Wong A., Coelho C., Mauri F., Massiot D., Smith M.E., Bonhomme C., Implementation of high resolution ^{43}Ca solid state NMR spectroscopy: toward the elucidation of calcium sites in biological materials, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131(37), p. 13430.

Un seul laboratoire de R & D à l'ITECH

L'Institut Textile et Chimique de Lyon (ITECH) a décidé de réorganiser son outil de recherche. Désormais, son potentiel de recherche et innovation ne sera plus articulé autour de quatre spécialités (chimie des formulations, matériaux plastiques et composites, matériaux textiles, cuir), mais d'un seul laboratoire transversal, baptisé « Génie de la fonctionnalisation des matériaux polymères (GFMP) ». Il fédèrera l'ensemble des moyens scientifiques et techniques d'ITECH, avec pour objectif d'améliorer la transversalité des projets et d'assurer une fertilisation rapide des développements. Les projets concernés recouvrent des applications textiles

aussi bien que peintures, vernis et plastiques ou cuir, avec des compétences transversales synthétisées à travers deux grandes thématiques de recherche inscrites dans le contexte du développement durable : les matériaux polymères à propriétés sensorielles ou microbiennes contrôlées et les matériaux polymères à cycle de vie amélioré.

• www.itech.fr

Création du laboratoire franco-chilien « Matériaux inorganiques fonctionnels »

Le CNRS (laboratoire Sciences chimiques de Rennes), l'Université de Rennes 1, l'École nationale supérieure de chimie de Rennes, pour la partie française, et la Pontificia Universidad Católica de Valparaiso, l'Universidad de Concepción, l'Universidad de Santiago de Chile, l'Universidad Católica del Norte, l'Universidad Católica del Maule et l'Universidad Nacional Andrés Bello, pour la partie chilienne, ont signé le mois dernier la convention de création du laboratoire international associé (LIA) intitulé « Matériaux inorganiques fonctionnels ». Les équipes Rennaises et chiliennes impliquées dans la création de ce LIA sont liées depuis près de vingt ans par de nombreuses collaborations dans le domaine de la chimie inorganique et de coordination. Elles représentent la quasi totalité des collaborations franco-chiliennes dans ce domaine et se sont traduites par plus de 120 publications co-signées au cours des douze dernières années.

Il s'agit maintenant de poursuivre et de renforcer ce partenariat qui portera plus particulièrement sur la synthèse, les analyses spectroscopiques, structurales et théoriques, ainsi que sur la mesure des propriétés physico-chimiques de nouveaux composés et matériaux. L'objectif est d'élaborer des matériaux actifs, notamment des matériaux moléculaires pour l'optique, et des matériaux solides à base d'oxydes métalliques. Ces orientations de recherche répondent à une forte demande sociétale pour des matériaux toujours plus performants et moins polluants qui intéressent notamment les domaines de la santé, l'énergie, l'écologie, le transport et le stockage de l'information.

Industrie

Arkema construit une unité pilote de nanotubes de carbone

Déjà engagé dès 2003 dans un projet de recherche sur les nanotubes de carbone

(NTC) et leurs applications, Arkema avait démarré en 2006 sur son site de Lacq le premier pilote de laboratoire capable de produire près de 20 tonnes par an de NTC, échantillonnés sous la marque Graphistrength®. Aujourd'hui l'un des leaders mondiaux dans le domaine des matériaux nanostructurés, le groupe annonce la construction d'une unité pilote de production de NTC sur son site de Mont dans les Pyrénées-Atlantiques. Cette unité d'une capacité de 400 tonnes/an, dont le démarrage est prévu début 2011, s'appuiera sur un procédé novateur et sera la seule unité de fabrication de NTC au monde à utiliser une matière première entièrement bio-ressourcée.

Depuis trois ans, Arkema s'est impliqué dans des programmes de développement importants destinés à aider les entreprises qui souhaitent innover avec des matériaux nanostructurés. Le groupe a déjà noué de nombreux partenariats dans les secteurs de l'électronique, du transport, des énergies renouvelables (éolien, photovoltaïque) ou encore du stockage de l'énergie (batteries, super capacités) pour le développement d'applications nécessitant des performances améliorées de conductivité électrique, de conductivité thermique et de renforcement mécanique.

• Source : Arkema, 17 septembre 2009.

Enseignement et formation

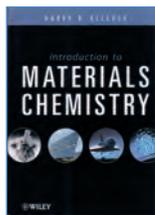
Chimie ParisTech sous le signe de la nouveauté



Chimie ParisTech (nom de marque de l'École nationale supérieure de chimie de Paris, ENSCP) annonce une rentrée 2009 sous le signe de la nouveauté, avec une promotion élargie et une nouvelle directrice des études, Anne Varenne. Ancienne élève de l'école, distinguée en 1995 par le prix Eugène Schueller (L'Oréal) et en 2004 par le prix de la division Chimie analytique de la SCF, elle poursuit ses recherches au sein de l'équipe de physico-chimie des électrolytes, colloïdes et sciences analytiques. À noter également, à l'incitation des industriels français du secteur du nucléaire civil (secteur en plein développement, avec un fort besoin de recrutement d'ingénieurs), l'ouverture d'un nouveau master, « Nuclear Energy », dont les enseignements, très tournés vers l'international, ont lieu en anglais.

• www.chimie-paristech.fr
www.master-nuclear-energy.fr

Livres

**Introduction to materials chemistry**

H.R. Allcock
432 p, 58,95 £
Wiley, 2008

Au moment où je commençais à rendre compte de ce livre est arrivé le volume 31 n° 3 de mai-juin 2009 de *Chemistry International*, la revue de l'IUPAC, avec en titre sur la couverture : « *What is materials chemistry?* ». Voilà qui tombait bien puisque dans le premier chapitre de son livre, Harry R. Allcock essaie lui aussi de répondre, en une quinzaine de pages, à la même question. Les mots matériaux et chimie n'ont été assemblés que depuis deux décennies, ce qui a justifié qu'un groupe de travail de l'IUPAC réfléchisse aux raisons de l'apparition de ce terme (le compte rendu de ce groupe peut être lu sur le site Internet⁽¹⁾), et je ne reporterais ici que la définition proposée par l'IUPAC : « *La chimie des matériaux comprend les applications de la chimie pour la conception, la synthèse, la caractérisation, le procédé, la compréhension et l'utilisation de matériaux, particulièrement ceux qui présentent des propriétés physiques utiles ou potentiellement utiles.* » La chimie des matériaux est donc beaucoup plus que la simple synthèse d'une molécule ; elle a des liens très forts non seulement avec les sciences de base (toutes les sous-disciplines de la chimie, la physique et les sciences de la vie), mais aussi avec les nouvelles technologies. Alors que la chimie intervient en permanence dans notre quotidien et que nous avons autour de nous des matériaux dont les applications sont de plus en plus étendues et sophistiquées, il faut bien reconnaître que les cours donnés à nos étudiants en premières années d'études, quel que soit le cursus, abordent très rarement les utilisations de la chimie. En ce sens, ce livre doit nous amener à réfléchir. Il est le résultat de plusieurs années d'enseignement dans le département de chimie de l'Université de Pennsylvanie devant les étudiants de première année de chimie, et aussi occasionnellement de sciences des matériaux et de génie des procédés. Après avoir reçu son doctorat de

l'Université de Londres en 1956, suivi de quelques années de post-doctorat en Amérique du Nord et de cinq années dans l'industrie (American Cyanamid), l'auteur a rejoint « Penn State University » comme professeur de chimie avec aujourd'hui la plus haute distinction de cette université. Ses activités de recherche ont toujours été aux interfaces des chimies inorganique, organique et macromoléculaire, de la biomédecine et des sciences des matériaux. Elles peuvent se résumer en quelques mots clés : phosphazènes, polyphosphazènes, électrolytes solides et matériaux pour le biomédical⁽²⁾. Pour céder à la mode, j'ajouterai que son « h-index » est de 55. C'est donc bien le livre d'un enseignant-chercheur au sens plein du terme.

Je pense qu'il faut bien insister sur le fait que ce livre illustre un cours d'introduction d'un semestre pour débutants, et qu'il a pour objectif de donner un aperçu des concepts de la chimie des matériaux, c'est-à-dire une approche de la science des matériaux vue par un chimiste (celui qui élabore) et non pas selon les approches plus classiques du physicien ou de l'ingénieur. Sont donc exclus de ce livre tous les approfondissements mathématiques de la physique et de la science des matériaux. C'est un choix, dont mes années passées à enseigner les matériaux polymères dans un cursus de sciences et génie des matériaux me permettent de mesurer toute l'importance. Je ne pense pas qu'un tel livre existe en français. Et pour avoir eu à évaluer mes pairs dans des commissions du CNRS et du CNU, je me demande s'il aurait pu apparaître en France où chaque discipline et sous-discipline cherche à préserver son pré-carré.

Bref, revenons à ce livre qui est divisé en trois parties principales et est composé de 17 chapitres. La première partie donne les bases de chimie nécessaires pour aborder les matériaux : les liaisons chimiques, les grandes réactions (76 au total) et quelques synthèses de base, puis quelques techniques de caractérisation des matériaux qu'il est indispensable de connaître (spectroscopies, analyses thermiques, diffraction des rayons X et microscopies).

La seconde partie se focalise sur le cœur de la chimie des matériaux et tente d'expliquer comment la chimie est impliquée dans l'élaboration et les propriétés de tous les matériaux : les métaux, les polymères, les verres, les céramiques, les alliages et les composites. Elle est divisée en cinq chapitres,

chacun traitant à la fois la synthèse, les propriétés, les relations structures/propriétés et les méthodes d'élaboration. Dans un premier chapitre sont traitées de façon particulièrement originale les petites molécules dans les solides ; suivent des chapitres sur les polymères, les verres et céramiques, les métaux et un cinquième chapitre qui discute les relations entre les structures de l'état solide (homogène, avec ou sans défaut, hétérogène, composite, etc.) et les propriétés mécaniques du matériau (rigidité, souplesse, résistance à la propagation de fissure, etc.).

Dans la troisième partie sont décrits différents exemples de choix et d'applications de matériaux pour le développement (ou nécessaires au développement) de nouvelles technologies : semi-conducteurs et supraconducteurs pour l'électronique, matériaux pour l'énergie, les différentes membranes (poreuses, non poreuses, gels), matériaux pour l'optique et la photonique (actif et passif), biomatériaux, et pour finir quelques pages sur les nanosciences et les nanotechnologies. Ajoutons qu'à la fin de chacun de ces huit chapitres, on a droit à quelques lignes sur les prospectives et les challenges du domaine traité.

À la fin de chacun des 17 chapitres se trouvent des propositions de lectures pour aider celui qui voudrait approfondir, et aussi des séries de questions ouvertes à la discussion ou qui peuvent être le sujet de projets donnés aux étudiants. Ces questions peuvent être très simples ou au contraire ouvrir de nouveaux champs d'études plus complexes avec comme principal objectif d'intégrer science et technologie (ou matériaux et systèmes). Et en dernier, un glossaire et un index permettent de retrouver très rapidement la définition d'un terme ou le chapitre qui traite de ce terme.

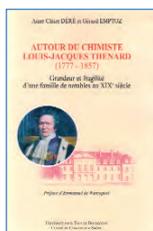
Bien sûr, les choix de l'auteur peuvent susciter des reproches, comme par exemple les aspects de cinétique chimique ou de thermodynamique des réactions et les diagrammes de phases qui ne sont pas abordés, les techniques expérimentales qui sont décrites de façon très qualitative, etc. J'ajouterais que chacun d'entre nous, spécialiste dans son domaine, pourra trouver des erreurs ou imprécisions. Le polymériste que je suis regrette par exemple que les réactions de polymérisation soient désignées par des termes impropres plutôt que ceux définis par l'IUPAC, à savoir polymérisation en chaîne et polycondensation/polyaddition. De même, les physiciens des

verres pourront être étonnés de lire que la transition vitreuse est un phénomène exothermique. Mais quand on a l'ambition de couvrir un domaine aussi généraliste que celui de ce livre, il est évident que l'on s'expose à ce genre de remarques, qui bien sûr mériteront d'être corrigées. Cependant, je considère que l'enjeu n'est pas là car il s'agit avant tout d'un livre d'introduction et de culture générale sur la chimie des matériaux. Le fait qu'il soit proposé dans une période d'apprentissage et de découverte pour les étudiants devrait amener notre communauté à réfléchir ; ainsi, il se pourrait qu'il y ait autre chose que la thermodynamique pour aborder la science des matériaux de façon consensuelle et qui soit un peu plus ludique pour les étudiants ? En conclusion, je recommande évidemment ce livre à tous les collègues chimistes (et les autres...), et en particulier à ceux qui s'intéressent et enseignent « des bouts de matériaux ». Il doit nous aider dans notre réflexion sur la place de la chimie dans les enseignements pour étudiants de cursus aussi différents que chimie, physique, électronique, mécanique ou génie civil.

Jean-Pierre Pascault

(1) www.iupac.org/publications/ci/2009/3103/1_day.html

(2) Allen C.W., Harry R. Allcock – A true pioneer in the field of inorganic and organometallic polymers, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2006, 16(4).



Autour du chimiste Louis-Jacques Thenard (1777-1857)

Grandeur et fragilité d'une famille de notables au XIX^e siècle

A.-C. Déré, G. Emptoz

Préface d'E. de Waresquiel

436 p., 30 €

Université pour Tous de Bourgogne, 2008

Cet ouvrage traite de l'environnement familial et sociétal du chimiste Louis-Jacques Thenard. Les auteurs, historiens de la chimie reconnus, ont pu bénéficier de l'accès aux milliers de lettres de la correspondance privée de la famille Thenard, conservées dans les archives familiales depuis 1791, qui nous livre aujourd'hui l'histoire des familles alliées Conté, Humblot et Thenard. La matière était si abondante

qu'un choix était nécessaire ; l'œuvre du savant n'est donc pas au centre de cette étude.

Né à la Louptière, en Champagne, Louis-Jacques Thenard arrive à Paris en 1794 pour apprendre la pharmacie, mais les événements vont modifier définitivement ce choix. Entré au laboratoire de Nicolas Vauquelin, il se lie d'amitié avec Arnould Humblot, dont le père était ami du peintre Jacques-Louis Conté, inventeur des crayons du même nom. Humblot épouse Hélène, la fille de Conté. En 1814, Thenard épouse Victorine, la fille des Humblot-Conté. Il est alors membre de l'Institut, professeur au Collège de France, à l'École polytechnique, à la Sorbonne et à l'École normale supérieure. Son *Traité élémentaire de chimie*, réédité jusqu'en 1836, devient le manuel recommandé par le gouvernement.

Fait baron en 1825, puis pair en 1832 en même temps que son beau-père, Thenard assume des charges politiques, en particulier dans le cadre de l'Instruction publique. Doyen de la Faculté des sciences de Paris, puis chancelier de l'université, successeur de Chaptal à la Société d'encouragement pour l'industrie nationale, il est aussi au Conseil consultatif des arts et manufactures, où il examine les brevets d'invention. Dans les années 1840, fatigué par de récurrents soucis de santé, il démissionne de plusieurs postes (Sorbonne, École polytechnique, Comité consultatif des arts et manufactures) afin de recentrer son activité sur la chancellerie et la vice-présidence du Conseil royal de l'Instruction publique. L'ouvrage aborde les relations entre Thenard et Gay-Lussac, entre Dumas et Thenard, et cite également l'opposition foncière entre Thenard et Gerhardt, rapportée par ce dernier.

À côté de ce savant, découvreur de l'eau oxygénée et du bleu Thenard, cet ouvrage écrit à deux mains retrace une véritable saga de la famille élargie, unie dans ses alliances, qui se retrouve au château de la Ferté sur Grosne en été. Les formations des héritiers à la gestion

des entreprises familiales, les stratégies financières et les liens matrimoniaux sont retracés et analysés avec soin. Le rôle des femmes est particulièrement mis en relief : gestionnaires des affaires, tenant salon, habiles conseillères... Les auteurs soulignent aussi les liens entretenus par la famille avec les Périer, banquiers et industriels, et avec l'entourage proche de la famille royale sous Louis-Philippe.

Cet ouvrage présente, au sein des réseaux de notabilité, le contexte inattendu de l'ascension sociale d'un chimiste de forte personnalité, professeur remarquable, qui, par ses talents et les circonstances, s'est construit une carrière exceptionnelle au cours des changements politiques de la France de son époque. De ce fait, il éclaire les travaux de Thenard et conduit à une relecture de son œuvre.

Danielle Fauque

À signaler

Histoire du CNRS de 1939 à nos jours Une ambition nationale pour la science

D. Guthleben (préface d'A. Kaspi)

480 p., 38 €

Armand Colin, 2009

Cours de gastronomie moléculaire n° 1

Science, technologie, technique... culinaires : quelles relations ?

H. This

160 p., 19 €

Collection Les racines du vivant

Éditions Quæ/Belin, 2009



Ce livre correspond aux cours donnés par Hervé This en 2008 sur la gastronomie moléculaire, discipline scientifique dont il est l'un des deux créateurs et qui explore les mécanismes survenant lors des transformations culinaires. Souhaitons qu'il annonce le début d'une longue série !

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° 917 (octobre 2009)

- Représentations des transferts énergétiques, par C. Genin et E. Bertrand.
- Évolution des connaissances des élèves sur les concepts d'acides et de bases en relation avec les programmes, par F. Khantine-Langlois, M. Biau.
- Les courbes pH = f(Igv) ont-elles un intérêt ?, par S. Martial, O. Lefebvre, J.-P. Bayle.

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

5-6 novembre 2009
5^e Forum des pôles de compétitivité

« World class clusters » : une stratégie d'innovation internationale

Nice

- [http://www.sophia-antipolis.org/poles2competitivite/manifestations/5Forum-poles\(2009/](http://www.sophia-antipolis.org/poles2competitivite/manifestations/5Forum-poles(2009/)

13 novembre 2009
Journée du Grand Sud-Ouest

Toulouse

Attention au changement de date (journée précédemment annoncée le 20 novembre).

- <http://tinyurl.com/SCF-GSO2009>

16-18 novembre 2009
Bilan et perspectives de la recherche énergétique
Colloque du Programme interdisciplinaire Énergie du CNRS

Nantes

Les principales conclusions de ce colloque contribueront à nourrir le colloque ANR « Quelles énergies pour le futur ? » (19-20 novembre, Paris).

- <http://energie.cnrs.fr/colloque2009>

18 novembre 2009
Journée franco-belge

Paris

Les chimistes des XIX et XX^e siècles

- danielle.fauque@u-psud.fr

19 novembre 2009
Les tensio-actifs fluorés
Quelles alternatives pour les acides PFOA et PFOS ?

Montpellier

Journée thématique du Réseau Français du Fluor

- http://gisfluor.univ-lemans.fr/article.php3?id_article=126

25-26 novembre 2009
RTC 2009

6^e Rencontres thématiques de chimie

Rennes

Thème : le management du risque.

- <http://www.rtc.ensc-rennes.fr>

26-27 novembre 2009
La chimie supramoléculaire
Symposium en l'honneur de Jean-Pierre Sauvage

Strasbourg

- nierengarten@chimie.u-strasbg.fr

30 novembre 2009
6^e Forum CIFRE
L'emploi scientifique

Paris

- <http://www.anrt.asso.fr/>

3-4 décembre 2009
14^e Journées de formulation
Conception raisonnée des aliments : une approche multidisciplinaire de la formulation

Paris

- <http://www.agroparistech.fr/journees-formulation-2009-.html>

3-4 décembre 2009
New horizons in catalysis

Cologne (Allemagne)

- <http://www.scientificupdate.co.uk>

7-9 décembre 2009
ICON 2009

3rd International conference on one-dimensional nanomaterials

Atlanta (États-Unis)

- http://www.mse.gatech.edu/News_Events/Conferences/ICON2009/icon2009.html

7-10 décembre 2009
FISPHOTON

2nd France-Italy symposium on photosciences

Marseille

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

8-9 décembre 2009
Chemical biology for drug discovery

1st RSC-SGC symposium

Oxford (Royaume-Uni)

- <http://www.confsec.co.uk/conferences/CBDD%202009/Index.htm>

10 décembre 2009
Conférence de la section régionale Alsace

Mulhouse

« Du feu de Saint-Antoine (ergotisme) au Moyen Âge à la découverte du LSD et jusqu'aux médecines modernes », par Guenter Engel (ancien directeur de projet en recherche pharmaceutique, Novartis Pharma, Bâle).

- jacques.streith@uha.fr

29 août-2 septembre 2010



« Chemistry - the creative force »
Nuremberg (Allemagne)

Sept thèmes seront développés par trois symposiums comportant des conférences plénières, thématiques et invitées, et des communications orales et par affiches :

- Matériaux innovants
- Ressources et environnement
- Systèmes supramoléculaires
- Catalyse
- Sciences moléculaires du vivant
- Analyse, manipulation et modélisation
- Progrès en chimie organique et inorganique

Date limite de soumission des résumés de communications orales et par affiches :
3 mars 2010

- <http://www.euchems-congress2010.org>

20-21 janvier 2010
Bioencapsulation industrial symposium

Flavor, fragrance and aromas encapsulation

Genève (Suisse)

- http://bioencapsulation.net/2010_Geneva

27-29 janvier 2010
HTC-11 & HTSP

11th International symposium on hyphenated techniques in chromatography and hyphenated chromatographic analyzers & International symposium on hyphenated techniques for sample preparation

Bruges (Belgique)

- <http://www.ordibo.be/htc>

7-10 mars 2010
11th Florida heterocyclic and synthetic conference

Gainesville (États-Unis)

- http://www.iupac.org/web/act/Gainesville_2010-03-07

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

Prix des divisions 2009

Chimie organique

• Prix de la division : Jean-Antoine Rodriguez



Né en Espagne, Jean-Antoine Rodriguez a débuté sa formation à la recherche à l'Université d'Aix-Marseille 3 par un doctorat de 3^e cycle en chimie organique

de synthèse soutenu en 1984 sous la direction de J.-P. Dulcère. Il est ensuite recruté au CNRS dans le groupe de B. Waegell, avec qui il obtient en 1987 un doctorat ès sciences, suivi en 1988 d'un stage post-doctoral à l'Université de Berkeley dans l'équipe du professeur K.P.C. Vollhardt. Au début des années 1990, il démarre des recherches de manière autonome dans le domaine de la méthodologie de synthèse et obtient son habilitation à diriger des recherches en 1992. Promu directeur de recherche en 1998, il reçoit le prix SFC-Acros en chimie organique la même année. À partir de 2002, il occupe un poste de professeur à l'Université Paul Cézanne puis est recruté comme professeur de 1^{ère} classe en 2005.

En 2004, Jean-Antoine Rodriguez crée l'UMR 6178 SYMBIO (Synthèse, modèles, implications biologiques) qu'il dirige jusqu'en 2007. Depuis janvier 2008, il dirige l'Institut des Sciences moléculaires de Marseille (iSm2-UMR 6263). Enfin, depuis avril 2006, il assure la fonction de chargé de mission à l'Institut de Chimie du CNRS.

• Prix Acros : Didier Bourisseau



Après des études supérieures à l'École Normale Supérieure de Paris, agrégé de sciences physiques option chimie en 1995, Didier Bourisseau prépare sa thèse au Laboratoire de chimie

de coordination de Toulouse dans l'équipe de Guy Bertrand. Après un an en tant que scientifique du contingent au sein du Laboratoire Hétéroéléments et coordination de l'École polytechnique (François Mathey, Pascal Le Floch), il est recruté en 1998 comme chargé de recherche CNRS au Laboratoire Hétérochimie fondamentale et appliquée de Toulouse. En 2006, il est promu directeur de recherche et est recruté comme professeur à l'École polytechnique.

Ses travaux de recherche mêlent

aspects fondamentaux et appliqués. Il développe divers ligands bifonctionnels originaux, notamment en associant des sites donneurs et accepteurs d'électrons. Une part importante de l'activité de son équipe concerne également la synthèse par voie organocatalytique de polymères biodégradables et leur utilisation pour la formulation de principes actifs.

Auteur de 87 publications et de 16 brevets, il a reçu le prix Dina Surdin de la SFC en 1999, la médaille de bronze du CNRS en 2005 et le prix Claviel Lespiau de l'Académie des sciences en 2006.

• Prix Enseignant-chercheur : Sylvain Darses



Ingénieur de l'École nationale supérieure de chimie de Paris en 1993, il obtient son doctorat en 1997 à l'Université Pierre et Marie Curie dans le groupe de Jean-Pierre

Genet à l'ENSCP (prix de thèse E. Schueller, L'Oréal). Après une année de post-doctorat dans le groupe d'Anthony G.M. Barrett à l'Imperial College de Londres, il est nommé maître de conférences à l'ENSCP. En 2004, il obtient son habilitation à diriger des recherches.

Ses activités de recherche concernent le développement de réactions catalysées par les métaux de transition et leurs applications en synthèse organique, la chimie du bore (développement de nouveaux dérivés, les organotrifluoroborates) et la formation de liaisons carbone-carbone ou carbone-hétéroatome *via* l'activation catalytique de liaisons C-H (économie d'atome, chimie verte). Depuis plusieurs années, il développe à Chimie ParisTech, au sein de l'unité Charles Friedel (UMR 7223), des recherches en catalyse homogène pour le développement de nouvelles méthodologies en synthèse.

• Prix Industriel : Laurent Hennequin



Après ses études de chimie à l'Université de Rouen, Laurent Hennequin soutient sa thèse de chimie organique dans le laboratoire de Pierre Duhamel en 1986. Il effectue en

1986-1987 un stage post-doctoral dans le laboratoire de Gilbert Stork (Columbia University, NY) avant de rejoindre en 1988 le centre de recherches en « drug design » du groupe ICI Pharmaceuticals basé à Reims (aujourd'hui AstraZeneca).

Pendant les premières années de sa carrière de chercheur dans l'industrie

pharmaceutique, il s'intéresse aux problématiques des infections bactériennes et à la recherche de nouveaux antibiotiques. Ses travaux sont orientés sur la découverte de nouvelles céphalosporines et carbapénèmes et à ce titre, il fait partie de l'équipe qui découvre l'ertapenem (Invanz™). Il poursuit sa carrière de chimiste médical au sein du centre de recherches d'AstraZeneca basé à Manchester (Royaume-Uni) dans le département d'oncologie. Il travaille alors sur des thématiques aussi variées que les inhibiteurs de réplication de l'ADN, le design de pro-drogues de systèmes ADEPT (« antibody directed enzyme prodrug therapy »).

Ses travaux dans le domaine de l'oncologie et des kinases en particulier lui ont valu une reconnaissance internationale dans le domaine de la conception et du design d'inhibiteurs d'enzymes impliqués dans la signalisation cellulaire, la migration cellulaire et l'angiogenèse tumorale. Ces travaux l'ont conduit à être l'inventeur de plusieurs molécules actuellement évaluées en phase clinique, parmi lesquelles le cediranib (Recentin™), le vandetanib (Zactima™) et le saracatinib. Ces trois molécules sont aujourd'hui en phases II et III pour le traitement de pathologies cancéreuses.

Auteur de 80 publications et inventeur sur plus de 60 brevets industriels, il est reconnu au sein d'AstraZeneca comme un leader du « drug design » et à ce titre a été nommé « Senior Principal Scientist » en 2002. Nommé directeur du centre de recherches d'AstraZeneca basé à Reims, c'est un membre à part entière de la structure de management international de la recherche en oncologie d'AstraZeneca. Laurent Hennequin est un défenseur convaincu de la chimie organique et de son rôle primordial et unique dans la conception de nouvelles thérapeutiques humaines. Passionné par la recherche en chimie organique et la chimie médicinale, il aime partager cet art au travers de conférences, de cours et de présentations de ses travaux dans les universités et les écoles d'ingénieurs, mais aussi en intégrant régulièrement des étudiants et de jeunes chercheurs au sein de ses équipes de recherche de Reims.

Prix 2009 de la division Chimie industrielle Appel à candidatures

Le dossier est à retourner avant le **1^{er} novembre 2009** à Véronique Nardello-Rataj* (voir *L'Act. Chim.*, 2009, 332, p. 64).

* veronique.rataj@univ-lille1.fr

• www.sfc.fr/DivChimIndus/

[Dossier-de-Candidature-Prix-DCI2009.doc](#)

Abonnement 2010 (numéros spéciaux inclus)

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

	Abonnement papier + électronique*		Abonnement électronique seul*	
	France	Étranger	France / Étranger	
Particuliers	<input type="checkbox"/> 95 €	<input type="checkbox"/> 100 €	<input type="checkbox"/> 55 €	
Lycées	<input type="checkbox"/> 110 €	<input type="checkbox"/> 130 €	<input type="checkbox"/> 70 €	
Institutions	<input type="checkbox"/> 195 €	<input type="checkbox"/> 205 €	<input type="checkbox"/> 155 €	

* Courriel obligatoire

Complétez votre collection

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

Les numéros spéciaux

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

- Electrochimie & Art, Environnement, Santé, Nanosciences... (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 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) : 15 €
- Les matériaux carbonés (mars-avril 2006) : 15 €
- Chimie moléculaire et nanosciences (oct.-nov. 2005) : 15 €
- Sciences chimiques et déchets radioactifs (avril-mai 2005) : 15 €
- Le chimiste et le profane (2004) : 15 €
- Chimie et environnement (2004) : 15 €
- La chimie dans les sciences médicales (2003) : 15 €
- Les isotopes stables (2003) : 15 €
- Quoi de neuf en chimie organique ? (2003) : 15 €
- La chimie des substances renouvelables (2002) : format papier épuisé
- La catalyse enzymatique (2002) : 15 €
- Quoi de neuf en catalyse ? (2002) : 15 €
- Les matériaux (2002) : 15 €
- L'hydrogène, carburant propre ? (2001) : 15 €
- Magnétisme moléculaire (2001) : 15 €
- La femtochimie (2001) : 15 €
- Nourrir les hommes, hier et demain (2000) : 15 €
- La chimie combinatoire (2000) : 15 €
- Chimie et vie quotidienne (1999) : 15 €



Achat à l'unité hors numéros spéciaux

11 € pour les numéros avant 2007 ; 20 € à partir de 2007
(à partir de 2005, ces numéros sont également disponibles en version électronique sur le site)

- Numéros souhaités :



Hors-séries "L'Actualité Chimique - Livres", co-édités par EDP Sciences

- La chimie et la mer (sept. 2009) : ~~24 €~~ 22,80 € **5 % de réduction + frais de port offerts** à nos lecteurs.
- Radiation chemistry (mai 2008) : ~~59 €~~ 56,05 € **Bon de commande** préférentiel à télécharger sur www.sfc.fr/EDPSciences/Bul-EDPScience-09.pdf

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)



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