

l'actualité chimique

Mensuel - Septembre 2010 - N° 344

**Recréer les jardins chimiques :
sur les traces de Stéphane Leduc**

Et aussi :

Les risques électrostatiques

Histoire de la prévention des risques

Comment évaluer les activités expérimentales ?



Société Chimique de France





Sans audace, pas d'avancées thérapeutiques

Thomas Ruckle
Directeur, Discovery Project Management
Genève, Suisse

En Recherche et Développement, nous savons que la science ne peut à elle seule changer la vie des patients. Il nous faut aussi appréhender l'impact humain d'une maladie, faire preuve de responsabilité, d'engagement personnel et de courage.

Nos travaux ne mènent pas toujours à de grandes découvertes ou un à médicament « révolutionnaire ». L'innovation est un travail d'endurance, et nous devons parfois lutter pour la percée d'une nouvelle approche scientifique.

Chez Merck Serono, nous connaissons le prix de la réussite !

Merck Serono est la division biopharmaceutique de Merck, un groupe pharmaceutique et chimique international. En mettant les connaissances scientifiques au profit des avancées thérapeutiques, Merck Serono propose des solutions innovantes dans ses domaines de spécialité : oncologie, maladies neurodégénératives, autoimmunes et inflammatoires, fertilité et endocrinologie.

Retrouvez d'autres témoignages sur :
<http://stories.merckserono.com>

RÉDACTION

Rédacteur en chef : Paul Rigny

Rédactrice en chef adjointe :

Séverine Bléneau-Serdel

Secrétaire de rédaction : Roselyne Messal

Chef de rubrique, Collection « L'Actualité

Chimique - Livres » : Minh-Thu Dinh-Audouin

Secrétariat : Martine Maman

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 Fajerberg, TP : Xavier Bataille et Nicolas Cheymol, Histoire de la chimie : Marika Blondel-Mégrelis, Comment ça marche ? : Véronique Nardello-Rataj, Chimie des aliments et du goût : Hervé This, À propos de : Bernard Sillion, En bref : Séverine Bléneau-Serdel, Roselyne Messal, Actualités de la SCF et Agenda : Roselyne Messal, Livres et médias : Yves Dubosc

Comité de rédaction :

P. Arpino, H. Belhadj-Tahar, J. Belloni, E. Bordes-Richard, J. Buendia, N. Capron-Joubert, C. Cartier dit Moulin, C. Cordella, J.-C. Daniel, R.-E. Eastes, E. Florentin, J.-P. Foulon, J. Fournier, F. Lafuma, J.-F. Lambert, V. Lucas, M.-T. Ménager, N. Moreau, A. Ouali, J.-M. Paris, P. Pichat, A. Picot, M. Poite, M. Quarton, F. Rocquet, E. Soulié, H. Toulhoat, M. Verdager, P. Vermeulin, D. von Euv

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 version papier 0151 9093

ISSN version électronique 2105 2409

PUBLICITÉ

EDIF, Le Clemenceau, 102 avenue Georges

Clemenceau, 94700 Maisons-Alfort

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

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

Index des annonceurs : p. 1

© SCF 2010 - Tous droits réservés

Dépôt légal : septembre 2010

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

TARIFS 2010 - L'ACTUALITÉ CHIMIQUE

(11 numéros par an)

Abonnement papier + électronique

Particuliers : France 95 € - Étranger 100 €

Institutions : France 195 € - Étranger 205 €

Lycées : France 110 € - Étranger 130 €

Abonnement électronique seul (France/Étranger)

Particuliers : 55 € - Institutions : 155 € - Lycées : 70 €

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

Pour une mise à jour de la communication institutionnelle en chimie, par **P. Rigny**

Chroniques

Communication de la chimie

Lancement du manifeste *Révoluscience*, par **R.-E. Eastes**

Polémiques

No no nano !, par **J.-C. Bernier**

Enseignement et formation

Multispectroscopie : un didacticiel en libre accès pour s'exercer à trouver la formule développée d'un composé organique, par **M. Rouillard, J.-P. Rabine, S. Le Saint et T.P. Forrest**

Le CO₂ humain exhalé : analyse par IR-TF d'un rotateur non rigide, par **A. Adenier, P. Fellmann et C. Cordier**

Les travaux pratiques

Évaluer les activités expérimentales..., par **X. Bataille, E. Beauvineau, J. Calafell, N. Cheymol, A. Szymczak et M. Vigneron**

Histoire de la chimie

Du rôle de l'air dans les combustions : Jean Rey, obscur médecin du XVII^e siècle, précurseur du célèbre Lavoisier ?, par **B. Tyburce**

... et expérimentations

Recréer la vie ? Effets d'osmose..., par **R.-E. Eastes, C. Darrigan, X. Bataille et S. Querbes**

Maîtrise du risque chimique

Les parabènes au quotidien, par **N. Lévy**

Enseignement-formation (JIREC 2009)

Les risques électrostatiques : charges et décharges électrostatiques, par **J.-M. Dien**

Histoire (JIREC 2009)

La prévention des risques dans les laboratoires de chimie français, XIX^e-XX^e siècles, par **L. Lestel**

Livres et médias

Manifestations

La « chimie click » : quelles perspectives pour les polymères ?, par **J. Bernard, E. Drockenmuller, E. Fleury, J.-P. Pascault, L. Fontaine et J.-C. Daniel**

Agenda

Actualités de la SCF

2011 : Année internationale de la chimie

Hommage

Marc Julia (1922-2010), par **J.-C. Chottard, J.-Y. Lallemand, D. Mansuy et J.-N. Verpeaux**



Couverture :

Un « jardin chimique » : croissance amorphe de chlorure de chrome(III) dans une solution de silicate de sodium concentrée. Photo de Stéphane Querbes (www.stephanequerbes.com) pour les Atomes Crochus (www.atomes-crochus.org) et Animascience (www.anima-science.fr). DR.

Index des annonceurs

Bruker	p. 9	EuCheMS	encart
Cambridge Major Laboratories Europe	p. 20	Kazmierski Language Services	p. 9
CNRS Formation Entreprises	p. 49	Matériaux 2010	4 ^e de couv.
CPE	p. 62	Merck Serono	2 ^e de couv.
CultureSciences-Chimie	p. 37		



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>



Pour une mise à jour de la communication institutionnelle en chimie

Discipline scientifique à la fois et l'une des branches les plus importantes de l'industrie, indispensable à pratiquement tous les progrès techniques au rythme desquels nous vivons mais cible constante des militants de l'environnement ou des inquiets du « toujours plus de consommation ! », la chimie a besoin d'être connue pour être comprise, acceptée et appréciée. Bref, elle a besoin que sa communication institutionnelle occupe le premier plan de ses priorités.

Mais où y a-t-il un problème, n'est-ce pas déjà le cas ? Les chimistes, globalement, la conduisent cette politique de communication, et avec des résultats. Les preuves ? Un Institut National de Chimie s'est créé au sein du CNRS alors que l'on pouvait craindre que la discipline scientifique « chimie » ne disparaisse derrière des problématiques d'objectifs (la santé, l'environnement, les matériaux...). L'UIC* réussit à faire connaître auprès des milieux professionnels et politiques la vigueur de ses orientations vers l'instauration d'un développement durable et à faire prendre la mesure des enjeux qu'elles représentent.

Cependant, les menaces sont toujours là. Elles prennent par exemple la forme du refus des installations chimiques par leurs voisinages (évidemment traumatisés – et bien avant AZF – par les « grands accidents »). Hélas, les réactions de l'institution peuvent ici avoir un parfum de démission faute d'un travail préalable de communication sur l'opinion, se résumant parfois à « renoncer aux opérations risquées » plutôt qu'à « maîtriser le risque et obtenir l'acceptation du voisinage ». L'évolution de l'héritier d'un fleuron historique, le groupe SNPE**, dont la presse nous entretient depuis une quinzaine d'années au fil de la signature « d'accords internationaux » ne donne-t-elle pas une illustration typique de cette politique [1] ? Autre exemple : comment éviter le développement de nouvelles craintes militantes comme celles qui se sont manifestées récemment devant un projet d'équipement d'un site de stockage de CO₂ ? [2]. La déraisonnable sur-réaction des consommateurs devant la présence de « substances chimiques » dans l'environnement ou l'alimentation est un autre indicateur préoccupant. La permanence de ces menaces provenant de l'opinion publique se traduit malheureusement par le repli depuis quelques années des vocations des étudiants des universités pour la technique en général et la chimie en particulier. Décidément, le travail sur la communication institutionnelle de la chimie ne peut pas se ralentir.

Il en est d'autant plus ainsi que la mutation des moyens apportée par Internet est loin d'être aboutie. Un point d'histoire sur la presse écrite peut fournir une analogie : si « *La Gazette* », premier périodique français, paraît en 1631, ce n'est qu'en 1777 que paraît le premier journal quotidien français [3]. Dans toutes ces années intermédiaires, on note la publication de feuilles occasionnelles, de nouvelles annuelles, semestrielles ou sans périodicité fixe : tout un foisonnement qui évoque (en plus ralenti) la multiplicité actuelle de sites Internet de toutes sortes. La presse écrite n'a pris sa forme moderne qu'au milieu du XIX^e siècle sous l'effet d'une demande devenue intense du fait du contexte politique plus démocratique et de poussées techniques formidables : invention des presses rotatives (1860), développement des liaisons internationales (premier câble sous la Manche en 1851), nouveaux langages (l'alphabet Morse en 1835), organisation de la profession (création vers 1860 des premières agences de presse : Havas, Associated Press).

Qu'en déduire pour notre communication institutionnelle au XXI^e siècle ? Bien hasardeux de faire des prophéties. Soulignons simplement qu'Internet (en particulier le web 2.0) donne de nouveaux moyens d'accéder au public, de le fidéliser, de faire qu'il se forme. Les « lettres informatiques » sont de tels outils. De multiples exemples peuvent être regardés de près : la lettre du *Journal de l'environnement* en est un, la lettre sur « les énergies de la mer » un autre [4]. Ces lettres sont quotidiennes et gratuites ; elles exploitent toutes les possibilités de l'archivage informatique (moteur de recherche) et sont envoyées sur abonnement. Il semble bien exister là de quoi créer une communauté compétente autour de la thématique choisie si l'on accepte toutefois une condition obligatoire : à l'instar de la grande presse et pour assurer la confiance des lecteurs, la rédaction doit jouir d'un haut degré d'indépendance, limité par le seul mandat général de ses tutelles. Creuser ce concept, ensemble entre chimistes industriels, ingénieurs, enseignants et scientifiques, serait un pas de plus vers l'efficacité de la communauté des chimistes.

Paul Rigny
Rédacteur en chef

* Union des Industries Chimiques.

** Société Nationale des Poudres et Explosifs.

[1] Par ex. : *Les Échos*, 6 sept. 2010.

[2] Dohmen F., Jung A., Wagner W., Die Zukunft ist schwarz, *Der Spiegel*, 2010, 29.

[3] *Histoire de la presse écrite*, Wikipédia.

[4] www.journaldelenvironnement.net ; <http://energiesdelamer.blogspot.com>

Au moment de mettre sous presse, nous avons eu l'immense plaisir d'apprendre que la **Médaille d'or du CNRS** a été décernée à **Gérard Férey**, vice-président de la SCF. La rédaction et, nous en sommes sûrs, tous les membres de la SCF lui présentent leurs plus chaleureuses félicitations. Par la reconnaissance de ses travaux dans le domaine des matériaux poreux, c'est la discipline – et toute la chimie – qui est récompensée. Nous reviendrons sur cette nouvelle dans le prochain numéro.



Communication de la chimie

Lancement du manifeste *Révoluscience*

Dans notre dernière chronique⁽¹⁾, nous proposons quelques pistes pour rendre durable la communication de la chimie en même temps que la chimie elle-même. Or voici que durant l'été, une entreprise ambitieuse a été montée sous la forme d'un « manifeste pour une médiation scientifique autocritique et responsable » par un collectif d'associations de l'École normale supérieure : le collectif *Révoluscience*, porté par le groupe *Traces*, rassemblant *Les Atomes Crochus* et *Paris Montagne*⁽²⁾.

La communication publique de la chimie, et de la science en général, n'est pas neutre. En participant à construire une image de la science auprès du public, ainsi qu'une image du public auprès des scientifiques, elle a un impact majeur sur les relations entre science et société, et sur la manière dont la science elle-même est pratiquée.

C'est pourquoi il est indispensable de remettre en permanence en discussion les principes qui fondent la communication et la médiation scientifiques : comprendre les implications des principes adoptés et des discours portés, pour pouvoir ensuite choisir... voilà l'objectif du manifeste porté par le collectif *Révoluscience*. Car aujourd'hui plus que jamais, c'est à la société toute entière de choisir l'avenir qu'elle souhaite, et aux médiateurs scientifiques de nourrir ces choix pour qu'ils soient les plus conscients possible.

La nécessité d'une telle entreprise se justifie-t-elle ? Qu'il nous suffise de citer un exemple, observé lors d'une des dernières éditions de la *Fête de la science*. Imaginez la grande mezzanine de la Cité des sciences ; face à la verrière, un public nombreux est massé sur un gradin pour assister à une conférence de gastronomie moléculaire. Le conférencier, jeune maître de conférences d'une université parisienne⁽³⁾, commence...

Et il commence en s'attaquant bille en tête aux tours de mains culinaires des spectateurs : « Vous, madame, vous tournez votre mayonnaise en huit ? Affligeant... Vous, monsieur, vous cuisinez vos œufs dans l'eau bouillante ? Inutile... Et en plus vous salez votre steak avant de le cuire ? Ahurissant... La science, mesdames et messieurs, et plus précisément la mienne, va vous faire oublier toutes ces superstitions et vous apprendre à cuisiner. »

Un discours du XIX^e siècle, une science

Qu'est-ce qu'une médiation scientifique responsable ?

- La science participe à la construction de la paix, mais aussi à l'alimentation des guerres. Une médiation scientifique responsable a le pouvoir de peser dans la balance. Et elle a également le devoir de se donner ce pouvoir.
- La science peut contribuer à réfuter des superstitions néfastes, mais aussi à écraser des mythes enrichissants. Une médiation scientifique responsable doit toujours savoir quand elle renforce chacun de ces impacts.
- La science recherche la vérité, l'argent, le pouvoir, le savoir, le partage, les brevets, la peur, la poésie. Elle aide à mieux soigner, mais aussi à mieux tuer ; à mieux voir, mais aussi à mieux fermer les yeux. Le collectif *Révoluscience* appelle par suite une médiation scientifique qui sache reconnaître les risques de la science, et promouvoir ce qu'elle a de meilleur.

Quelques propositions issues du manifeste *Révoluscience*

- Pour une médiation scientifique qui propose, sans l'imposer, une vision scientifique du réel laissant la place à d'autres rapports au monde.
- Pour une médiation scientifique qui présente une science qui explicite plutôt qu'une science qui dévoile, qui donne à penser plutôt qu'à croire.
- Pour une médiation scientifique qui ne présente pas la science comme nécessaire facteur de progrès.
- Pour des pratiques innovantes qui favorisent le débat d'idées et la clarification des valeurs, en vue de soutenir les citoyens dans l'élaboration de leurs prises de positions, tant individuelles que collectives.
- Pour une médiation scientifique qui développe des pratiques valorisant la démarche de recherche comme attitude citoyenne et démocratique.
- Pour le développement explicite d'une déontologie de la médiation scientifique, se méfiant notamment du risque de manipulation de l'opinion que lui confère la puissance explicative des sciences.

arrogante, condescendante, qui ne respecte ni le public, ni la valeur que l'on peut attribuer à ces petits gestes qui, parce qu'ils obligent le cuisinier à accorder de l'attention à sa recette, cristallisant ainsi son application et lui permettant d'imaginer le plaisir prochain de ses proches, font qu'en effet le repas sera meilleur.

Car si les connaissances de la science sont utiles dans bien des cas (saler le steak avant de le cuire lui fait par exemple perdre son jus par osmose), il serait très préjudiciable de calquer sur elle toutes nos conduites. Mettre son nez sous la queue d'un melon est probablement stupide, mais cela m'aide à choisir parmi la centaine qui m'est proposée. Si je n'ai pas la chance de pouvoir m'adresser au maraîcher qui lui, saura exactement quel melon je dois acheter, cette non-connaissance, que d'aucuns appelleront superstition, me fera gagner quelques minutes de ma journée, et un peu de sérénité.

Ce manifeste n'est en aucun cas une

apologie du non-savoir. Au contraire, ceux qui le portent sont scientifiques de formation et/ou de métier et chérissent la science, ses méthodes et sa vision du monde. Mais ils souhaitent avant tout une science qui sache se présenter avec humilité, dans l'écoute des valeurs de nos concitoyens et non dans le dénigrement de leurs croyances.

Pour en savoir plus et soutenir le manifeste, rendez-vous sur le site de *Révoluscience*⁽⁴⁾ ! Un blog permet de commenter chaque proposition et les textes explicatifs qui les accompagnent, paragraphe par paragraphe.

Richard-Emmanuel Eastes,
le 8 juillet 2010

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

(2) www.groupe-traces.eu ; www.atomes-crochus.org ; www.paris-montagne.org

(3) Cet exemple ne constitue en aucun cas une attaque ou une critique de la légitimité de la gastronomie moléculaire, que certains savent au contraire présenter clairement et avec amour, sans insulter leur auditoire.

(4) www.revoluscience.eu

Polémiques

No no nano !

La Commission nationale du débat public (CNDP) a fait paraître en avril 2010 le bilan du débat sur « le développement et la régulation des nanotechnologies ». Ce bilan est intéressant à

plusieurs titres : d'abord par l'éclairage et les informations qu'il donne sur la recherche, l'avancement des connaissances et les réalisations potentielles dans le domaine, mais aussi sur la

façon dont le débat s'est déroulé, les questions fondamentales qu'il pose sur le ressenti de la science et de la technologie par nos concitoyens, et les questions que se posent les organisateurs sur l'utilité d'un tel débat.

Ce débat a été lancé par conférence de presse ministérielle fin septembre 2009 et s'est déroulé du 15 octobre, date du premier débat à Strasbourg, au 23 février 2010, date de la clôture publique à la Maison de la Chimie, en étant passé par la plupart des grandes villes françaises. Les présentations faisaient appel aux scientifiques et mettaient en lumière les applications concrètes ou potentielles des nanotechnologies, ainsi que les risques éventuels pour la santé et l'environnement, dans un souci d'équité et de transparence. S'y ajoutaient la présentation des enjeux économiques et industriels, les conditions d'un développement maîtrisé et les perspectives envisageables raisonnablement. Enfin un site Web dédié était ouvert, où l'on pouvait déposer toute contribution. Si les réunions publiques ont pu se dérouler à peu près normalement à Strasbourg, Orléans, Bordeaux, Besançon, Caen et Metz, le débat ne put s'engager à Lille, Grenoble, Marseille et Toulouse, perturbé par des opposants, et les réunions d'Orsay, Montpellier et Nantes ont été annulées et remplacées par des débats sur Internet.

Les principaux opposants étaient le collectif grenoblois « Pièce et Main d'Œuvre » (PMO) et le groupe parisien « Oblomoff », qui ne voulaient pas du dialogue et appelaient à son boycott et aussi à son sabotage (sic).

Quels arguments pour les opposants ?

1. *Ce débat arrive trop tard puisque des centaines de produits sur le marché contiennent déjà des nanocomposants.* Les spécialistes de la formulation le savaient, sans véritable référence aux « nanos » : le TiO_2 dans le lait, les sauces de salade, les surfaces des bonbons, le chewing-gum... ; la silice SiO_2 comme anti-agglomérant dans les crèmes, le sel de table, les cafés en poudre... ; ZnO et TiO_2 dans les cosmétiques et huiles solaires ; les nanoparticules d'argent dans les emballages de produits frais mais aussi dans les chaussettes (ça je l'ai appris) et les couches d'oxydes barrière dans les emballages souples.

2. *Ce débat est inutile puisque les décisions sont déjà prises.*

Il est vrai que depuis près de dix ans, les grandes nations développées ont lancé de grands programmes de recherche et la déclaration ministérielle d'en faire une priorité en France en septembre 2009 fut de ce point de vue

inoportune ou mal placée dans le calendrier de la consultation nationale.

3. *Nous ne voulons pas être complices de l'impuissance de l'État et de l'Europe face aux marchés.*

Dans une situation réglementaire absente ou floue, le champ libre a été laissé aux industriels et aux chercheurs. C'est une démission des gouvernants et un abandon de leur rôle de régulateurs au service du bien des citoyens. Face à ces arguments, les scientifiques exposaient :

- Le développement de la micro- et de la nanoélectronique, enjeu économique mondial que le ministre de l'Industrie veut soutenir au moyen du grand emprunt.

- Les incidences sur les énergies renouvelables – avec notamment le photo-électrique souple –, sur les matériaux économes en ressources naturelles.

- Dans le domaine médical : les perspectives d'amener le traitement jusque sur les cibles tumorales, la qualité et la rapidité des diagnostics plus fiables, ultrasensibles par les biopuces et les marqueurs moléculaires.

- Enfin dans un contexte de crise et de mutation économique, les économistes ont fait valoir l'opportunité pour les entreprises européennes de garder leur compétitivité devant des marchés à moyen terme représentant plus de 1 000 Md €.

Ces arguments sérieux furent balayés par les chahuts : « *le débat, on s'en fout, on ne veut pas des nanos du tout* », ou mieux, « *participer c'est accepter les nanotechnologies* », et les scientifiques furent laminés par l'action qui conduit une minorité à se mettre hors du débat ou à empêcher celui-ci au nom d'une vérité qu'elle pense connaître et qui relève plus d'une démarche totalitaire, peu républicaine et démocratique.

Lorsqu'à Toulouse j'appris que la salle avait dû être évacuée parce qu'on y avait répandu une bouteille d'ammoniaque, j'eus l'espoir que l'on renouait avec les chahuts des étudiants chimistes des années 60 à grand renfort d'ampoules de H_2S , de bromacétate d'éthyl et autres iodures d'azote qui troublaient les réunions sérieuses (plutôt politiques) par passion de la franche rigolade. Mais non, ici les perturbateurs étaient des idéologues se prenant au sérieux, défendant un point de vue intégriste, tant pis pour le folklore !

Quelles conclusions du rapport de la CNDP en tireront les tutelles et le gouvernement ?

Déjà dans le programme national « Nano-Innov », une partie est consacrée à la compréhension des mécanismes

qui génèrent la peur et comment les prendre en compte. Dans le programme de recherche français déjà maigrelet, comparé à ceux de l'Allemagne et des États-Unis, il me semble qu'on ferait aussi bien de l'abonder et d'en consacrer une plus large part à des études sérieuses de biologie et de toxicologie car le nombre de publications sur ces sujets comparé à la somme énorme de publications reste encore trop mince.

La crainte des chercheurs et des investisseurs reste que les gouvernances publiques cèdent aux bruits médiatiques qui l'emportent sur la raison. La ministre de la Recherche a bien dit qu'un moratoire (voir les OGM et les cellules souches) n'était pas à l'ordre du jour, nous avons peur qu'il puisse exclure un jour la France de la recherche et de l'innovation en ce domaine. Toutes les prémices de non-investissement des entreprises françaises dans les nanotechnologies, avec l'assurance d'un retard cruel et de ses conséquences économiques pour l'hexagone, sont à combattre. Déjà Arkema, spécialiste et pionnier en France pour la production de nanotubes de carbone et qui a pris des précautions exemplaires de procédés propres de production et de livraison pour un environnement protégé, est concurrencé par des productions hors hexagone peu respectueuses de la santé et de l'environnement, mais moins coûteuses.

Pour ma part, bien que la France sous l'égide de la CNDP dans le cadre de la convention d'Aarhus de 1998 soit le premier pays d'Europe où ce débat ait eu lieu, je me méfie de la façon dont une minorité ait pu le saboter. Si avant d'ouvrir les lignes de chemin de fer, le Second Empire avait lancé un débat public, les opposants qui prophétisaient la panique dans les cheptels, la fluxion de poitrine et la mort des usagers au-delà de 50 km/h auraient certainement empêché que 150 ans après nous roulions en TGV.

On peut tout de même espérer que la soif de connaissance et l'attrait du progrès restent forts, même dans une société où la complexité des risques ruine la perception du bilan bénéfique/risque. Pour la chimie, le débat populaire en 1794 a déjà été fait puisque le Tribunal révolutionnaire entouré de harpies et de tricoteuses rejetait le recours pour Lavoisier au motif que « *la République n'a pas besoin de savants* » ; heureusement, les savants et la chimie ont fait un bon bout de chemin depuis.

Jean-Claude Bernier,
le 7 juillet 2010

Multispectroscopie

Un didacticiel en libre accès pour s'exercer à trouver la formule développée d'un composé organique

Michel Rouillard, Jean-Pierre Rabine, Stéphane Le Saint[†] et Tom P. Forrest

Résumé Cet article présente le didacticiel Multispectroscopie associé à un ensemble de cent exercices, chaque exercice comportant les spectres infrarouge, RMN du ^{13}C , RMN du ^1H et spectrométrie de masse à interpréter pour trouver la formule brute et développée du composé correspondant.

Mots-clés Enseignement, élucidation structurale, spectroscopie, RMN ^1H et ^{13}C , infrarouge, masse, exercices.

Abstract **Multispectroscopy**

This article presents "Multispectroscopy", a set of 100 exercises including infrared, ^{13}C NMR, ^1H NMR and mass spectra to interpret in order to find the formula of the compound.

Keywords Teaching, spectroscopy, NMR ^1H and ^{13}C , infrared, mass, exercises.

Cet article est dédié à la mémoire de Stéphane Le Saint qui nous a brutalement quittés en avril 2009.

Nous avons développé des modules d'autoformation sur les spectroscopies infrarouge, RMN du ^1H , du ^{13}C et spectrométrie de masse. Ces modules, disponibles sur le site de l'Université en Ligne (UeL) [1], ont par ailleurs été décrits dans un précédent article [2].

Pour chaque méthode spectroscopique, nous avons développé un tutoriel, des séries d'exercices et d'évaluations pour que l'étudiant acquiert rapidement toute l'expertise possible nécessaire pour interpréter les spectres obtenus par chacune de ces techniques. Un dernier pas restait à franchir : celui de l'interprétation multispectroscopique. De quoi s'agit-il ?

Quatre spectres d'un composé de formule brute (et développée) inconnue sont présentés à l'étudiant : spectre infrarouge, spectre de masse, spectre de RMN du ^1H et spectre de RMN du ^{13}C . Au vu des données de chacun des spectres, l'étudiant doit être capable de tirer les informations nécessaires pour établir dans un premier temps la formule brute du composé, puis dans un second temps, pour proposer une formule développée en accord avec les données spectrales de chacune des techniques pour laquelle il a le spectre expérimental.

Bien entendu, une technique spectroscopique ne permet pas (ou rarement) à elle seule de trouver à la fois la formule brute et la formule développée. Il s'agit donc de tirer de chaque spectre les renseignements que celui-ci peut fournir sans ambiguïté et d'aller confronter ces indices structuraux à l'aide d'une autre technique spectroscopique pour établir un faisceau d'éléments qui, mis bout à bout, permettront de construire la formule.

Tout le travail de l'étudiant sera donc d'analyser un spectre, d'en tirer certains renseignements, et d'aller ensuite valider ou non ces renseignements à l'aide d'une autre spectroscopie, et ainsi de suite. Selon la difficulté de l'exercice, certaines informations seront déductibles d'une seule spectroscopie ou de la confrontation des données de plusieurs spectroscopies.

Pour chacune des techniques spectroscopiques, l'étudiant aura accès à toutes les ressources nécessaires

offertes dans cette méthode pour élucider le spectre. Ces ressources sont des bases de données spectrales que l'étudiant a par ailleurs déjà manipulées dans les modules de spectroscopie de l'UeL [2].

Interface utilisateur

Dès qu'un exercice a été sélectionné, le système affiche les quatre spectres à l'écran : IR, masse, RMN ^1H et RMN ^{13}C (figure 1). Sur cette page principale sont disponibles :

- Quatre boutons « loupes + » situés en bas de chaque spectre qui permettent de faire afficher le spectre correspondant en plus grande taille afin d'avoir une vue plus précise des données spectrales, des informations et des aides associées.

- Trois boutons, situés en bas de la page :

- « Aide générale » : ce bouton permet d'obtenir une aide méthodologique au regard des quatre spectres présentés. En général, le spectre IR permet d'obtenir des renseignements

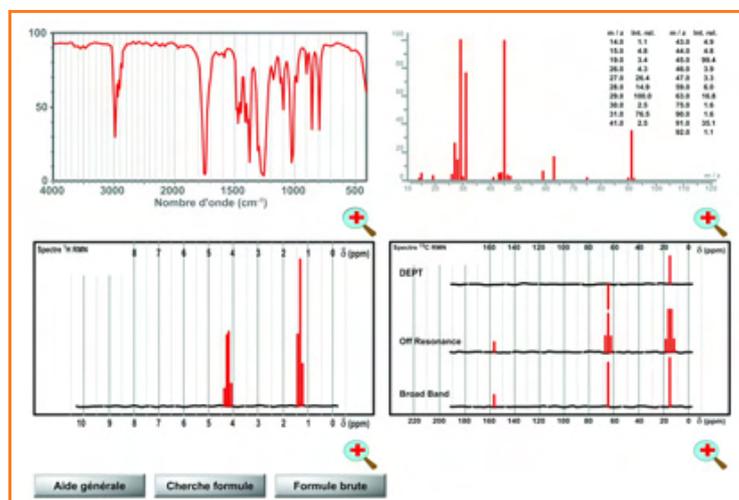


Figure 1 - Les quatre spectres à étudier.

sur la nature de la fonction chimique du composé. La RMN du ^1H permet d'avoir le nombre d'hydrogènes... ou un sous-multiple de ce nombre si le composé présente des symétries. La RMN du ^{13}C permet d'obtenir le nombre de carbones ayant des déplacements chimiques différents et présente donc des difficultés de lecture en cas d'isochronie de certains carbones, faute d'intégration exploitable. À partir de ces renseignements, il est en général possible de déterminer la formule brute du composé. Sa masse molaire peut être tirée d'informations glanées sur le spectre de masse et en combinant ces données – masse molaire, nombre de carbones et nombre d'hydrogènes –, le simulateur de calcul de masse molaire peut confirmer la présence ou non d'oxygène et/ou d'azote. À ce niveau d'aide, une stratégie d'appréhension des quatre spectres peut être donnée pour obtenir le maximum de renseignements sur la formule du composé.

- « **Cherche formule** » : le pic parent P du spectre de masse n'est pas nécessairement le pic le plus intense parmi les plus fortes masses observées. Nous offrons à l'utilisateur une aide pour déterminer la masse moléculaire du composé (pic parent P) en examinant en détail les combinaisons isotopiques avec les pics P, P+1, P+2, P+n du spectre de masse. Il pourra ainsi déterminer si le composé comporte du brome, du chlore ou du soufre et le nombre de ces atomes.
- « **Formule brute** » : ce bouton permet d'accéder à la saisie de la formule brute. Il ouvre une fenêtre dans laquelle on pourra indiquer le nombre de carbones, d'hydrogènes, d'oxygènes et/ou d'azotes, etc. du composé. Une fois la formule brute saisie, la réponse est analysée. Si elle est juste, le bouton disparaît au profit d'un bouton « Fonction chimique » qui permet de choisir la ou les fonctions du composé. Ce choix ayant été fait, le bouton « Fonction chimique » disparaît au profit d'un bouton « Formule développée » qui donne accès aux solutions possibles. Lorsque la formule brute et/ou la fonction sont trouvée(s), ces informations restent affichées sur tous les écrans quelque soit la nature du spectre étudié.

Spectre infrarouge

En appuyant sur la « loupe + » en dessous du spectre IR, on provoque l'affichage du spectre infrarouge en grand format. Un nouvel écran apparaît alors (figure 2). L'étudiant est maintenant à même de distinguer tous les détails du spectre et de déterminer les fréquences des différentes bandes en pointant chacune des bandes à l'aide de la souris. À chaque fois qu'un spectre est affiché en grand format, le bouton « loupe - » permet de revenir à l'affichage précédent des quatre spectres.

Trois boutons situés sous le spectre permettent par ailleurs :

- « **IR Aide** » : d'obtenir une aide à l'interprétation du spectre. Il ne s'agit nullement de la solution et des différentes attributions que l'on peut tirer de la lecture du spectre, mais simplement de dire, par exemple pour le spectre de la figure 2, que seulement **deux** bandes sont importantes ici et apportent une information primordiale sur la fonction du composé.
- « **IR Groupes** » : d'accéder à la base de données IR par groupe fonctionnel. En appelant cette base, on provoque l'affichage d'un ensemble de boutons correspondant aux principales fonctions chimiques organiques. Le survol de chacun de ces boutons entraîne l'apparition sur le spectre de

plages colorées correspondant aux plages dans lesquelles les bandes caractéristiques de la fonction sont susceptibles d'apparaître.

- « **IR Fréquences** » : d'accéder à la base de données IR par fréquences. En appelant cette base et en déplaçant le curseur de la souris sur le spectre, on affiche une plage de fréquence (de 100 cm^{-1}) et toutes les attributions possibles des fonctions correspondant à la plage de fréquence désignée.

Spectre de masse

Comme précédemment, la loupe située sous le spectre de masse permet l'affichage du spectre en grand format (figure 3). La lecture des masses des pics est facilitée par la présence du listing en haut à droite. Selon le cas, si la masse molaire du composé n'est pas évidente à trouver, une information sur la composition centésimale est donnée.

Quatre boutons, spécifiques à la spectrométrie de masse, permettent :

- « **Masse Aide** » : d'obtenir des conseils pour interpréter le spectre. Il se peut par exemple qu'il ne présente pas le pic de masse sur lequel on peut se baser pour connaître la masse molaire du composé. Si tel est le cas, il faut alerter l'étudiant.
- « **Calcul de Masse** » : de calculer la masse moléculaire (haute résolution pour les isotopes les plus légers) d'un composé dont on donnera la composition en carbone, hydrogène, oxygène, azote, etc.
- « **Masse Tables** » : d'obtenir les tables des principaux fragments observés pour chacune des familles chimiques.
- « **Abondances** » : d'obtenir les fragments et les pourcentages M+1 et M+2, dus aux combinaisons isotopiques, des pics de masses comprises entre 0 et 100.

Spectre RMN ^1H

Quatre boutons donnent également accès à différentes ressources (figure 4) :

- « **RMN ^1H Aide** » : toujours une aide contextuelle sur l'interprétation du spectre. On peut mettre en relief ici un aspect particulier du spectre et des signaux observés. Il ne s'agit pas de donner la solution mais si nécessaire, de mettre en garde l'étudiant sur une possible interprétation erronée du spectre.
- « **RMN ^1H Intégration** » : ce bouton permet de faire apparaître l'intégration des signaux. C'est un bouton clef car la plupart du temps, il permet de connaître le nombre d'hydrogènes ou un sous-multiple du nombre d'hydrogènes (en cas de symétrie de la molécule) du composé. Seule l'intégration relative est donnée.
- « **RMN ^1H Tables** » : quatre tables sont accessibles, qui correspondent à la base de données des déplacements chimiques de la RMN du ^1H : tables générales ; tables des CH_3 -, $-\text{CH}_2$ - et $>\text{CH}$ - rattachés à un environnement variable d'une fonction chimique X (dites table des effets α , tables des effets β) ; tables des $-\text{CH}_2$ - subissant deux environnements variables X et Y ; tables des incréments permettant la simulation des déplacements chimiques des protons des noyaux aromatiques en fonction des substitutions en ortho, méta et para.
- « **RMN ^1H Multiplicités** » : ce bouton permet d'accéder à un simulateur faisant évoluer la multiplicité du signal en fonction du nombre et de la valeur des différents couplages observés qui affectent ce signal. Ce simulateur est

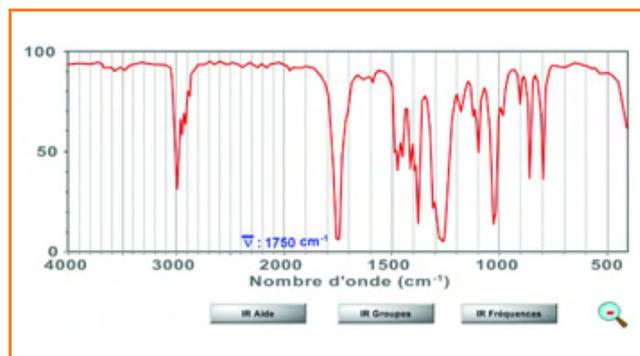


Figure 2 - Le spectre infrarouge.

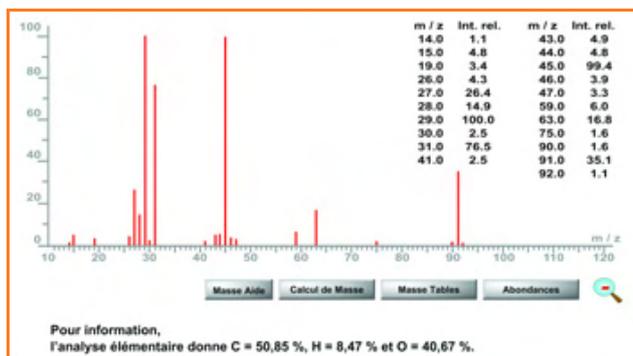
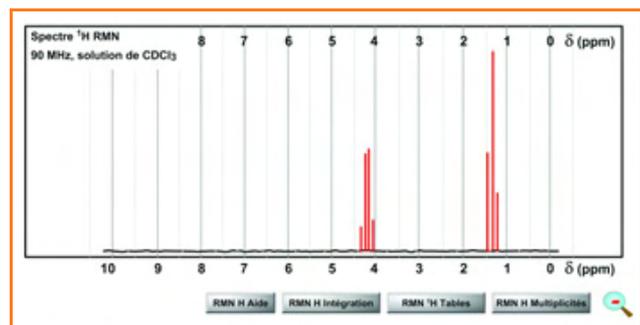
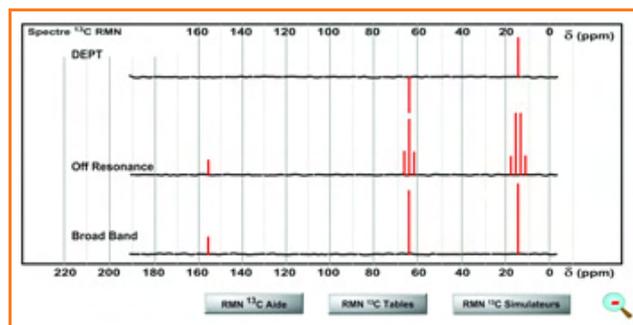


Figure 3 - Le spectre de masse.

Figure 4 - Le spectre de RMN du ¹H.Figure 5 - Le spectre de RMN du ¹³C.

intéressant car en fonction des valeurs des différents couplages et des relations numériques entre ces couplages (l'un pouvant correspondre à un multiple de l'autre), on observera des superpositions de raies et donc des intensités de raies différentes. Ce simulateur permet de faire varier les valeurs des couplages et montre donc les différentes intensités attendues pour les raies.

Spectre RMN ¹³C

Trois spectres RMN sont présentés (figure 5) :

- Le spectre DEPT, qui permet notamment de voir la présence de carbones porteurs de deux hydrogènes, les méthylènes $-CH_2-$ et les $=CH_2$ vinyliques. Les pics correspondant sont enregistrés en pics négatifs (exemple le signal vers 60 ppm). Ce spectre permet également de détecter les carbones dits « quaternaires » qui ne portent pas d'hydrogène. En effet, ces carbones ne présentent pas de signaux dans ce type de spectre. On peut donc dire ici que le signal à 172 ppm correspond à un carbone quaternaire.
- Le spectre Off Resonance, qui permet de voir le nombre d'hydrogènes portés par chacun des carbones. Si on a un quadruplet, le carbone porte trois hydrogènes ; si c'est un triplet, il en porte deux ; si c'est un doublet, il en porte un seul ; si c'est un singulet, il n'en porte aucun. Pour ce composé, on sait donc que l'on a un multiple de 2 CH_3 , 2 CH_2 et 1 C. Ce spectre permet de lever l'ambiguïté entre les CH et les CH_3 , non résolue par le spectre DEPT pour les carbones hybridés sp^3 .
- Le spectre Broad Band, qui donne le nombre de carbones ayant des déplacements chimiques différents, un nombre inférieur en cas d'isochronie ou un sous-multiple de ce nombre si la molécule présente une symétrie. Il permet par ailleurs une lecture plus facile des déplacements chimiques de ces carbones. En cas de déplacements chimiques trop proches, un listing est donné en complément.

Trois boutons donnent accès à différentes ressources :

- « **RMN ¹³C Aide** » : donne une aide méthodologique à propos de l'interprétation des spectres de RMN ¹³C. On peut attirer l'attention sur un fait marquant de ces spectres.
- « **RMN ¹³C Tables** » : permet de faire afficher sur le spectre Broad Band les plages des déplacements chimiques habituellement observés pour tel ou tel environnement.
- « **RMN ¹³C Simulateurs** » : si une formule développée est pressentie, il est alors possible d'utiliser ces simulateurs qui permettent de calculer les déplacements chimiques des carbones en fonction de leur environnement. Plusieurs simulateurs sont disponibles : alcanes, alcanes substitués, alcènes, alcynes, noyaux aromatiques, etc.

Fonctions chimiques et formules développées

Quand la formule brute a été établie ($C_5H_{10}O_3$ dans le cas présent, mais il y en a de nettement plus difficiles !), l'utilisateur peut accéder à un menu présentant des fonctions chimiques. Logiquement, avec la connaissance de la formule brute et l'examen du spectre infrarouge, l'utilisateur doit être en mesure de proposer la ou les fonctions principales du composé (figure 6). Une fois ce choix effectué, et seulement alors, il aura accès aux formules développées probables (figure 7). Bien entendu, les formules proposées correspondent aux fonctions chimiques retenues. Le nombre de formules est variable en fonction de l'exercice. Pour chacune des formules proposées et choisies, si celle-ci est fautive, une argumentation sera affichée.

Si la réponse est bonne, on affichera alors pour chacun des spectres le raisonnement qui a permis de faire les déductions conduisant à la solution. L'étudiant sera ainsi conforté dans son raisonnement et pourra « voir et lire » tout ce que l'on pouvait tirer de telle ou telle spectroscopie en regard du composé analysé. Il pourra également prendre

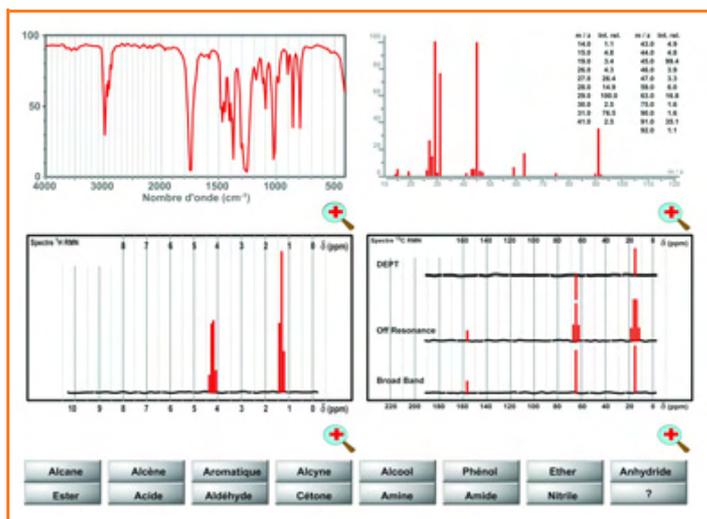


Figure 6 - Le choix des fonctions.

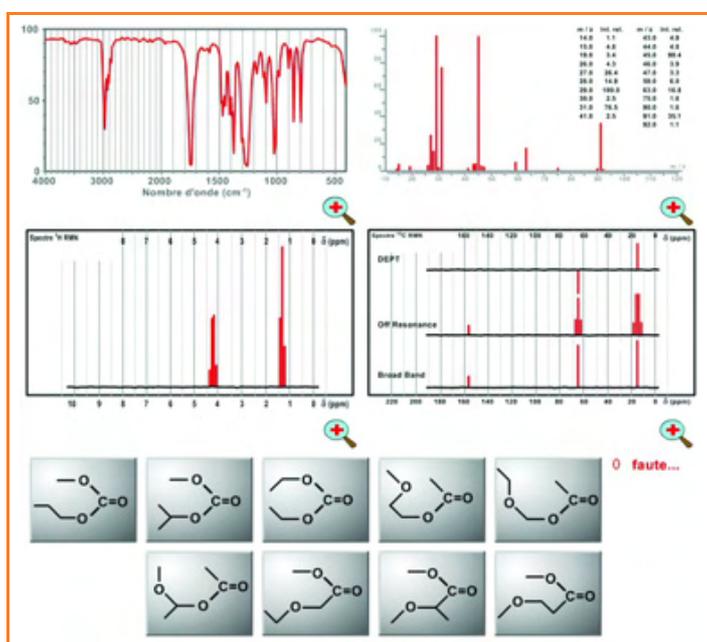


Figure 7 - Le choix de la formule développée.

conscience des raisonnements croisés qui ont dû être faits pour arriver à ces conclusions.

Cette dernière approche est la plus productive ; en effet, la lecture d'un indice sur un des spectres peut être confirmée (infirmée) le plus souvent par un suivi sur les autres spectres : c'est l'approche multispectroscopique – ne pas chercher à trop fouiller un spectre pour une information manifeste par ailleurs. Ainsi l'observation d'un carbonyle $>C=O$ en IR (bande très nette et intense vers 1720 cm^{-1}) est confirmée par le signal correspondant à un carbone très déblindé sur le spectre de RMN du ^{13}C , etc.

Pour chaque exercice, la progression de l'utilisateur, particulièrement la validité des réponses successives, est suivie par un compteur indiquant le nombre de fautes commises ; il s'agit simplement d'une auto-évaluation.

Collection de spectres

Multispectroscopie permet d'explorer les spectres de cent composés, classés en trois niveaux de difficulté. Dès

l'entrée dans le programme, l'utilisateur peut choisir le niveau de difficulté. Il peut également demander un choix aléatoire des exercices dans l'ensemble des cent exercices ou par niveau de difficulté.

• Niveau 1 : facile

Le spectre de masse permet une lecture directe de la masse moléculaire du composé. Le composé n'est pas symétrique et la RMN 1H donne le nombre d'hydrogènes, la RMN du ^{13}C le nombre de carbones. La fonction chimique du composé est facilement détectée en infrarouge.

• Niveau 2 : moyen

Le spectre de masse permet une lecture directe de la masse moléculaire du composé. Le composé peut présenter une symétrie moléculaire et le nombre d'hydrogènes et de carbones, lus sur les spectres RMN ne sont pas directement ceux du composé... Vu la symétrie, on ne compte qu'une partie des atomes du fait de l'isochronie. Le simulateur de calcul des masses moléculaires permet de lever toute ambiguïté. La fonction chimique du composé est facilement détectée en infrarouge.

• Niveau 3 : difficile

La masse moléculaire ne peut être lue directement sur le spectre. La fonction chimique ne saute pas aux yeux sur le spectre infrarouge. Il peut y avoir plusieurs fonctions... Il faut tout vérifier par des accès multiples et croisés aux différents spectres. Pour ce niveau, l'établissement de la structure de certains composés est très ludique... pour les spécialistes !

L'ensemble des élucidations structurales attachées à ces cent composés a été soumis à une analyse « papier » préliminaire par un étudiant doctorant (ne connaissant pas la réponse !) qui nous a fait part des différentes difficultés rencontrées. La gestion des problèmes et des réponses du didacticiel, les degrés de difficulté associés, ont été ensuite vérifiés par deux étudiantes de master. Les trois sont associés à ce travail.

Une version anglaise est en cours d'élaboration. Elle est réalisée par T.P. Forrest, professeur en retraite de l'Université de Dalhousie à Halifax (Nova Scotia, Canada), avec qui nous avions déjà réalisé des programmes d'enseignement en infrarouge [3]. Parallèlement à la traduction, T.P. Forrest, spécialiste de spectroscopie, assure une relecture complète de l'ensemble du programme et une vérification externe de cette réalisation.

Avertissements

Il est bien entendu que toutes les techniques spectroscopiques abordées ici – infrarouge, RMN du 1H , RMN du ^{13}C et spectrométrie de masse – sont censées être connues de l'utilisateur. Le programme ne constitue pas un cours d'autoformation à ces différentes techniques mais illustre une utilisation globale des techniques pour déterminer la structure développée d'un composé.

L'utilisateur désirant se former plus particulièrement aux différentes techniques spectroscopiques trouvera sur le site de l'Université en Ligne [1] les quatre modules d'autoformation IR, RMN 1H , RMN ^{13}C et masse que nous avons réalisés. À noter que depuis notre précédent article, le module IR a été totalement remanié avec comme support des spectres à transformée de Fourier, offrant des échelles linéaires en nombre d'onde (modification également réalisée avec le soutien financier d'Unisciel).

Par ailleurs, il est important de savoir que le chemin intellectuel emprunté ici pour l'interprétation des spectres

n'est pas unique : tel autre chercheur pourra construire son raisonnement par un autre chemin... et il aura aussi raison.

En outre, chaque spectre a été commenté « *a minima* ». Ainsi en infrarouge, seules les bandes apportant des indices pour la détermination de la structure ont été détaillées. En RMN, tous les déplacements chimiques observés ne sont pas commentés dans la mesure où ils sont prévisibles avec l'aide des tables. Tous les pics observés dans les spectres de masse ne sont pas expliqués.

À nos yeux, le plus important est de savoir faire la synthèse des différents indices apportés par chacune des spectroscopies pour arriver à la structure développée finale du composé.

Pour chaque exercice, à la fin de celui-ci, une vision globale de l'interprétation est donnée avec les faits marquants apportés par chaque spectre, puis chacun des spectres est commenté.

Développement

Cet ensemble de cent exercices a été réalisé dans le cadre (et avec le soutien financier) de l'Université numérique thématique Unisciel (Université des Sciences en Ligne [4]), de l'Université de Nice Sophia Antipolis [5] et avec les moyens humains du CDIEC (Centre de Développement Informatique Enseignement Chimie [6]).

L'ensemble des exercices de multispectroscopie est en accès libre sur le site de l'Université en Ligne [1] (rubrique Ressources, puis Chimie, puis Multispectroscopie), mais également sur le site du CDIEC [7]. La version anglophone (en cours de réalisation) peut d'ores et déjà être consultée [8].

Références

[1] www.uel.education.fr
 [2] Rouillard M., Le Saint S., Rabine J.-P., Université en Ligne : « des ressources pour un premier cycle sur mesure en sciences ». Les spectroscopies infrarouge, masse, RMN du ¹H et du ¹³C, *L'Act. Chim.*, **2007**, 307, p. 38.
 [3] Cabrol D., Rabine J.-P., Ricard D., Rouillard M., Forrest T.P., IRExpert, an infrared interpretation assistant, *J. Chem. Educ.*, **1993**, 70(2), p. 120.
 [4] www.unisciel.fr
 [5] www.unice.fr
 [6] www.unice.fr/cdiec
 [7] www.unice.fr/cdiec/multispectroscopie (Internet Explorer recommandé).
 [8] www.unice.fr/cdiec/multispectroscopy (Internet Explorer recommandé).



M. Rouillard **J.-P. Rabine** **S. Le Saint** **T.P. Forrest**

Michel Rouillard est professeur à l'Université de Nice et directeur du CDIEC*.

Jean-Pierre Rabine est ingénieur de recherches et administrateur du CDIEC*.

Stéphane Le Saint† était ingénieur d'études.

Tom P. Forrest est professeur, Dalhousie University, Halifax (Nova Scotia, Canada)**.

* Centre de Développement Informatique Enseignement Chimie (CDIEC), Université de Nice Sophia Antipolis, 06108 Nice Cedex 2.
 Courriels : Michel.rouillard@unice.fr, Jean-Pierre.rabine@unice.fr
 ** Courriel : tomforrest@eastlink.ca

La RMN à la Portée de Tous

Fourier 300

- **Haute Résolution, Ultra Compact, Coût Réduit**

Fourier 300

Le Fourier 300 est un nouveau Spectromètre de RMN Haute Résolution dédié, conçu pour l'analyse chimique de routine, le contrôle qualité, l'enseignement, à un coût abordable.

Découvrez le en ligne:
www.bruker.fr/fourier300

think forward RMN

KILIS

KAZMIERSKI LANGUAGE SERVICES

Chemical Translations • English - Polish - French
 +33.4.37.91.63.29 • www.k-ls.eu • contact@k-ls.eu

Le CO₂ humain exhalé

Analyse par IR-TF d'un rotateur non rigide

Alain Adenier, Pierre Fellmann et Christine Cordier

Résumé Le spectre IR-TF ro-vibrationnel du CO₂ humain exhalé est analysé. Cette source de CO₂, facilement accessible, et l'enregistrement du spectre qui ne nécessite aucun accessoire particulier en font une expérience bien adaptée à l'enseignement. La sensibilité, la résolution spectrale des spectromètres IR-TF usuels et les règles de sélection inhérentes à cette molécule linéaire de haute symétrie génèrent une structure hyperfine bien résolue pour les deux bandes fondamentales discernables en IR. La distance internucléaire r_{CO} est déterminée à partir de la bande PR à haute fréquence, qui correspond au mode d'élongation asymétrique. Les raies rotationnelles du spectre constituent un ensemble de données expérimentales auquel deux modèles sont appliqués. Le premier modèle postule que la rotation de CO₂ se fait sans distorsion ; le second intègre la distorsion centrifuge. Les calculs sont effectués pour un échantillonnage variant de 10 à 40 points. La constante rotationnelle, B, est ainsi obtenue pour l'état fondamental et le premier état excité. La pertinence des modèles théoriques sélectionnés est examinée en termes d'amplitude et de précision des valeurs de B en fonction de l'échantillonnage. Enfin, la détermination de r_{CO} est discutée.

Mots-clés Enseignement, chimie physique, spectroscopie IR, spectre ro-vibrationnel, méthodologie.

Abstract FT-IR analysis of the exhaled human CO₂ as a non-rigid rotator

The ro-vibrational FT-IR spectrum of the exhaled human CO₂ is analyzed. This source of CO₂ is safe and easily accessible. Recording the spectrum does not require any gas cell, which makes the experiment particularly suitable for students. The sensitivity and spectral resolution of the conventional FT-IR spectrometers in addition to the specific selection rules that result from the high symmetry of this linear molecule, lead to a highly resolved hyperfine structure for the two fundamental IR-active bands. The internuclear r_{CO} distance is determined from the high frequency PR band, which corresponds to the anti-symmetric stretching mode. To this end, the rotational lines as a set of experimental points are fitted by a direct method to two models. The first model assumes that the CO₂ rotation operates without distortion. The second model integrates the centrifugal stretching dependent on the molecular vibrational level. Calculations are performed using a data sampling from 10 to 40 points. The fit output provides the rotational constant, B, in the ground and the first-excited states. The pertinence of the selected theoretical models is debated in terms of magnitude and accuracy of the centrifugal distortion values with respect to the sampling. Finally, the determination of r_{CO} is discussed.

Keywords Graduate education, physical chemistry, IR spectroscopy, ro-vibrational spectrum, methodology.

Le spectre infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF) de l'expiration humaine présente principalement les bandes de la vapeur d'eau et du CO₂ gazeux. Les bandes vibrationnelles fondamentales étant bien individualisées, l'étude du seul composé CO₂, sous la forme isotopique ¹²C¹⁶O₂, est aisée. De plus, l'utilisation des spectromètres IR-TF, maintenant largement répandus, conduit facilement à l'obtention de spectres de haute résolution. Le temps de balayage consacré à produire un seul spectre par déplacement complet du miroir mobile est relativement court à la résolution utilisée. En conséquence, l'accumulation d'un plus grand nombre de balayages permet de produire, dans un temps raisonnable, un spectre « moyenné » de qualité, caractérisé par un excellent rapport signal sur bruit. Ces performances techniques autorisent un examen détaillé de la structure hyperfine ro-vibrationnelle⁽¹⁾ des bandes fondamentales.

Ce travail a pour objectif de montrer aux étudiants comment les constantes rotationnelles du CO₂ dans son état fondamental et dans son premier état excité sont obtenues avec une précision qui dépend de l'échantillonnage, c'est-à-dire du nombre de points expérimentaux. Les calculs sont

effectués dans une première étape en négligeant la distorsion centrifuge inhérente à la rotation moléculaire (on parle alors de rotateur rigide), puis en la prenant en considération. À partir de cette expérience facilement réalisable, nous montrons comment la distance internucléaire CO (notée r_{CO}) de la molécule à l'équilibre peut être déterminée (ou pas) selon la précision souhaitée. La réalisation technique ne requiert aucun matériel particulier, tel que cellule pour échantillon gazeux ou bouteille de gaz comprimé, puisque le CO₂ provient d'une source naturelle constituée par l'expiration humaine.

Résultats, méthodologie et analyse des données

Analyse du spectre du CO₂ à haute résolution

Le spectre de l'expiration humaine présente quatre bandes principales à ~ 3 700, ~ 2 350, ~ 1 600 et ~ 650 cm⁻¹. Le dioxyde de carbone, centre d'intérêt de l'article, génère les deux bandes d'absorption vers 2 350 et 650 cm⁻¹ ; la vapeur

d'eau est responsable des deux autres bandes. Les deux molécules absorbant le rayonnement IR dans des régions très distinctes du spectre, l'étude des bandes du CO₂ est possible sans procéder au traitement correctif des bandes de l'eau.

Bien que le spectre ro-vibrationnel du CO₂ soit décrit dans de nombreux manuels [1],

nous en rappelons ici les principales caractéristiques. Cette molécule triatomique linéaire, qui appartient au groupe ponctuel de symétrie D_{∞h}, donne deux bandes IR fondamentales. La bande d'élongation asymétrique à 2 349 cm⁻¹ (notée ν₃) est constituée de deux branches et résulte de la transition vibrationnelle du niveau ν₃" = 0 (Σ_g⁺) vers le niveau ν₃' = 1 (Σ_u⁺), pour laquelle le moment de transition dipolaire est parallèle à l'axe moléculaire principal⁽²⁾. Pour une telle transition, la règle de sélection sur le nombre quantique rotationnel J est ΔJ = J' - J" = ± 1 conduisant aux branches R (ΔJ = + 1) et P (ΔJ = - 1). La *figure 1a*

bande à 668 cm⁻¹, de morphologie PQR, correspond au mode de déformation d'angle (ν₂) doublement dégénéré. La transition de ν₂" = 0 (Σ_g⁺) vers ν₂' = 1 (Π_u) satisfait dans ce cas la règle ΔJ = 0, ± 1, valable pour un moment de transition dipolaire perpendiculaire à l'axe moléculaire principal. On notera la forte intensité de la branche Q qui résulte du recouvrement de multiples raies rotationnelles répondant à la règle ΔJ = 0 (*figure 1b*). La bande d'élongation totalement symétrique (ν₁; transition Σ_g⁺ → Σ_g⁺) n'est pas observée sur le spectre IR comme cela est prévisible pour une molécule contenant un centre de symétrie. L'étalement des lignes rotationnelles, qui rend le spectre particulièrement clair, résulte de la haute symétrie de cette molécule (voir les règles de sélection ci-après). Enfin, il convient de noter sur la *figure 1a* la présence d'une large bande de faible intensité (≈ 95 % T) à côté de la bande ν₃ et à plus faible énergie attribuée à la branche P du mode ν₃ de l'isomère isotopique ¹³C¹⁶O₂⁽³⁾.

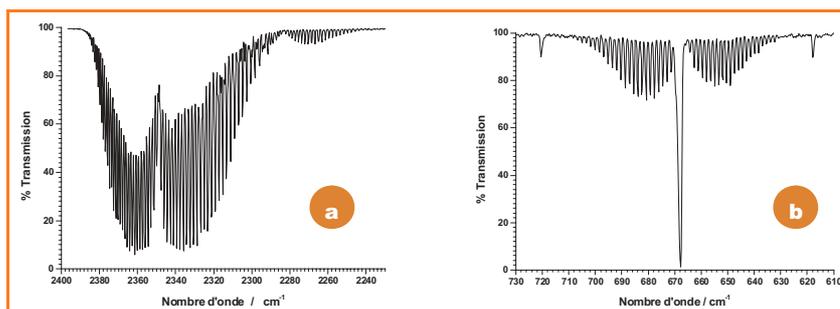


Figure 1 - Sous-spectre IR-TF de la bande (a) d'élongation asymétrique de CO₂ (mode ν₃); (b) de déformation d'angle de CO₂ (mode ν₂) (les bandes fines en bord de spectre sont les composantes Q de bandes chaudes).

Modélisation des données et méthodologie

La présente étude est une exploitation de la structure fine de la bande ν₃ due à une transition entre deux états vibrationnels non dégénérés.

Pour un état non dégénéré (de type Σ), un niveau d'énergie ro-vibrationnel est caractérisé par le terme spectral (E_{v,J}/hc, exprimé en cm⁻¹) qui inclut un terme vibrationnel (G_v) et un terme rotationnel (F_{v,J}) (éq. 1)⁽⁴⁾. G_v modélise un

vibrateur anharmonique simplifié sous forme d'un polynôme d'ordre 2. F_{v,J} modélise la rotation du CO₂ perturbée par la distorsion centrifuge.

$$\frac{E_{v,J}}{hc} = [G_v] + [F_{v,J}] = \left[\sum_i \sigma_{e_i} \left(v_i + \frac{d_i}{2} \right) + \sum_i \sum_j x_{e_{ij}} \left(v_i + \frac{d_i}{2} \right) \left(v_j + \frac{d_j}{2} \right) \right] + [B J(J+1) - D J^2(J+1)^2] \quad (\text{éq. 1})$$

Dans cette équation, la somme s'étend aux trois nombres d'onde de vibration du CO₂: σ_{ei} représente le i^{ème} nombre d'onde lorsque la molécule est à l'équilibre, x_e la première constante d'anharmonicité⁽⁵⁾, v_i (v_j) le nombre quantique vibrationnel du mode i (j) et d_i (d_j) son degré de dégénérescence. La constante rotationnelle B dépend de l'état vibrationnel de la molécule. Elle est définie simplement par la relation approchée (éq. 2) où v intervient au premier ordre :

$$B = B_e - \sum_i \alpha_i \left(v_i + \frac{d_i}{2} \right) \quad (\text{éq. 2})$$

où B_e et α_i représentent la constante rotationnelle de la molécule dans son état d'équilibre et la constante du couplage rotation-vibration pour le mode i, respectivement.

L'effet de v sur D introduit une correction très faible, généralement négligée.

Dans un contexte pédagogique, le terme de distorsion centrifuge peut être omis, de telle sorte que l'équation 1 est simplifiée pour conduire à la relation suivante :

$$\frac{E_{v,J}}{hc} = [G_v] + [F_{v,J}] = \left[\sum_i \sigma_{e_i} \left(v_i + \frac{d_i}{2} \right) + \sum_i \sum_{j \geq i} x_{e_{ij}} \left(v_i + \frac{d_i}{2} \right) \left(v_j + \frac{d_j}{2} \right) \right] + [B J(J+1)] \quad (\text{éq. 3})$$

Le nombre d'onde associé à une raie ro-vibrationnelle appartenant à une branche P ou R est couramment indexé par la variable m définie par m = J" + 1 et m = - J" pour les branches R et P respectivement. Cette notation conduit à des polynômes d'ordre 4 et d'ordre 2 à partir des équations 1 et 3, respectivement. On note que l'écriture des équations 4 et 5 est identique pour les deux branches P et R, dans chaque cas :

$$\sigma = \frac{\Delta E_{v,J}}{hc} = \frac{E_{v',J'} - E_{v'',J''}}{hc} = \sigma_0 + (B' + B'')m + (B' - B'')m^2 \quad (\text{éq. 4})$$

$$\sigma = \sigma_0 + (B' + B'')m + (B' - B'' - D' + D'')m^2 - 2(D' + D'')m^3 - (D' - D'')m^4 \quad (\text{éq. 5})$$

Pour la transition étudiée, correspondant à la bande ν₃, B" et B' sont respectivement B₀₀₀ et B₀₀₁, et σ₀ est le terme de vibration pure σ₀₃.

En raison de la symétrie moléculaire (groupe ponctuel D_{∞h}) et du spin (l = 0), les raies ro-vibrationnelles issues des termes spectraux incluant un nombre J" impair sont absentes du spectre. L'approche théorique a été largement développée dans divers manuels [1] et n'est pas rappelée ici. En revanche, un schéma montrant les transitions ro-vibrationnelles permises est proposé en *figure 2* pour chacune des branches. Par exemple, la variable m peut prendre les valeurs - 2, - 4... pour la branche P et + 1, + 3, + 5... pour la branche R.

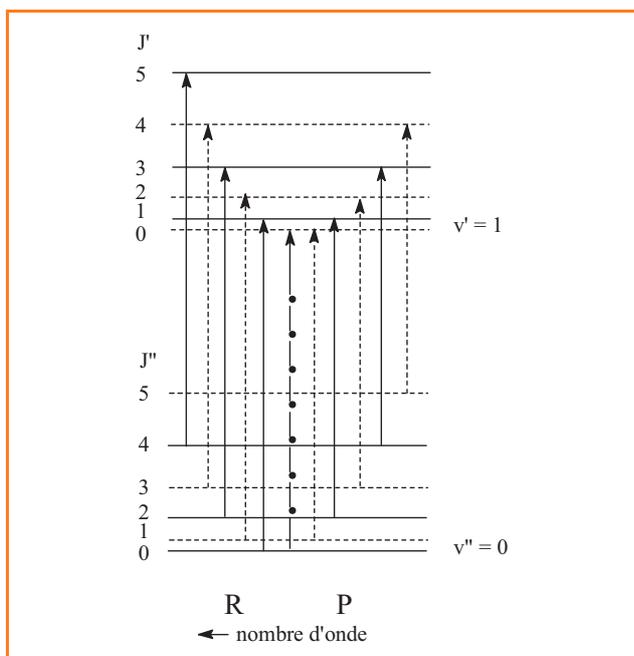


Figure 2 - Transitions rotationnelles pour une bande de structure PR.

Une flèche en trait plein indique une transition permise ; une flèche en pointillé, une transition interdite par les règles de sélection sur le nombre quantique rotationnel en raison de la symétrie moléculaire $D_{\infty h}$. Les transitions $J'' \rightarrow J' = J''$ interdites pour une transition vibrationnelle de type $\Sigma_g^+ \rightarrow \Sigma_u^+$ ne sont pas représentées sur cette figure, sauf $J'' = 0 \rightarrow J' = 0$ qui définit σ_0 , nombre d'onde de vibration pure (ligne $- \bullet - \bullet - \bullet$).

À partir du relevé des nombres d'onde des raies de la bande ν_3 (figure 1a et tableau A en annexe*), on génère le graphe $\sigma_{3\text{exp}}$ versus m pour un échantillonnage de points N variant de 10 à 40 par incrément de dix points. Puis, le modèle mathématique polynômial d'ordre 2 (éq. 4) ou d'ordre 4 (éq. 5) est appliqué [2-3]. Le premier modèle permet de déterminer les constantes rotationnelles. Le modèle plus élaboré permet d'accéder aux constantes B et D pour les deux niveaux vibrationnels : fondamental et premier état excité. Les résultats sont regroupés dans le tableau B (voir en annexe*) pour $N = 20$ et $N = 40$ points (figure 3). Outre les paramètres à affiner, le facteur de contrôle χ^2 est fourni pour valider la pertinence du modèle au regard des données expérimentales⁽⁶⁾.

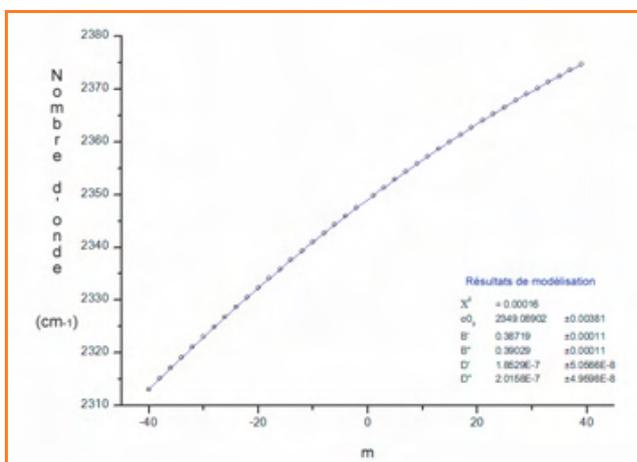


Figure 3 - Régression non linéaire, σ versus m , selon l'équation 5 : $\sigma_3 = \sigma_{0_3} + (B' + B'')m + (B' - B'' - D' + D'')m^2 - 2(D' + D'')m^3 - (D' - D'')m^4$.

Ces résultats appellent les commentaires suivants :

- Le modèle du rotateur rigide est suffisamment sophistiqué pour fournir des valeurs précises de B'' et B' à partir d'un échantillonnage réduit. Ainsi, les valeurs obtenues pour $N = 20$ ($-20 < m < 19$) avec le polynôme d'ordre 2 sont très proches de celles issues du calcul avec le polynôme d'ordre 4 et $N = 40$ ($-40 < m < 39$). Les domaines d'incertitude se recouvrent largement pour ces deux calculs.

- Déterminer D'' et D' requiert un plus vaste échantillonnage. Pour le modèle à cinq variables, des résultats précis, c'est-à-dire définis par de petits domaines d'incertitude et accrédités par une valeur faible de χ^2 , ne sont obtenus que pour un minimum de 40 points. On signale que les calculs itératifs ne convergent pas pour $N = 10$ points. L'ordre de grandeur des constantes D calculées confirme que la distorsion est négligeable pour $|m| \leq 20$. En conclusion, le modèle du rotateur rigide dans le cadre de l'enseignement est approprié si l'échantillonnage est limité.

- En complément du facteur χ^2 , l'écart ($\sigma_{3\text{exp}} - \sigma_{3\text{calc}}$) est un critère pratique et simple à établir pour éprouver la fiabilité du modèle mathématique. Cet écart est représenté sur la figure 4 pour le modèle polynômial d'ordre 2 avec $N = 20$ et $N = 40$ et pour le modèle d'ordre 4 avec $N = 40$. Pour un échantillonnage de $N = 20$ points, le modèle le plus affiné conduit à un tassement très modéré des écarts entre les valeurs calculées et expérimentales. Lorsque l'échantillonnage est de 40 points, ce même modèle conduit à un tassement significatif des écarts, notamment pour les valeurs extrêmes de l'index m , c'est-à-dire pour les hauts états rotationnels où la force centrifuge est très développée. Il apparaît que le polynôme d'ordre 4 modélise ce mouvement moléculaire de manière satisfaisante.

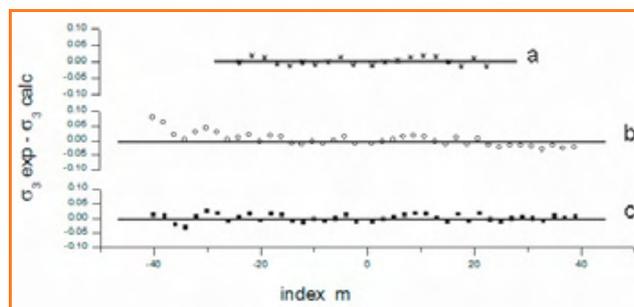


Figure 4 - La déviation ($\sigma_{3\text{exp}} - \sigma_{3\text{calc}}$) teste l'efficacité de la régression effectuée.

Les résultats sont fournis pour le modèle d'ordre 2, $N = 20$ (a) et $N = 40$ (b), et pour le modèle d'ordre 4, $N = 40$ (c).

L'examen des valeurs rassemblées tableau B (voir annexe*) indique que la distorsion centrifuge introduit une faible correction au terme spectral ro-vibrationnel pour cette molécule. De plus, la correction ne devient vraiment significative que pour un index $|m| > 20$. Une modélisation similaire appliquée au spectre de H^{35}Cl conduit à des valeurs de D bien plus grandes de $\sim 5,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, ceci en raison de l'importante contribution de l'atome léger (H) à la vibration moléculaire [2].

Calcul des paramètres moléculaires à partir de la bande ν_3 et analyse des résultats

À partir du couple $\{B', B''\}$, les paramètres $\{r', r''\}$ sont déterminés à l'aide de l'équation 6 :

$$r = \left(\frac{h N_A}{16\pi^2 c M_O B} \right)^{1/2} \quad (\text{éq. 6})$$

où r est la distance entre les atomes C et O, et M_O la masse molaire de l'isotope ^{16}O .

Cette formule n'est strictement vraie que lorsque les atomes sont dans leur position d'équilibre. Nous l'utiliserons néanmoins pour calculer des valeurs approchées de r' et r'' . Les résultats numériques⁽⁷⁾ sont $r'' = 1,1620 \times 10^{-10}$ m et $r' = 1,1666 \times 10^{-10}$ m⁽⁸⁾. Les valeurs de r'' et r' sont inégales car elles concernent deux états vibratoires différents qui moyennent les valeurs instantanées de r et r^2 . Elles sont surestimées par rapport à la distance d'équilibre r_e , d'autant que la vibration est anharmonique et que $\langle r^2 \rangle$ est supérieure à r_e^2 ⁽⁹⁾.

À titre comparatif, quelques valeurs issues de travaux publiés sont rassemblées dans le *tableau I*. À notre connaissance, les résultats publiés par Courtoy [4] et Chedin [5] sont les plus précis puisqu'ils ont été obtenus à l'aide d'équipements performants capables de haute résolution spectrale et/ou d'un large échantillonnage. Les valeurs de B' et B'' de ce travail sont identiques aux valeurs publiées dans la limite des domaines d'incertitude. En revanche, les valeurs de D' et D'' sont surestimées de 40 % car elles résultent de calculs effectués sur un nombre trop restreint de points.

Tableau I - Analyse comparative de la bibliographie sur les constantes rotationnelles (B et D) issues de la bande ν_3 et sur la longueur de liaison CO (r_{CO}).

	Ce travail	Herzberg [7]	Courtoy [4]	Chedin [5]
B'' (cm^{-1})	0,39029	0,3902	0,39021	0,390221
B' (cm^{-1})	0,38719	0,3872	---	0,387132
α_3 (cm^{-1})	0,00310	0,00307	0,00309	---
D'' (cm^{-1})	$2,016 \times 10^{-7}$	$1,2 \times 10^{-7}$	$1,35 \times 10^{-7}$	$1,33 \times 10^{-7}$
D' (cm^{-1})	$1,853 \times 10^{-7}$	---	---	$1,33 \times 10^{-7}$
r'' (m)	$1,1620 \times 10^{-10}$	$1,1620 \times 10^{-10}$	$1,1621 \times 10^{-10}$	---
r' (m)	$1,1666 \times 10^{-10}$	---	---	---

Détermination de r_{CO} et limites de l'exploitation du spectre du CO_2 expiré

La longueur de la liaison CO de CO_2 est donnée par r_e . La détermination de B_e , puis de r_e à partir de B'' et de B' n'est possible que si les trois constantes α_i sont connues (éq. 2). À cette fin, l'analyse supplémentaire des deux bandes fondamentales ν_1 et ν_2 est incontournable. Ceci n'est pas possible car d'une part ν_1 n'est pas permise en IR et d'autre part ν_2 (symétrie Π) introduit une nouvelle inconnue due au couplage de type I. Une alternative consisterait à examiner des bandes de combinaison de symétrie Σ telles que $(\nu_1 + \nu_3)$ et $(2\nu_2 + \nu_3)$ ⁽¹⁰⁾, situées vers $3\,600\text{ cm}^{-1}$. Dans l'exemple particulier du CO_2 exhalé, cette région du spectre n'est pas exploitable en raison de la présence des fortes bandes d'absorption de H_2O .

Le calcul de B_e a été réalisé à partir des valeurs de α_1 , α_2 extraites de la littérature et de α_3 extraite de cette étude ($\alpha_3 = B'' - B'$ pour ν_3). L'application numérique via l'équation 2 donne :

$$B_e = B'' + \left[\frac{\alpha_1}{2} + \alpha_2 + \frac{\alpha_3}{2} \right] = B'' + 0,00142\text{ cm}^{-1} \quad (B'' = B_{000})$$

d'où : $B_e = 0,39171\text{ cm}^{-1}$ et $r_e = 1,1599 \times 10^{-10}$ m.

En dépit de données expérimentales limitées à partir du spectre de CO_2 exhalé, r_e est finalement établie si l'on admet l'hypothèse que $r_e = r''$; ce qui est vérifié avec une incertitude relative de 0,2 %.

Dans la grande majorité des discussions, une précision de 1 % sur r_e est suffisante. En conséquence, la valeur de $r_{CO} = 1,16\text{ \AA}$ calculée à partir de B'' issu du spectre du CO_2 présenté *figure 1* est complètement satisfaisante.

Partie expérimentale

Paramètres d'acquisition IR-TF

Le spectre en transmission de l'expiration humaine a été enregistré à haute résolution dans la région $4\,000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ à l'aide d'un spectromètre IR-TF Magna 860 (Nicolet Instrument, Madison, WI) équipé d'un détecteur standard DTGS, par accumulation de vingt balayages à $0,5\text{ cm}^{-1}$ de résolution. La détermination des nombres d'onde a été réalisée avec le programme interne Omnic. Pour les calculs, les nombres d'onde ont été introduits avec une précision de $0,01\text{ cm}^{-1}$, respectant ainsi les spécificités du spectromètre. En raison du phénomène d'aplatissement de bande provoqué par la transformation logarithmique, l'enregistrement en transmission est plus approprié qu'en absorption pour mettre en évidence les raies et ainsi repérer la contribution spectrale de l'isomère $^{13}C^{16}O_2$. Le spectre a été réalisé à température ambiante selon le protocole énoncé ci-après.

Mode opératoire

Au préalable, nous recommandons aux étudiants de (re)lire les principes de base de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier [6] :

- Pour obtenir des spectres de qualité, les étudiants doivent choisir les meilleurs paramètres d'acquisition, le plus important étant la résolution. La structure ro-vibrationnelle sera d'autant mieux discernée que la résolution est élevée, la contrepartie étant une augmentation du déplacement du miroir mobile et donc du temps d'analyse ainsi qu'une dégradation du rapport signal sur bruit. En raison de ces inconvénients, le meilleur compromis consiste à fixer la résolution à $0,5\text{ cm}^{-1}$ pour vingt balayages. Si cette résolution est hors des spécifications de l'appareil utilisé, le spectre peut encore être effectué à une résolution plus basse de 1 cm^{-1} . Toutefois, pour une valeur égale ou supérieure à 2 cm^{-1} , la structure hyperfine serait perdue.

- Enregistrer le spectre de fond avec l'air contenu dans le compartiment d'analyse. Remarque : les spectromètres IR-TF sont généralement équipés d'un système de purge de gaz destiné à protéger les matériaux hygroscopiques (tels la séparatrice ou les fenêtres du détecteur) de la vapeur d'eau contenue dans l'air ambiant. Un tel dispositif qui délivre de manière continue dans le compartiment un air sec, dépourvu de CO_2 , n'est pas préconisé pour la manipulation. Si ce système de purge est présent, il est même recommandé de l'arrêter après l'acquisition du spectre de fond.

- Puis ouvrir le compartiment d'échantillon et demander à un étudiant d'expirer lentement et avec précaution dans le compartiment. Lancer l'enregistrement du spectre de l'expiration humaine, automatiquement produit en transmission par division par le spectre de fond. Éventuellement corriger la quantité de CO_2 expiré dans le compartiment en vérifiant constamment l'augmentation des bandes en transmission. Il faut veiller

à ne pas avoir moins de 1 % de transmission (saturation) pour la bande la plus intense, située à 668 cm^{-1} .

- Sauvegarder (toujours) le spectre brut initial en transmission dans le format propre au spectromètre et sous format ASCII sur le disque dur de l'ordinateur. Le dernier format de sauvegarde ne répond qu'à un souci de présentation graphique des bandes fondamentales de CO_2 . Enfin, si un traitement de la ligne de base est nécessaire, sauvegarder également le spectre après correction dans les mêmes formats.

- Extraire les deux sous-spectres du spectre entier, à savoir la région $2\ 400\text{--}2\ 230\text{ cm}^{-1}$ concernant le mode d'élongation et la région $710\text{--}630\text{ cm}^{-1}$ pour le mode de déformation angulaire. Seule la région $2\ 400\text{--}2\ 230\text{ cm}^{-1}$ sera conservée pour exploiter les valeurs de σ ($\sigma_{3\text{exp}}$) dans le protocole de modélisation. Pointer les raies et noter $\sigma_{3\text{exp}}$ (cm^{-1}) à l'aide du programme interne, lequel procède par la méthode des barycentres.

Protocole de modélisation à l'aide du programme Origin

Les étapes suivantes ont été accomplies avec la version OriginPro7 du programme :

- À partir des valeurs de $\sigma_{3\text{exp}}$, générer un fichier de données lisible par le programme Origin.

- Deux colonnes de données expérimentales sont dressées dans une feuille-tableur : m (comme variable X) et $\sigma_{3\text{exp}}$ (comme variable Y). Un tel tableau est préparé pour chaque échantillonnage ($N = 10, 20, 30$ et 40 points).

- La courbe de σ versus m est tracée sous la forme de « nuage de points » (voir par exemple la figure 3, p. 12).

- L'outil de régression non linéaire (outil de régression avancé) est choisi dans le menu « Analysis ». Dans la sous-fenêtre d'édition d'équations, la relation polynomiale $Y = P1 + (P2 + P3)*X + (P2 - P3)*X^2$ est éditée pour modéliser le rotateur rigide et $Y = P1 + (P2 + P3)*X + (P2 - P3 - P4 + P5)*X^2 - 2*(P4 + P5)*X^3 - (P4 - P5)*X^4$ pour le second modèle, plus sophistiqué. Dans cette notation, les paramètres P1, P2, P3, P4 et P5 représentent respectivement σ_0 , B', B'', D' et D''. Trois ou cinq paramètres sont déclarés pour une variable indépendante (X) et une variable dépendante (Y). Les deux fonctions éditées sont sauvegardées.

- Les calculs sont effectués par une série d'itérations sur les données en cours de traitement. Les résultats du calcul et les incertitudes sont fournies pour chaque paramètre déclaré dans la fenêtre « Result Log ». En plus, le facteur χ^2 est indiqué.

- En parallèle, le résultat global de la régression s'affiche sous la forme d'une courbe sur le graphe (figure 3).

Conclusion

L'objectif de cette étude est de montrer aux étudiants comment des modèles physiques sont utilisés pour exploiter des données expérimentales. Ici, à partir du spectre ro-vibrationnel IR-TF, une bonne corrélation « expérimental/théorique » est obtenue lorsque le CO_2 est assimilé à un rotateur rigide, c'est-à-dire quand la distorsion centrifuge est négligée pour décrire le mouvement de rotation. Quand la distorsion centrifuge est prise en compte, le modèle mathématique s'enrichit de deux termes correctifs dans la limite de quelques approximations. La corrélation données expérimentales/données théoriques est meilleure si

l'échantillonnage est élargi à un minimum de $N = 40$ points. Les paramètres moléculaires sont déterminés et discutés.

Finalement, cette étude met en exergue comment, à partir de l'analyse d'un spectre obtenu très simplement, on peut accéder à une bonne estimation de la longueur de la liaison CO du dioxyde de carbone. La valeur de $r_{\text{CO}} = 1,16\text{ \AA}$ est confirmée.

Notes et références

* Les annexes sont téléchargeables librement en format pdf sur www.lactualitechimique.org via la page liée à l'article.

(1) *Ro-vibrationnelle*, abréviation de « rotationnelle-vibrationnelle » : qualifie une structure hyperfine correspondant aux transitions rotationnelles se produisant dans le même temps qu'une transition de vibration. Elle est observée pour les spectres de vibration à haute résolution.

(2) Les primes, minute et seconde, représentent l'état excité et l'état fondamental, respectivement.

(3) Même pour un large échantillonnage ($N = 40$, voir plus loin), les raies terminales de faible intensité de la branche R ($^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$) ne perturbent pas le pointage des raies de la branche P pour l'isomère $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$.

(4) Pour les niveaux vibrationnels de type Π , Δ , ..., l'équation 1 est enrichie de termes dus au « l-type doubling ».

(5) Dans l'expression de G_v , les polynômes d'ordre égal ou supérieur à 3 sont négligés par souci pédagogique.

(6) $\chi^2 = \frac{1}{(N-p)} \sum \delta_i^2$, où δ_i représente la différence (calculé-observé) pour le $i^{\text{ème}}$ point et $(N-p)$ le nombre de degrés de liberté (nombre de points N - nombre de paramètres à déterminer).

(7) $c = 2,997925 \times 10^8\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$; $h = 6,626069 \times 10^{-34}\text{ m}^2\cdot\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$; $N_A = 6,022142 \times 10^{23}\text{ mol}^{-1}$; $M_O = 15,99491\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $B' = 0,38719\text{ cm}^{-1}$; $B'' = 0,39029\text{ cm}^{-1}$.

(8) L'incertitude sur r est estimée à $\pm 0,0004 \times 10^{-10}\text{ m}$ à partir des incertitudes sur B' et B''.

(9) Cet argument reste valable même pour une vibration harmonique (où $\langle r_v \rangle = r_e$).

(10) En raison de la résonance de Fermi entre les états excités pour ces bandes, des données supplémentaires seraient nécessaires.

[1] Herzberg G., *Molecular Spectra and Molecular Structure: (II) Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules*, Krieger Publishing Co (ré-édition), Malabar, Floride, 1991 (© 1945).

[2] Tellinghuisen J., Global least-squares analysis of the IR rotation-vibration spectrum of HCl, *J. Chem. Educ.*, 2000, 77, p. 1233.

[3] Tellinghuisen J., Combination differences: victim of false charges?, *J. Mol. Spectrosc.*, 2003, 221, p. 244.

[4] Courtoy C.-P., Spectres de vibration-rotation de molécules simples diatomiques ou polyatomiques avec long parcours d'absorption, *Can. J. Phys.*, 1957, 35, p. 608.

[5] Chedin A., The carbon dioxide molecule; Potential, spectroscopic, and molecular constants from its infrared spectrum, *J. Mol. Spectrosc.*, 1979, 76, p. 430.

[6] Perkins W.D., Fourier transform-infrared spectroscopy. Part I. Instrumentation, *J. Chem. Educ.*, 1986, 63, p. A5.

[7] Herzberg G., Herzberg L., Rotation-vibration spectra of diatomic and simple polyatomic molecules with long absorbing paths, *J. Opt. Soc. Am.*, 1953, 43, p. 1037.



A. Adenier



P. Fellmann



C. Cordier

Alain Adenier

est ingénieur de recherches au Laboratoire Interfaces Traitements Organisations et Dynamique des Systèmes (ITODYS) de l'Université Paris-Diderot*.

Pierre Fellmann

était maître de conférences à l'Université Paris-Diderot.

Christine Cordier (auteur correspondant) est maître de conférences à l'Université Paris-Diderot**.

* ITODYS, Université Paris-Diderot, UMR CNRS 7086, Bât. Lavoisier, 15 rue Jean-Antoine de Baïf, F-75205 Paris Cedex 13.
Courriel : adenier@univ-paris-diderot.fr

** LECOP, Université Paris-Diderot, Bât. Lavoisier, 15 rue Jean-Antoine de Baïf, F-75205 Paris Cedex 13.
Courriel : christine.cordier@univ-paris-diderot.fr
www.chimie.univ-paris-diderot.fr

Évaluer les activités expérimentales...

Xavier Bataille, Erwan Beauvineau, Julien Calafell, Nicolas Cheymol, Anne Szymczak et Michel Vigneron

Résumé Cet article propose une réflexion sur la mise en place de grilles d'évaluation par compétences en activité expérimentale. Un deuxième article montrera comment traiter et exploiter ces grilles après la séance.

Mots-clés Grilles de compétences, évaluation, auto-évaluation, démarche d'investigation, problème ouvert, travaux pratiques, techniques expérimentales.

L'évaluation, indissociable de tout apprentissage, existe sous des formes très variées selon le pays, la région, la discipline, l'établissement, mais aussi la classe et l'enseignant. Il s'agit d'un problème complexe et difficile à... évaluer.

En 1997, un décret officialise une approche par compétences pour l'enseignement obligatoire. En 2001, le Parlement européen prend position en faveur d'un enseignement par compétences. En 2006, huit compétences clés sont ainsi définies en Europe et la France propose sept compétences dans le socle commun de connaissances et compétences. Ainsi depuis 2008, la notion de compétence est introduite en France au collège. Elle se développe désormais au lycée avec la réforme du lycée et la nouvelle classe de seconde à la rentrée 2010 (voir un extrait des nouveaux programmes dans l'encadré 1). Dans les concours d'entrée dans les grandes écoles, ce mode d'évaluation commence à émerger au travers de l'évaluation des activités expérimentales (concours Centrale-Supélec).

L'approche par compétences constitue une démarche particulièrement bien adaptée à l'activité expérimentale dans le domaine des sciences physiques et chimiques. Nous développerons dans cet article l'intérêt d'une évaluation par compétences lors des activités expérimentales. Puis à l'aide de trois exemples de problèmes ouverts, nous expliciterons la mise en place d'activités expérimentales évaluées par compétences. Les compétences retenues sont celles proposées dans le document disponible sur le site Eduscol⁽¹⁾.

Évaluation et statut de l'erreur

Trois temps dans la pratique de l'évaluation peuvent être distingués (tableau I) :

- **L'évaluation diagnostique**, mise en place quand on entame l'enseignement d'une notion, a pour objectif de faire le point sur les connaissances antérieures des élèves. Elle analyse leurs besoins et les représentations initiales. Elle peut se pratiquer avant un cours, une activité expérimentale, la résolution d'un exercice ou d'un problème. L'enseignant, à partir des informations recueillies (par oral ou écrit), définit une stratégie pour remplacer ou corriger les représentations des élèves. Cette évaluation ne donne pas lieu à une note et elle doit être conçue pour mettre en confiance tous les élèves afin qu'ils s'expriment librement.
- **L'évaluation formative** a une fonction essentiellement didactique (par opposition à l'évaluation sommative). Elle est pratiquée de

Tableau I - Trois modes d'évaluation.

Mode d'évaluation	diagnostique	formative	sommative
Fonction	Orienter, adapter	Réguler, faciliter les apprentissages	Vérifier, certifier
Phase	Avant l'action de formation	Pendant l'action	Après l'action

Encadré 1

Extrait du nouveau programme de sciences physiques et chimiques de la classe seconde générale et technologique [1]

La démarche scientifique

La science est un mode de pensée qui s'attache à comprendre et décrire la réalité du monde à l'aide de lois toujours plus universelles et efficaces, par allers et retours inductifs et déductifs entre modélisation théorique et vérification expérimentale. Contrairement à la pensée dogmatique, la science n'est pas faite de vérités révélées intangibles, mais de questionnements, de recherches et de réponses qui évoluent et s'enrichissent avec le temps. Initier l'élève à la démarche scientifique, c'est lui permettre d'acquérir des compétences qui le rendent capable de mettre en œuvre un raisonnement pour identifier un problème, formuler des hypothèses, les confronter aux constats expérimentaux et exercer son esprit critique.

Il doit pour cela pouvoir mobiliser ses connaissances, rechercher, extraire et organiser l'information utile, afin de poser les hypothèses pertinentes. Il lui faut également raisonner, argumenter, démontrer et travailler en équipe. En devant présenter la démarche suivie et les résultats obtenus, l'élève est amené à une activité de communication écrite et orale susceptible de le faire progresser dans la maîtrise des compétences langagières.

Dans la continuité du collège, la démarche d'investigation s'inscrit dans cette logique pédagogique.

L'approche expérimentale

Associée à un questionnement, l'approche expérimentale contribue à la formation de l'esprit et à l'acquisition, évaluée par le professeur, de compétences spécifiques. L'activité expérimentale offre la possibilité à l'élève de répondre à une situation-problème par la mise au point d'un protocole, sa réalisation, la possibilité de confrontation entre théorie et expérience, l'exploitation des résultats. Elle lui permet de confronter ses représentations avec la réalité. Elle développe l'esprit d'initiative, la curiosité et le sens critique. Elle est indissociable d'une pratique pédagogique dans des conditions indispensables à une expérimentation authentique et sûre.

Ainsi, l'élève doit pouvoir élaborer et mettre en œuvre un protocole comportant des expériences afin de vérifier ses hypothèses, faire les schématisations et les observations correspondantes, réaliser et analyser les mesures, en estimer la précision et écrire les résultats de façon adaptée. Connaître les conditions de validité d'un modèle permet à l'élève d'en déterminer les exploitations possibles et de le réinvestir. [...]

Extrait du nouveau programme de sciences physiques et chimiques de la classe de seconde générale et technologique, enseignement d'exploration « sciences et laboratoire » de la classe de seconde [1]

[...] Dans la continuité de l'enseignement des sciences au collège, cet enseignement d'exploration permet aux élèves de découvrir ou de renforcer des capacités et des attitudes mises en œuvre dans une démarche scientifique. Cet enseignement fait appel et renforce différentes compétences au sens du « socle commun de connaissances et de compétences », notamment : la maîtrise de la langue française, les principaux éléments de mathématiques et la culture scientifique et technique, la maîtrise des techniques usuelles de l'information et de la communication, l'autonomie et l'initiative.

Dans le cadre d'une démarche de projet, il permet de découvrir les capacités plus particulièrement mises en œuvre à travers des pratiques expérimentales en laboratoire : formuler ou s'approprier une problématique, proposer une stratégie pour répondre à la problématique, mettre en œuvre des activités expérimentales, analyser les résultats et valider une solution, présenter et partager ses travaux. [...]

Évaluation

L'élève doit prendre conscience de ses aptitudes à résoudre des problèmes en évoluant dans un contexte expérimental grâce à une évaluation, essentiellement formative, qui l'aide à préciser son projet d'orientation. Le professeur lui fournit les éléments nécessaires et l'accompagne dans son auto-évaluation.

[1] Bull. Off. Educ. Natl., spécial, 4, 29 avril 2010.

façon à promouvoir la réussite éducative des élèves en régulant le processus d'enseignement à travers les prises d'indices sur les comportements, les performances des élèves et l'analyse de leurs erreurs. Dans cette approche, l'évaluation sert à mettre en place des remédiations, des régulations, des aides diverses pour que les erreurs deviennent moins fréquentes et que la nature des démarches d'apprentissage soit clairement repérée. Cette évaluation permet aussi à l'élève de mieux s'auto-évaluer grâce à la mise en place de critères et d'indicateurs précis pour repérer ses points forts et ses faiblesses. Elle le guide et l'encourage dans son travail scolaire et personnel. Essayer, échouer, recommencer, analyser ses erreurs est la seule façon d'apprendre durablement ; c'est aussi la démarche du scientifique dans son laboratoire...

• **L'évaluation sommative** est l'évaluation finale. Elle repose sur une appréciation d'ensemble des changements survenus dans une action de formation. Elle permet de dresser un bilan des performances des élèves et de leur situation (examen, concours, interrogations périodiques) au terme d'un cursus d'enseignement ou de formation donné. Elle certifie ainsi que les objectifs assignés sont atteints.

L'erreur est encore trop souvent perçue comme n'ayant qu'un rôle d'évaluation-sanction. Elle est alors ressentie par les élèves comme un échec, une dévalorisation, et cela peut conduire à une forte démotivation. Or une erreur est révélatrice d'une incompréhension, d'un manque de motivation et d'implication, ou d'un mode de raisonnement erroné qu'il convient d'analyser puis de corriger en mettant en place une dynamique de remédiation. En cours d'apprentissage, l'erreur est inévitable et peut même favoriser l'assimilation sur une longue durée de connaissances. En activité expérimentale, le statut de l'erreur ou de l'expérience qui ne marche pas est encore plus enrichissant pour les élèves ; elle peut ainsi devenir un indicateur de compréhension. Au lieu d'évaluer par rapport à une norme, il s'agit plutôt d'analyser la logique de l'erreur et d'en tirer parti pour améliorer les apprentissages.

L'évaluation par compétences

Commençons par indiquer ce que *n'est pas* une compétence :

- une compétence ne se réduit pas à un résultat ou un ensemble de résultats observables, ni à un exercice ou à une tâche d'évaluation ;

- ce n'est pas une capacité abstraite isolée de tout contexte : on ne peut ni exercer ni observer une compétence « à vide » ; elle doit être finalisée et contextualisée, c'est-à-dire qu'elle doit se reporter à des situations précises ;

- la compétence ne se réduit pas à un ensemble de connaissances ou de savoir-faire. La notion de compétence implique l'utilisation de savoirs, de savoir-faire, d'attitudes dans une situation donnée.

Comment définir une compétence ?

La définition retenue ici est celle proposée en 2007 dans le rapport de l'Inspection générale de l'Éducation nationale « *Les livrets de compétences : nouveaux outils pour l'évaluation des acquis* »⁽²⁾ : « Si trouver un sens commun à la notion de compétence semble difficile, quelques traits caractéristiques se dégagent de l'ensemble des propos des chercheurs :

- une compétence repose sur la mobilisation, l'intégration, la mise en réseau d'une diversité de ressources : les ressources internes, propres à l'individu, ses connaissances, capacités, habiletés, mais aussi les ressources externes mobilisables dans l'environnement de l'individu (autres personnes, documents, outils informatiques, etc.) ;
- cette mobilisation des ressources s'effectue dans une situation donnée, dans le but d'agir : la compétence est nécessairement située⁽³⁾ ; pour autant, elle s'exerce dans une diversité de situations, à travers un processus d'adaptation et pas seulement de reproduction de mécanismes. »

On entend par compétence « l'aptitude à mobiliser et à réinvestir des connaissances, des capacités et des attitudes afin d'atteindre un objectif donné dans une situation complexe donnée⁽⁴⁾. »

Ces compétences se construisent tout au long de la scolarité, depuis l'école, le collège et le lycée jusqu'à l'enseignement supérieur.

Comment construire une activité expérimentale qui évalue des compétences ?

Partons d'un exemple, le protocole extrait d'un sujet d'examen (voir encadré 2). Dans la partie « Manipulations », le texte est une

Encadré 2

MANIPULATIONS

• Préparation du 1-iodobutane

Dans un ballon tricol sec de 250 mL équipé d'un réfrigérant surmonté d'une garde à chlorure de calcium, d'une ampoule de coulée et d'un agitateur, placer 21,5 g d'iodure de sodium anhydre.

- Ajouter 120 mL de propanone (acétone) anhydre. Agiter le mélange jusqu'à complète dissolution de l'iodure de sodium.

- Ajouter par l'ampoule de coulée 12,5 g de 1-bromobutane et porter au reflux pendant 75 min.

- Laisser refroidir le ballon à température ambiante.

- Filtrer le mélange réactionnel et placer le filtrat dans un ballon monocol de 200 mL.

- Évaporer le solvant par distillation.

- Placer le résidu de distillation dans une ampoule à décanter.

- Laver le mélange avec 50 mL d'eau. Garder de côté la phase organique.

- Extraire la phase aqueuse avec 20 mL de dichlorométhane.

- Rassembler les phases organiques et les laver avec 25 mL d'eau additionnée d'un cristal de thiosulfate de sodium.

- Laver ensuite la phase organique avec 50 mL d'eau.

- Sécher la phase organique sur sulfate de magnésium puis filtrer.

- Éliminer le solvant à l'évaporateur rotatif (ou par distillation simple).

- Stocker le produit dans un récipient étiqueté.

- Peser la masse de 1-iodobutane formée.

- Mesurer l'indice de réfraction du 1-iodobutane.

- Donner le flacon au professeur examinateur pour l'analyse en chromatographie en phase vapeur.

• Préparation du 2-butyl-3-oxobutanoate d'éthyle

- Peser 3 g de pastilles de soude dans un bécher de 100 mL et les dissoudre dans environ 10 mL d'eau.

- Laisser refroidir la solution, puis la transvaser quantitativement dans une fiole de 25 mL et ajuster son volume au trait de jauge.

- Boucher la fiole et homogénéiser la solution.

- Prélever à la pipette jaugée 10 mL de cette solution et les placer dans un erlenmeyer de 25 mL. Refroidir l'erlenmeyer dans un bain d'eau froide et ajouter 5,6 g d'hydrogénosulfate de tétrabutylammonium ; réchauffer légèrement pour dissoudre, si besoin est.

- Dans un ballon de 100 mL, équipé d'un barreau magnétique et d'une ampoule de coulée isobare, placer 1,95 g de 3-oxobutanoate d'éthyle, 4,14 g d'iodobutane commercial et 10 mL de dichlorométhane.

- Placer le contenu de l'erlenmeyer dans l'ampoule de coulée et l'ajouter goutte à goutte, en 5 minutes, sous vive agitation.

- Lorsque la phase aqueuse est devenue neutre (pH 7-8), arrêter l'agitation.

- Décanter, collecter la phase organique et éliminer le solvant à l'évaporateur rotatif (ou, avec précaution, à l'aide d'un montage de distillation simple).

- Ajouter 20 mL d'éther au résidu et filtrer l'iodure de tétrabutylammonium qui a précipité.

- Rincer le solide avec deux fois 3 mL d'éther.

- Sécher la solution sur sulfate de sodium.

- Éliminer le solvant à l'évaporateur rotatif (ou, avec précaution, à l'aide d'un montage de distillation simple).

- Placer le résidu dans un récipient prévu à cet effet.

- Peser la quantité obtenue de 2-butyl-3-oxobutanoate d'éthyle.

- Donner le produit à l'examineur qui effectuera une analyse par CPG.

• Contrôle de pureté du 2-butyl-3-oxobutanoate d'éthyle par CCM

Réaliser la chromatographie sur couche mince des solutions à 1 % dans la propanone :

- du 3-oxobutanoate d'éthyle commercial,

- du 2-butyl-3-oxobutanoate d'éthyle commercial,

- du 2-butyl-3-oxobutanoate d'éthyle préparé.

L'éluant est un mélange pentane/éther diéthylique (75/25 en volume).

La révélation sera effectuée sous radiation UV.

COMPTE RENDU

• Préparation du 1-iodobutane

Q1. Écrire l'équation de la réaction.

Q2. Expliquer pourquoi les réactifs utilisés pour la synthèse sont anhydres.

Q3. Indiquer la nature du solide obtenu lors de la filtration.

Q4. Préciser l'intérêt du lavage avec le thiosulfate de sodium. Écrire l'équation de la réaction mise en jeu.

Q5. Commenter les résultats de l'analyse CPG à l'aide des documents fournis.

Q6. Calculer le rendement de la réaction en produit brut, puis le rendement corrigé après analyse chromatographique.

Remplir la feuille de résultats

Préparation du 2-butyl-3-oxobutanoate d'éthyle

Q7. Indiquer le rôle de l'hydroxyde de sodium.

Q8. Identifier les réactions secondaires susceptibles de se produire et donner leurs équations.

Q9. Préciser le rôle de l'hydrogénosulfate de tétrabutylammonium.

Q10. Commenter l'analyse CCM.

Q11. Commenter l'analyse CPG à l'aide des documents fournis.

Q12. Calculer le rendement de la réaction en produit brut, puis le rendement corrigé d'après l'analyse CPG.

Remplir la feuille de résultats

succession de gestes techniques à effectuer. L'élève – ici plutôt le candidat – est complètement guidé, aucun choix n'est laissé à l'expérimentateur. N'importe quel manipulateur, s'il est un peu adroit, peut arriver au résultat souhaité sans rien comprendre à ce qu'il fait. Finalement, ce genre d'épreuve telle qu'elle est construite actuellement ne teste que deux capacités : l'habileté manuelle et la capacité à lire un texte et exécuter une tâche.

Dans la partie « Compte rendu », on constate que les questions posées sont généralement trop binaires (dans le sens où la réponse attendue permet une notation plus qu'une réelle évaluation : l'élève sait ou ne sait pas faire). Ce genre de questions ne permet pas de savoir si l'élève a bien compris le sens du travail demandé. Un questionnement plus ouvert permet davantage de vérifier si l'élève a bien saisi l'essentiel de la manipulation effectuée. Même les analyses de spectres (disponibles sur le site RNchimie⁽⁵⁾) sont extrêmement guidées. Il pourrait être envisageable de fournir aux élèves un ensemble de spectres (masse, RMN, IR) de réactifs, d'intermédiaires, de produits, en ne demandant pas une attribution, mais plutôt d'en tirer les informations utiles ou jugées utiles par l'élève.

D'une activité guidée vers une activité permettant une évaluation par compétences...

Il n'est malheureusement pas rare de trouver des sujets d'activité expérimentale foisonnant de questions – évidemment intéressantes – mais qui peuvent, telles qu'elles sont posées, faire percevoir le sujet comme un simple exercice pratique, peu susceptible de motiver les élèves. La majorité des protocoles proposés ne vise pas à développer l'autonomie et noie l'élève sous un flot d'informations : il est alors tellement absorbé à ne pas oublier une étape qu'il en oublie la vision globale de l'activité proposée et ne perçoit pas toujours le sens de chaque geste. L'avantage de la mise en place de tâches complexes (ou problèmes ouverts) est de permettre une évaluation centrée sur la démarche scientifique et donc de travailler sur les compétences, dans le cadre d'une situation complexe de nature expérimentale.

Pour que le problème posé dépasse le niveau du « simple » savoir-faire ou de la simple restitution de connaissances déjà construites, il faut que la solution ne soit pas évidente initialement. Il s'agit donc de mettre au point des situations dites complexes quant au nombre de ressources à mobiliser. Il faut aussi veiller à ce que le nombre et le type de ressources mobilisées varient d'une activité à l'autre. On évalue ainsi la façon dont l'élève s'approprie le problème, son mode de résolution (mise au point d'un protocole, analyse critique des données expérimentales...) et aussi la façon dont il réinvestit ses connaissances pour formaliser son travail.

Retour sur l'exemple

La même activité peut donc être abordée d'une autre façon (voir encadré 3). En ce qui concerne le compte rendu, c'est à l'élève de saisir ce qui est important et nécessaire, intéressant à développer, ou encore ce qui permettrait de compléter l'étude. Bien entendu, il faut accepter que les premiers essais ne soient pas totalement concluants. Une comparaison des comptes rendus d'un élève tout au long de l'année doit pouvoir faire apparaître une évolution : il sera alors possible de juger du moment où des compétences comme « maîtrise de la communication écrite et orale » ou encore « compréhension du protocole » sont acquises.

Suivant le niveau des élèves et les compétences que l'on cherche à mobiliser ou à évaluer, on pourra adapter un protocole en termes de contenus et de guidage des élèves. L'activité expérimentale proposée doit donc être pensée en fonction des compétences que l'on souhaite mobiliser, tester, réinvestir...

Sur quoi fonder sa réflexion pour concevoir une séance évaluée par compétences ?

Objectifs visés

Cela peut se faire au travers de différentes questions :

- Quelles connaissances, capacités et aptitudes vont être mobilisées ? Est-ce une activité : durant laquelle l'élève devra proposer,

Encadré 3

PARTIE EXPÉRIMENTALE

On souhaite réaliser la synthèse du 1-iodobutane à partir de 1-bromobutane et d'iodure de sodium. Dans un réacteur de forme et de contenance adaptées, en utilisant la verrerie disponible dans le laboratoire, réaliser un montage permettant : d'introduire 21,5 g d'iodure de sodium anhydre et 120 mL de propanone (acétone) anhydre, de travailler dans des conditions anhydres, d'introduire un liquide en cours de réaction.

Agiter le mélange jusqu'à complète dissolution de l'iodure de sodium. Ajouter alors 12,5 g de 1-bromobutane et porter au reflux pendant 75 minutes.

Deux sous-propositions sont proposées pour le traitement du brut réactionnel*.

• Sous-proposition 1

Laisser refroidir le ballon à température ambiante. Filtrer le mélange et éliminer le solvant en utilisant la verrerie adaptée. Laver avec 50 mL d'eau puis extraire les eaux de lavage avec 20 mL de dichlorométhane. Enfin, laver la phase organique avec 25 mL d'eau additionnée de thiosulfate de sodium puis une dernière fois avec 50 mL d'eau. Sécher la phase organique, éliminer le solvant et stocker le produit dans un récipient étiqueté. Analyser le produit obtenu. On pourra utiliser plusieurs techniques d'analyse en fonction des disponibilités du laboratoire. Déterminer un rendement.

• Sous-proposition 2

Extraire et purifier le 1-bromobutane. Analyser le produit obtenu. On pourra utiliser plusieurs techniques d'analyse en fonction des disponibilités du laboratoire. Déterminer un rendement.

COMPTE RENDU

En une page maximum, faire apparaître les aspects essentiels du travail effectué : type de réaction, choix des conditions expérimentales, rôle des différentes étapes, réactions mises en jeu ; choix des techniques d'analyse et interprétation des résultats ; nature, quantité, pureté du produit obtenu ; conclusion.

* Remarque : il est aussi possible de faire le choix de raisonner sur les équivalents plutôt que de donner les masses et les volumes.

pourra tester..., pour apprendre une nouvelle technique, pour découvrir un appareil de mesure, pour appliquer une technique ou une méthode déjà rencontrée ?

- Quelles sont les connaissances et capacités réinvesties, quelles sont les nouvelles ?...

Consignes données à l'élève

Celles-ci sont fondamentales pour le conduire à réaliser les tâches que l'on attend de lui, complexes ou simples. Le choix du guidage est très important : cela va de la consigne écrite (quels sont les verbes utilisés pour mettre l'élève en action ?) à la consigne orale (montrer du matériel présent dans une salle et en parler ne va pas produire le même effet que si l'élève doit se diriger sans aucune consigne orale vers ce matériel pour faire un choix). La compétence mise en œuvre ne sera alors pas la même.

La stratégie pédagogique

Dans quelle salle vont travailler les élèves ? De quel matériel disposeront-ils ? Le matériel sera-t-il disposé sur les paillasses ou devront-ils proposer le matériel à utiliser ? De quel temps les élèves disposent-ils ? Quels sont leurs pré-requis et quelles ressources va-t-on mettre à leur disposition ? Quelles vont être les activités attendues : observations, expérimentations, manipulations ? Le travail se fait-il en équipe ? Si oui, suivant quelles modalités : nombre de membres, avec ou sans coordinateur, avec ou sans rapporteur ? Quels outils : photocopié(s) de TP, cours, banque de données, rétroprojecteur, vidéoprojecteur, système d'acquisition de données⁽⁶⁾, tableau numérique interactif ? Peut-on concevoir des activités expérimentales en ateliers tournants ? Que doit restituer l'élève à l'issue de la séance ?

Formalisation des résultats dans le compte rendu

Qu'attend-on des comptes rendus des élèves ? Les réponses aux questions suivantes peuvent être des exemples de critères d'évaluation du compte rendu après structuration et selon la séquence abordée : Quelle(s) étape(s) de la démarche est (sont) à expliciter ? Quelles sont les idées à formuler, à confronter ? Quelles sont les relations à établir ou à utiliser ? Quelles sont les interprétations à proposer ? Quelle est la pertinence des résultats obtenus ? Quelles conclusions peut-on tirer des résultats obtenus ? Quelle(s) ouverture(s) peut-on proposer ?

Indicateurs de réussite

En cours de séance, le professeur peut envisager de mettre en place des étapes que les élèves doivent atteindre afin de pouvoir poursuivre leurs investigations. Celles-ci peuvent être des observations, des réalisations, des calculs, des notes sur le cahier de laboratoire qui seront validées par le professeur lors du passage dans les groupes ou la vérification du travail de recherche.

La grille de compétences : un outil d'aide à l'évaluation et l'auto-évaluation

L'acquisition des compétences se fait par une série d'évaluations au cours de la formation. L'auto-évaluation permet d'identifier les points forts et ceux restant à améliorer. L'élève peut ainsi progresser en comprenant mieux quel est son niveau de maîtrise de chacune des compétences. La construction d'une séquence par le professeur nécessite donc de définir les compétences mises en œuvre précédemment qui sont à réinvestir – celles-ci peuvent alors faire l'objet d'une évaluation, les nouvelles compétences à faire travailler, la manière dont il va les communiquer aux élèves, et la manière dont il va les évaluer.

La grille proposée par le site Eduscol⁽¹⁾ retient six compétences : **s'approprier (App)**, **réaliser (Rea)**, **analyser (Ana)**, **valider (Val)**, **communiquer (Com)**, **être autonome, faire preuve d'initiative (Auto)**.

Elles ne sont généralement pas à évaluer lors d'une même séance ; on pourra choisir de privilégier telle ou telle compétence et de la décliner en « observables » pour aider à l'évaluation ou à l'auto-évaluation (voir quelques pistes de problèmes ouverts dans l'*annexe 1**).

Nous proposons ci-après trois exemples d'activités sous forme de problème ouvert associé à une grille de compétences pour une évaluation formative ou sommative.

Exemple 1 : titrages acido-basiques

L'énoncé de cette activité et les deux grilles d'auto-évaluation distribués aux élèves sont disponibles dans l'*annexe 2**.

Déroulement de la séance : 3 h d'activités expérimentales, la première sur le titrage des ions hydrogencarbonate dans une eau minérale, la seconde sur le titrage d'un mélange par pH-métrie (à certains moments, un point d'étape est réalisé avec les élèves).

Commentaires sur le déroulement de la séance

Un premier « TP-cours » sur les titrages a été réalisé avec 2 h de cours/TD associé. À l'issue de cette séance, un certain nombre de concepts ont été abordés :

- Sur le plan expérimental : manipulation de la burette, pipette, pH-mètre, conductimètre, logiciel de simulation et de traitement des données, précision des mesures, indicateurs colorés, solution tampon.

- Sur le plan des connaissances : caractéristiques de la réaction de titrage, équivalence, méthodes de détection de l'équivalence, équations des courbes de titrage pH-métrique et conductimétriques dans le cas du titrage d'un acide faible par une base forte, acidités simultanées et successives.

Commentaires sur la première partie

• **Principe de la manipulation** : il n'y a pas de difficulté dans cette manipulation concernant le traitement des résultats. Ils doivent réfléchir sur la nature et la concentration du réactif titrant à utiliser, puis faire une simulation afin de voir quelle est la technique expérimentale la plus adaptée. Dans le choix du réactif, l'ion hydrogencarbonate est une espèce amphotère et la réaction a une plus grande constante de réaction dans le cas du titrage avec un acide fort plutôt qu'avec une base forte. La pH-métrie, la conductimétrie et l'utilisation d'un indicateur coloré permettent d'obtenir convenablement le volume à l'équivalence.

• **Réactions des élèves** : ils se lancent rapidement dans les calculs, pensent aussi à poser $V_{\text{eq}} \sim 10-15$ mL. La simulation a été utilisée naturellement ; du coup aucun binôme n'a choisi la base pour le titrage (peut-être aussi un effet de groupe). Étant donné qu'ils connaissaient l'ordre de grandeur de V_{eq} , personne n'a fait de pré-titrage, ils ont automatiquement resserré les valeurs autour de V_{eq} attendu. En ce qui concerne le choix des méthodes, la majeure partie des élèves ont utilisé la pH-métrie, quatre binômes ont choisi l'indicateur coloré (car plus rapide mais un binôme a fait le calcul complet du pH à l'équivalence alors que la simulation suffisait pour le choix de l'indicateur) et aucun la conductimétrie. Beaucoup d'élèves ont écarté la conductimétrie sous prétexte qu'il y avait trop d'ions dans l'eau minérale.

Commentaires sur la seconde partie

La méthode de titrage est imposée ici : il s'agit d'un titrage acido-basique. Il y a trois sauts de pH car la soude est introduite en

excès. Sur ces trois sauts, deux sont de faible amplitude, il faut donc faire un titrage rapide en relevant le pH, tracer la courbe et refaire un titrage plus lentement en resserrant les mesures au voisinage des équivalences.

• **Principe de la manipulation** : la méthode de titrage est imposée ici ; il s'agit d'un titrage acidobasique suivi par pH-métrie. Les élèves doivent prendre quelques initiatives :

- il faut (étant donné que nous n'avons pas d'idée sur les valeurs des volumes aux équivalences, ni sur leur nombre d'ailleurs) penser à faire un pré-titrage rapide ;

- le protocole n'étant pas précisé, il faut faire le choix de la verrerie pour le titrage et les prélèvements.

D'un point de vue du traitement des résultats, il y a une réelle difficulté car il faut tenir compte d'une réaction qui a lieu avant le titrage (ce qui est assez inhabituel) dont on ne connaît pas le réactif limitant (ce qui est encore plus déstabilisant pour l'élève). L'autre inconnue est la troisième base indéterminée, ce qui rajoute une difficulté supplémentaire (possibilité d'une transformation non quantitative selon la nature de la base).

• **Réactions des élèves** : ils ont bien vu la réaction qui a lieu avant le titrage car ils tracent systématiquement un axe de pK_A avant de se lancer dans la résolution du problème. Peu d'élèves ont utilisé dans cette partie le logiciel de simulation mis à leur disposition. Ils ont bien prévu le nombre hypothétique de sauts, par une simple réflexion ; certains ont même vu que si S_3 était une solution de méthanoate de sodium, il pouvait n'y avoir qu'un seul saut (si la soude était en défaut) car la constante de réaction est alors trop faible. Certains n'ont pas réalisé de pré-titrage et n'ont donc vu que deux sauts (voire un). Deux binômes n'arrivaient pas à associer les sauts aux différentes bases données, il a fallu les mettre sur la voie. Pour la recherche du pK_A , certains élèves ont fait le calcul avec la valeur du pH à la troisième équivalence, au lieu d'aller simplement regarder à la demi-équivalence.

Les élèves ont été assez intéressés par cette partie non guidée. À la fin, nous avons écrit les résultats au tableau et réalisé un bilan de cette expérience, notamment en comparant leurs résultats à la valeur trouvée dans les tables. Certains élèves avaient trouvé les valeurs attendues exactement et en étaient fiers !

Exemple 2 : titrages redox

Cette séquence de TP a eu lieu en mai, en classe de PCSI, dans le prolongement du cours sur l'oxydo-réduction. Lors de la séance précédente, le travail portait sur les titrages argentimétriques et s'articulait autour de deux axes :

- Dosage indirect par la méthode de Charpentier-Volhard : application des notions de précipitation et de complexation vues en cours, respect d'un protocole précis fourni dans l'énoncé, compte tenu d'une réflexion préalable sur les conditions expérimentales proposées.

- Dosage direct suivi par une méthode physique : aucun protocole n'est fourni ; les élèves énumèrent les méthodes qu'ils connaissent et proposent conductimétrie et potentiométrie. Selon le temps dont on dispose et le niveau d'autonomie du groupe, on peut alors imposer une seule méthode (plutôt la potentiométrie à ce stade de l'année car la conductimétrie a été revue lors des travaux sur les dosages acido-basiques) ou scinder le groupe en deux.

Cette séance permettait notamment de montrer aux élèves d'une part la nécessité de comprendre et maîtriser l'ensemble des notions théoriques et expérimentales relatives à la réalisation d'un dosage suivant un protocole précis, et d'autre part leur aptitude à réinvestir des notions du cours pour mettre en place un protocole simple de dosage direct.

On pouvait alors poursuivre sur un travail concernant la mise en place et la réalisation d'un dosage redox pour lequel beaucoup plus de paramètres interviennent que dans le cas précédent.

Énoncé

• Matériel disponible par binôme :

Millivoltmètre + ordinateur ; électrode de platine + électrode au calomel saturé ou Pt combinée + d'autres électrodes inutiles ; burette de 25 mL ; agitateur magnétique + barreau ; 2 béchers de 100 mL ; compte-gouttes ; éprouvette graduée de 10 mL ; tubes à essais, pipettes.

• Produits disponibles par binôme :

100 mL de permanganate de potassium (à $\sim 0,01$ mol.L⁻¹) ; 10 mL d'acide sulfurique à 5 mol.L⁻¹ ; 50 mL de solution de sel de Mohr à 0,020 mol.L⁻¹.

Tableau II - Valeurs des potentiels standards des couples.

$pK_S(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 38$, $pK_S(\text{Fe}(\text{OH})_2) = 15$.

Couple	$\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{Fe}^{3+}(\text{aq})/\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	$[\text{Fe}(\text{SO}_4)]^+(\text{aq})/\text{FeSO}_4(\text{aq})$	$\text{MnO}_4^-(\text{aq})/\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$	$\text{MnO}_4^-(\text{aq})/\text{MnO}_2(\text{s})$	$\text{MnO}_2(\text{s})/\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$
E° / V	0	1,23	0,77	0,65	1,51	1,68	1,23

Réflexion préalable

Les solutions aqueuses de permanganate de potassium se conservent mal. On souhaite titrer celle fournie par une solution de sel de Mohr considérée comme solution étalon. Le tableau II regroupe l'ensemble des valeurs des potentiels standards des couples susceptibles d'intervenir dans cette étude, ainsi que deux valeurs de constantes de solubilité.

Proposer un protocole opératoire pour réaliser ce titrage, en considérant qu'il y a formation d'ions manganèse(II) : quelle espèce place-t-on dans la burette ? Doit-on accorder une importance particulière au pH du milieu ? Quelles quantités utilise-t-on ? Quel suivi choisit-on ?

Réalisation expérimentale et interprétation

- Réaliser l'expérience et interpréter les résultats.
- Peut-on utiliser un tel titrage pour déterminer des grandeurs thermodynamiques relatives aux espèces étudiées ?
- Quelles sont les notions importantes à retenir de ce travail ?

Commentaires sur la séance

• La démarche de réflexion préparatoire repose ensuite sur les trois mots-clés qui caractérisent une réaction de titrage : *rapide*, *quantitative*, *unique*. Il s'agit de vérifier si ces trois conditions sont réalisées. L'énoncé oriente clairement vers une réaction entre les ions fer(II) et les ions permanganate, donnant des ions manganèse(II). L'équation de la réaction est donc trouvée.

La réaction est-elle rapide ? Il s'agit de trouver un moyen expérimental de le vérifier : test en tube à essai ; peut-on placer indifféremment dans le tube l'une ou l'autre des deux solutions avant d'ajouter la deuxième ?

La réaction est-elle quantitative ? Les élèves proposent un calcul de constante d'équilibre à partir des données fournies.

La réaction est-elle unique ? Il faut alors orienter la discussion vers :

- La formation des hydroxydes métalliques (on peut s'appuyer sur les connaissances en chimie organique et mettre en relation cette chimie des solutions avec certains traitements en chimie organique : hydrolyse des magnésiens en milieu acide pour éviter les précipitations d'hydroxyde), ce qui conduit au choix du pH du milieu.
- Le choix de l'acide à utiliser : importance de la nature de la base conjuguée ; influence ici des ions sulfate. On revient alors sur le caractère quantitatif de la réaction ; le couple des ions du fer à considérer n'est plus le même.
- Les indications de l'énoncé concernant toutes les espèces du manganèse : le tracé d'une échelle des potentiels standard permet de faire trouver le risque de formation de MnO_2 ; on en déduit que le réactif à titrer sera placé dans la burette.

• La réalisation expérimentale est mise en place après avoir choisi :

- Le mode de suivi : les élèves proposent très naturellement la colorimétrie et la potentiométrie ; il leur reste à choisir les électrodes parmi celles fournies.

- Le volume de la prise d'essai : on se base sur la chute de burette attendue ; doit-on dépasser beaucoup l'équivalence ? Est-ce lié au mode de suivi ? Quelle est l'incidence sur la précision de la mesure ?

• L'exploitation des résultats obtenus est à la fois individuelle et collective :

- Tracé de la courbe à l'aide du logiciel usuellement utilisé, détermination de la concentration recherchée, évaluation des incertitudes de mesures.

- Comparaison de l'ensemble des résultats du groupe : il est intéressant d'avoir fourni à l'un des groupes une solution de concentration très différente ; on chasse l'intrus avant le traitement statistique collectif, mais après proposition d'un deuxième titrage pour valider ce résultat inattendu.

- La courbe permet aussi de déterminer des potentiels standard *a priori* : on annonce alors la nécessité de compléter l'approche thermodynamique de l'oxydoréduction par une approche cinétique,

pour justifier l'écart à la valeur attendue pour le couple du manganèse.

Bilan

Les élèves apprécient ce type de séance au cours de laquelle ils se sentent davantage maîtres des opérations qu'ils réalisent, comprenant tout leur sens. Ils découvrent qu'on peut « faire parler » les valeurs expérimentales tabulées pour mettre au point un protocole et ainsi appliquer et réinvestir les notions introduites dans les cours sur les solutions aqueuses. Dans une telle séance, on insiste à la fois sur la réflexion préalable et sur l'ensemble de l'exploitation des résultats (concentration recherchée et valeurs expérimentales de grandeurs thermodynamiques ainsi mesurées). Le compte rendu est ramassé cinq jours plus tard, de manière à ce que les élèves puissent y consacrer du temps. Ils disposent également de temps pour compléter les grilles d'évaluation.

L'objectif est de pouvoir ensuite leur proposer en deuxième année notamment des protocoles détaillés à analyser avant de manipuler – les TP de chimie ne sont pas de simples recettes... –, et des situations de travail en autonomie : par exemple une bouteille d'eau minérale avec l'étiquette : quelles espèces doser ? Comment ?

Exemple 3 : grille d'auto-évaluation sur des gestes techniques en chimie organique

Contexte : la séance décrite ici vient à la suite de celle portant sur l'extraction liquide/liquide, lors de laquelle, trois produits (acide benzoïque, acétate d'éthyle et β -naphтол) ont été séparés, avec plus ou moins de succès. Seule une CCM avait été réalisée pour estimer la qualité de la séparation : restait à caractériser les produits par des propriétés physiques. Ici, les solides organiques sont caractérisés par leur température de fusion et les liquides par leur indice de réfraction. Une séance a donc été dédiée à ces analyses.

L'objectif de cette séance était de faire rédiger par les élèves des fiches d'utilisation du banc Kofler et du réfractomètre. Chaque groupe a été dissocié en deux sous-groupes passant chacun la moitié de la séance à travailler sur un des appareils. Au bout de la moitié de la séance (2 h), ces activités étaient inversées. Un élève avait été désigné dans chacun des deux premiers groupes pour rédiger une fiche et l'envoyer par courrier électronique au professeur responsable. Les deux fiches ont ensuite été relues et corrigées par l'ensemble de la classe, lors de la séance suivante.

Le banc Kofler : sur la base de propositions du professeur et des élèves, pendant la séance, les élèves en charge du banc Kofler devaient :

- mesurer la température de fusion d'un même produit sur plusieurs bancs Kofler étalonnés par le même étalon, puis sur le même banc cette fois étalonné successivement par différentes substances étalon ;

- réaliser des mesures de températures de fusion de mélanges d'étalons (mélanges de poudre homogénéisés au mortier et pilon).

Le réfractomètre : les élèves du groupe « réfractomètre » étaient chargés, après avoir étalonné l'appareil⁽⁷⁾, de mesurer les indices de réfraction de composés purs et de mélanges aux proportions variables. L'objectif visé est de constater quelle conséquence peut avoir la présence d'une impureté sur la mesure de l'indice de différents mélanges. Les élèves étaient aussi chargés de vérifier la valeur de compensation de température indiquée par le constructeur, une loi empirique donnant la correction de température de l'indice de réfraction ($n^{20} = n^t + (20 - t) \times 4,5 \times 10^{-4}$). Un réfractomètre avait été réglé à 20 °C, un autre refroidi à 13 °C et un troisième laissé en chauffe sous une lampe (35 °C). L'indice de réfraction du même liquide avait été mesuré sur les trois appareils.

L'évaluation : une grille d'auto-évaluation associée à la maîtrise de certains gestes techniques a été complétée par les élèves. Ce tableau, distribué en début de séance à chaque élève, a été

complété dans le cadre d'une auto-évaluation durant la séance (voir *annexe 3**).

Conclusion

Évaluer par compétences suppose de changer d'optique (lister les compétences à mobiliser, réfléchir au type d'évaluation, en individuel ou en groupe) et donc de transformer les textes des activités expérimentales. Il est aussi nécessaire de repenser l'organisation matérielle en fonction du degré d'autonomie que l'on donnera aux élèves et du temps dont on dispose. Les grilles d'évaluation devront rester modestes. En particulier, il ne faut pas chercher à évaluer trop de compétences sur une seule séance. Cela suppose d'avoir en début d'année une vue d'ensemble de la progression et des thèmes traités afin d'évaluer l'ensemble des compétences plusieurs fois dans l'année dans des contextes variés et sur des problèmes différents. Le travail en équipe des enseignants facilite grandement la mise en œuvre de cette pratique.

Pour terminer, nous vous invitons à lire un extrait du rapport de l'Inspection générale « *Les livrets de compétences : nouveaux outils pour l'évaluation des acquis* »⁽²⁾ co-écrit par Florence Robine, inspectrice générale de l'Éducation nationale, en *annexe 4** sur le site.

Notes et bibliographie

* Les annexes sont téléchargeables librement en format pdf sur www.lactualitechimique.org via la page liée à l'article.

- (1) http://media.eduscol.education.fr/file/PC/66/5/Ressources_PC_former_evaluer_compétences_exp_grilles_144665.pdf.
 - (2) Houchoï A., Robine F., *Les livrets de compétences : nouveaux outils pour l'évaluation des acquis*, Rapport n°2007-048, juin 2007, www.education.gouv.fr/cid5579/les-livrets-de-compétences-nouveaux-outils-pour-l-evaluation-des-acquis.html.
 - (3) Situation contextualisée, c'est-à-dire faisant référence à un problème particulier.
 - (4) Situation dans laquelle il s'agit pour l'élève de choisir et de combiner plusieurs tâches élémentaires afin de résoudre un problème.
 - (5) www.educnet.education.fr/rnchimie
 - (6) Rappelons que les acquisitions faites par ordinateur (ou à l'aide d'automates comme les titrateurs) permettent d'automatiser les tâches ingrates et répétitives, les manipulations de phénomènes se produisant très rapidement ou très lentement. L'utilisation d'acquisition de données doit se faire de manière raisonnée.
- Bataille X., Beauvineau E., Cheymol N., Mas V., Expérimenter en chimie post-bac : de l'enquête à la réalisation, Ellipses, 2010.
 - 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 et *Le Bup*, 2009, 918, p. 973.
 - Bataille X., Beauvineau E., Cheymol N., Mas V., Vigneron M., La démarche d'investigation pour motiver les élèves : exemple d'un TP sur la spectroscopie infrarouge, *L'Act. Chim.*, 2009, 334, p. 41 et *Le Bup*, 2009, 919, p. 1127.
 - Bataille X., Beauvineau E., Cheymol N., Mas V., Vigneron M., Investigation et analyse chimique, un TP-défi d'analyse qualitative et quantitative... sans aucune solution préparée !, *L'Act. Chim.*, 2010, 337, p. 44.
 - Ruffenach M., Courtillot D., Enseigner les sciences physiques, l'enseignement par compétences, Bordas, 2009.
 - Hiribarren A., Guédé V. (coord.), Travailler par compétences, *Les cahiers pédagogiques*, 2009, 476.
 - Robine F. (coord.), Un renouveau de l'enseignement des sciences, *Revue internationale d'éducation de Sèvres*, 2009, 51 (pour plus de détails, voir www.ciep.fr).
 - Talbot L., *L'évaluation formative, comment évaluer pour remédier aux difficultés d'apprentissage*, Armand Colin, Sciences humaines et sociales, 2009.

- Scallon G., L'évaluation des apprentissages dans une approche par compétences, De Boeck, Collection Pédagogies en développement, 2007.



X. Bataille



E. Beauvineau



N. Cheymol



J. Calafell



A. Szymczak



M. Vigneron

Xavier Bataille et Erwan Beauvineau sont professeurs agrégés en BTS chimiste et Nicolas Cheymol (*auteur correspondant*) est professeur en classe préparatoire aux grandes écoles, au lycée Pierre-Gilles de Gennes, École Nationale de Chimie, Physique et Biologie, Paris*.

Julien Calafell est professeur en classe préparatoire aux grandes écoles, au lycée Bellevue à Toulouse.

Anne Szymczak est professeur en classe préparatoire aux grandes écoles, au lycée Wallon à Valenciennes.

Michel Vigneron est inspecteur d'académie-inspecteur régional (IA-IPR) dans l'académie de Versailles.

* ENCPB, 11 rue Pirandello, F-75013 Paris.
Courriel : nicolas.cheymol@ac-versailles.fr

PREPARING FOR PHASE I?

- Full CMC support
- Preformulation
- Scale-up chemistry
- GMP synthesis
- 50+ chemists
- Crédit d'Impôt sur la Recherche

C-MLABS.COM
+31 495 549 072 - Europe

CAMBRIDGE MAJOR
LABORATORIES EUROPE

CHEMISTRY THAT WORKS®

Du rôle de l'air dans les combustions

Jean Rey, obscur médecin du XVII^e siècle, précurseur du célèbre Lavoisier ?

Bernard Tyburce

Résumé Au siècle des Lumières, Lavoisier amorce sa révolution chimique en dégagant le rôle de l'air lors des combustions qui deviennent oxydations. On s'aperçoit alors que 150 ans plus tôt, un modeste médecin périgourdin, Jean Rey, a déjà attribué à l'air l'augmentation mystérieuse de poids accompagnant la calcination des métaux. Cet article développe les circonstances historiques de ces découvertes, en montrant que les deux savants, dont les formations et l'environnement scientifique ont été singuliers, se sont appuyés sur les paradigmes et les concepts épistémologiques dominants, chimie des principes comme chimie mécaniste. Les statuts du feu et de l'air à ces époques, ainsi que leurs relations étroites avec la pesanteur, sont discutés. Avec Lavoisier, la combustion se dégage de la mécanique pour rallier définitivement le champ de la chimie.

Mots-clés Combustion, air, feu, pesanteur, Jean Rey, Antoine Laurent de Lavoisier, histoire.

Abstract **The role of the air in combustions: was Jean Rey, an obscure physician of the 17th century, the famous Lavoisier's precursor?**

During the Age of Enlightenment, Lavoisier started his chemical revolution by highlighting the role of air during the combustions which became oxidations. We notice then that 150 years earlier, Jean Rey, a modest French physician native of the Périgord, attributed to air the mysterious increase of weight coming with metal's calcination. This article develops the historical circumstances of these discoveries by showing that both scientists, whose education and scientific environment were singular, relied on the paradigms and on the dominant epistemological concepts, chemistry of principles as well as mechanist chemistry. The status of fire and of air in these periods, as well as their close relations with the gravity, are debated. According to Lavoisier, combustion emerges from mechanics to join definitively the field of chemistry.

Keywords Combustion, air, fire, gravity, Jean Rey, Antoine Laurent de Lavoisier, history.

À Paris, en ce 1^{er} novembre 1772, Antoine-Laurent de Lavoisier remet au secrétaire de l'Académie des sciences un pli cacheté pour signer une découverte qui, pour beaucoup d'historiens, marque la naissance de la révolution chimique : « *cette découverte me paraissant une des plus intéressantes de celles qui aient été faites depuis Stahl, j'ai cru devoir m'en assurer la propriété, en faisant le présent dépôt à l'Académie, pour demeurer secret jusqu'au moment où je publierai mes expériences* » [1]. Inspiré par la nouvelle chimie pneumatique anglaise, Lavoisier renverse alors, par des expériences décisives sur le soufre et le phosphore, la théorie du départ de phlogistique lors de la combustion, théorie qui a dominé les trois premiers quarts du XVIII^e siècle, en la remplaçant par celle d'un ajout d'air au métal calciné : « *Il y a environ huit jours que j'ai découvert que le soufre en brûlant, loin de perdre son poids, en acquerrait au contraire ; c'est-à-dire que d'une livre de soufre on pouvait retirer beaucoup plus d'une livre d'acide vitriolique, abstraction faite de l'humidité de l'air ; il en est de même du phosphore ; cette augmentation de poids vient d'une quantité prodigieuse d'air qui se fixe pendant la combustion et qui se combine avec les vapeurs* » [1] (encadré 1, p. 22).

L'affirmation de l'Allemand Stahl selon laquelle les métaux perdent en se calcinant un principe de feu, le phlogistique, se heurtait en effet à un fait expérimental majeur : la masse de chaux obtenue, après sa perte, est supérieure à celle du métal initial. Lavoisier, en démontrant par la balance la fixation d'air lors de la combustion, puis la

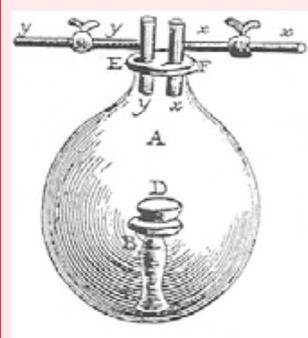
fixation d'oxygène après ses expériences de décomposition de l'air menées vers 1780, résout l'anomalie pondérale qui taraudait les chimistes depuis longtemps ; son écrit cacheté, ouvert lors de la séance académique du 5 mai 1774, atteste de l'importance révolutionnaire de cette expérience qu'il nomme cruciale. L'apothicaire militaire Pierre Bayen, qui œuvre à la même époque sur la calcination des précipités du mercure [2] en approchant de près la découverte de l'oxygène, exhibe en 1775 les travaux d'un médecin périgourdin du XVII^e siècle, Jean Rey.

Rey avait publié en 1630 ses *Essays sur la recherche de la cause pour laquelle l'étain et le plomb augmentent de poids quand on les calcine* [3], où il répondait à la requête du Sieur Brun, apothicaire à Bergerac, témoin d'une merveille : « *Monsieur, Voulant ces iours paffez calciner de l'eftain, j'en pefay deux livres fix onces du plus fin d'Angleterre, le mis dans un vafe de fer adapté à un fourneau ouvert, & à grand feu l'agitant continuellement fans y adioufter chofe aucune, ie le convertis dans fix heures en une chaux tres-blanche. le la pefay pour fçavoir le dechet, & en y trouvoy deux livres treize onces. Ce qui me donna un eftonnement incroyable, ne pouvant m'imaginer d'où eftoient venües les fept onces de plus* » [4]. C'est dans l'*Essay XVI* de son livre oublié que Jean Rey répond : « *A cette demande doncques, appuyé fur les fondemens ia pofez, ie refponds & fouftiens glorieufement, Que ce furcroit de poids vient de l'air, qui dans le vafe a efty efpéffi, appeffanti, & rendu aucunement adheffif, par la vehemente & longuement continuée chaleur du fourneau* » [3].

Encadré 1

Au laboratoire, Lavoisier brûle du phosphore

Dans le chapitre V de son *Traité élémentaire*, Lavoisier rend compte d'une expérience de combustion du phosphore, dont huit grains (coupelle D), enfermés dans un grand ballon de verre (A), sont enflammés à l'aide d'une grosse lentille : « *La combustion s'est faite avec une grande rapidité, avec une flamme brillante et un dégagement considérable de chaleur et de lumière. En même temps, tout l'intérieur de la cloche s'est tapissé de flocons blancs, légers qui n'étaient autre chose que de l'acide phosphorique Concret.* » Les vapeurs condensées en acide phosphorique sont pesées et trou-



Dessin de Mme de Lavoisier (planche du *Traité élémentaire*).

vées plus lourdes que le phosphore de départ, tandis que l'air de la cloche a diminué d'une quantité équivalente.

Des calcinations avec du soufre puis du plomb conduisent à des constatations identiques : c'était bien de l'air qui, en se fixant sur le métal, provoque l'accroissement de poids observé. Conscient du caractère révolutionnaire de ces découvertes, Lavoisier consigne ses travaux dans une lettre cachetée qu'il dépose à l'Académie des sciences en novembre 1772.

On le voit, c'est Rey qui le premier attribue à l'air l'augmentation de poids accompagnant la calcination des métaux, ce qui provoquera de vives polémiques du vivant de Lavoisier [5]. Guyton de Morveau reconnaît ainsi l'idée de Jean Rey mais l'oppose à la théorie de Lavoisier, remarquant « *combien il serait malheureux pour les sciences que ceux qui savent interroger la nature, perdissent leur temps à fouiller les vieux livres oubliés* » [6]. Lavoisier lui-même livre un hommage appuyé à Rey : « *Cependant Jean Rey, dans un ouvrage publié en 1630 sur la recherche de la cause par laquelle le plomb et l'étain augmentent de poids quand on les oxyde, développa des vues si profondes, si analogues à tout ce que l'expérience a confirmé depuis, si conformes à la doctrine de la saturation et des affinités, que je n'ai pu me défendre de soupçonner longtemps que les essais de Jean Rey avaient été composés à une date très-postérieure à celle que porte le frontispice de l'ouvrage* » [7].

Ainsi donc, 150 ans avant l'illustre Lavoisier, un obscur médecin provincial, génial précurseur vite oublié, a découvert le rôle de l'air lors des transformations au feu de la matière qu'on entend aujourd'hui sous le nom d'oxydation. L'histoire est belle et la légende, tissée et véhiculée par de nombreux auteurs, mérite que l'on restitue la vie et l'œuvre de Jean Rey dans l'environnement de la nouvelle science classique du XVII^e siècle.

Jean Rey, ordinaire médecin de campagne ?

Sa vie

Les sources bibliographiques relatives à Rey, assez limitées, datent de la fin du XIX^e siècle : quelques généralités dans les ouvrages bibliographiques de Hoefler [8] et de Michaud [9] ; quelques éléments plus locaux regroupés par

la Société historique et archéologique du Périgord [10-12] ; deux thèses soutenues à Bordeaux, en 1923 [13] puis 1996 [14] ; un (bon) roman [15] reposant sur des archives plus récemment dépouillées [16].

Jean Rey est né vers 1582-1584 au Bugue, un village périgourdin près de Bergerac, d'une famille protestante de marchands aisés. Orphelin vers huit ou dix ans, son frère aîné Jean devient son tuteur et l'envoie au collège de Montauban puis à l'Université de Montpellier : il y obtient un doctorat de médecine le 1^{er} août 1609, puis revient vivre chez son frère propriétaire d'une forge de fer. Dès le XVI^e siècle, de nombreuses forges se développent en Périgord.

Sans être richissime comme Lavoisier, il mène une vie aisée, l'exploitation d'une forge étant alors, nous indique Furetière, « *source de grand revenu* ». On sait aussi, par un procès verbal toulousain de 1611 [8], que Rey collecte des taxes dans le cadre de la future Ferme générale – comme le fera Lavoisier, ce qui pèsera lourd dans sa destinée. On retrouve aussi Rey à Toulouse au chevet d'un grand personnage [17], ce qui suggère une solide réputation de médecin.

Comme Lavoisier, Rey mène une vie pressée par le tumulte d'une histoire locale agitée : guerres de religion, assassinat d'Henri IV en 1610, guerre des protestants de Bergerac en 1621 avant que Louis XIII n'y entre, prise de La Rochelle en 1628, épidémies de peste et révoltes des Croquants vers 1630, l'année de parution des *Essays* ; publiée à Bazas et non à Bordeaux à cause de la peste, cette édition, reproduite par Mac Kie [3], comporte de nombreuses imperfections.

Sa formation

L'environnement scientifique de l'Université de Montpellier où Jean Rey obtient en 1609 son bonnet de médecin est exceptionnel : rejet de la médecine galénique au profit de l'iatrochimie paracelsienne, liberté de pensée, formation de jeunes savants – Théophraste Renaudot, le journaliste inventeur de *La Gazette*, le premier journal de France ; Pierre Jean Fabre l'alchimiste, futur médecin du roi, qui vont marquer leur temps.

En fréquentant les forges familiales, où les hauts fourneaux très ventilés venaient de remplacer les anciens fours à la Catalane [18], Rey a pu préparer ses médications et mener ses expérimentations sur les calcinations. Décrivant « *la chaleur vehemente que la gueule d'un fourneau rougi d'un brasier ardent regorge par un long espace* » (*Essay XI*), il évoque ses expérimentations à la forge (voir encadré 2) pour disqualifier les causes avancées par certains auteurs pour justifier l'alourdissement au feu des métaux ; perte d'air du métal chauffé, fixation de suie, rôle du vase ou fixation des vapeurs du charbon : « *Ce que ie confirme par l'efpreuve que j'ay fait aux forges de Jean rey fleur de la Perrotaffe mon ayné* » (*Essay XXII*).

Son environnement culturel

Dans la préface de ses *Essays*, Rey indique être entré en méditation, suite à la lettre du Sieur Brun l'interrogeant sur la calcination de l'étain, car celui-ci est personnage intègre possédant « *la rare experience en son art* ». Apothicaire à Bergerac la protestante, Brun est un intellectuel qui entretient de larges relations épistolaires avec des chimistes en France, en Hollande et en Angleterre. C'est aussi, nous le verrons, un remarquable expérimentateur. Une ode en vers d'un certain

Théodore Deschamps, médecin à Bergerac, ouvre également les *Essays*. Deschamps conteste l'hypothèse de son ami Jean Rey en avançant des arguments chimiques paracelsiens (« étroite sympathie » entre un sel volatil du charbon et un sel fixe de la chaux) assez obscurs (*Essays XII et XIII*) ; il faut préciser que Deschamps est avant tout un fin mathématicien formé à la prestigieuse Université de Leyde où enseignent les meilleurs savants de l'Europe du Nord. Au XVII^e siècle, l'Europe des savants se répand par les salons, les académies et les journaux, ainsi qu'à travers un réseau dense de correspondances ; du fond de sa minuscule cellule du couvent des Minimes, place Royale à Paris, le Père Mersenne tisse des liens épistolaires avec toute la République des Lettres européenne, de Descartes au Nord à Torricelli au Sud. Mersenne est aussi en relation avec des correspondants régionaux, parmi lesquels Pierre Trichet, avocat à Bordeaux et bibliophile averti, qui lui envoie les *Essays* ; s'ensuit une courte correspondance, trois belles et longues lettres de 1631 à l'année suivante, entre Jean Rey et Marin Mersenne [19]. Mersenne correspond aussi avec Brun (trois lettres) et Deschamps (une quarantaine de lettres) durant les années 1640-1644. Avec Deschamps, partisan de l'héliocentrisme copernicien, de l'atomisme de Gassendi et des mondes pluriels et infinis de Bruno, les discussions portent sur les mathématiques, c'est-à-dire essentiellement la géométrie, l'optique et la musique. On le voit, un médecin de ce temps ne s'occupe pas seulement de médecine...

Comme Lavoisier, Rey suit un itinéraire singulier : originalités de sa formation chimique et médicale montpelliéraine et de son savoir-faire technique des maîtres de forge périgourains, richesse d'un milieu intellectuel bergeracois protestant, très ouvert et savant. On est loin de l'image convenue de

l'obscur médecin provincial recevant d'un coup une sublime inspiration avant de sombrer dans les oubliettes de l'histoire.

Quant aux *Essays*, ce « vieux livre oublié » dès le siècle suivant, il se trouve, un an à peine après sa parution en 1630, entre les mains du secrétaire de l'Europe savante, Mersenne, qui assure la liaison entre tous les grands savants de cette époque : « Or je n'ai point d'autre dessein que d'estre cause que vostre livre soit mieux reçu, et que la verité ne soit pas rejetée, si vous l'avez rencontrée » lui écrit-il le 1^{er} septembre 1631 [19].

Son œuvre

On a voulu faire de Jean Rey un aristotélien attardé à la cosmologie archaïque. Il est vrai que dans sa lettre à Mersenne du 1^{er} janvier 1632 [20], il rejette l'autorité de Copernic ce qui, à l'époque de Tycho Brahe, est assez commun ; il faut se souvenir que Galilée lui-même ne se convertit au copernisme que vers 1610, et qu'il rejeta toujours les orbites elliptiques de Kepler. Par ailleurs, Descartes n'a pas encore découvert le principe d'inertie qui autorisera la Terre à tourner sur elle-même comme l'exige l'héliocentrisme.

Dans l'*Essay XII*, Rey exprime ainsi sa position face aux anciens philosophes : « Si la verité est chés eux, ie l'y reçois : finon, ie la cherche ailleurs » ; les savants de ce siècle reconnaissent enfin, après avoir été longtemps éblouis par le savoir grec et grâce aux humanistes de la Renaissance, les limites du savoir des Anciens.

Dès l'*Essay I*, Rey décrit un cosmos aristotélien composé des éléments eau, air et feu entourant successivement la Terre centre du monde. Il rejette cependant, simultanément et indépendamment de Galilée, la légèreté au bénéfice d'une seule qualité pesante : « il n'eft pas befoin de legereté, la pefanteur y eftant fuffisante » (*Essay II*). Puisque tout est lourd, il n'y a plus de mouvements naturels vers le haut (air et feu) ; ce sont les objets pesants qui chassent ceux qui montent pour occuper leur place : la théorie aristotélienne des lieux naturels est donc disqualifiée. Pour appuyer sa démonstration, Rey mène dans l'*Essay IV* une curieuse expérience de pensée, imaginant un immense canal traversant la Terre. Comme la raison mathématique, cet usage de l'imagination pour interroger le grand livre de la nature est caractéristique de la nouvelle science classique.

Jean Rey n'hésite pas à inventer un alambic géant, sous la forme d'un « canal de fuffisante longueur & gros come une plume à efcire » (*Essay XIII*), à peser dans le feu (*Essay X*), à dresser un laboratoire dans la région céleste du feu (*Essay XIII*). Plus de vingt ans avant les savants florentins, il invente le premier thermomètre à liquide qu'il décrit à Mersenne [19] ; il « excogite » aussi avec son arquebuse une « gentille et profitable invention ».

L'installation de la nouvelle science a largement reposé sur la mise à bas de la physique d'Aristote, adossée à sa cosmologie. Rey refuse les explications téléologiques des phénomènes physiques (les fameuses causes finales) pour justifier l'*horror vacui* : « Ceux qui diront que cela fe fait pour efcuire le vuide, ne diront pas beaucoup : ils indiqueront la caufe finale, & il s'agit de l'efficiente » (*Essay IV*). Pour lui, la cause efficiente, c'est la pesanteur. Comme Descartes, Rey rejette hardiment le vide en affirmant que « dans les barres de la nature, le vuide, qui n'eft rien, ne sçauroit trouver lieu » (*Essay IV*), ce qui évoque aussitôt la matière étendue. En géométrisant la chute des graves, il refuse la théorie aristotélienne de l'air moteur du mouvement pour se rallier

Encadré 2

À la forge, Jean Rey calcine du plomb

Dans son *Essay XVIII*, Jean Rey décrit le comportement du plomb plongé dans le feu de sa forge, en affirmant que c'est la fixation d'air épaissi par la chaleur du feu qui en augmente le poids : « Pour le plomb, il fe fond au feu, comme on fçait ; & eftant fondu, joint de toutes parts le vafe, ne laiffant pas un brin d'air dedans foy [...]. Ce plomb mis en arriere, fa chaleur fe pert peu à peu : tandis il fe reprend & fe caillit, s'avallant de dans foy, & decheant de volume, ainfi qu'appert par la foffete qui fe voit au deffus quand il eft refroidi : fi qu'on ne peut s'imaginer quelque air enclos dans cette lourde maffe. Refondez-là & la calcinez, vous y trouverez plus de pefanteur, non pour la confomption des parties aérées, veu qu'il n'y en avoit point ; mais à raison de l'air epeffi qui s'y eft joint. »



Une forge au XVIII^e siècle (planche de l'*Encyclopédie de Diderot et d'Alembert*).

à une cinématique tourbillonnaire toute cartésienne : cieux liquides et analogie avec l'eau et la trajectoire d'un bateau, chocs et agitations mécaniques (*Essay V*).

Bien qu'il adhère à l'ancienne doctrine des quatre éléments – terre, eau, air et feu –, qui ne disparaîtra qu'au XVIII^e siècle avec Lavoisier, Rey adopte une philosophie corpusculaire originale, avec des atomes élastiques pouvant se resserrer jusqu'à certaines bornes prescrites par la nature, dont la limite est imposée par la pesanteur : « *soit prinfe une portion de terre, qui aye en foy la moindre pefanteur qu'il puiffe efre* » (*Essay VI*). Comme l'atome fantôme galiléen, cet atomisme se démarque de l'atomisme courant, solidaire et indivisible, popularisé par Gassendi.

Au premier mitan du XVII^e siècle, la question du poids de l'air et de l'existence du vide occupe toutes les grandes figures. Presque deux décennies avant Pascal, Rey dans son *Essay XIII* associe le poids de l'air avec la hauteur y affirme que « *l'air eft plus fubtil au fommet d'une montaigne, que non pas au pied, dans la plaine.* » Comme Pascal, il pratique l'analogie, commune à l'époque, de l'air avec l'eau, ce qui constitue un obstacle épistémologique ; l'élasticité de l'air représentée par une relation simple entre pression et volume ne sera établie par l'Anglais Boyle puis le Français Mariotte qu'en 1662, puis 1676. La notion de pression, clairement énoncée par Rey, reste ainsi réduite, pour lui comme pour Pascal, au seul poids de l'air, ce qui va conduire à certaines affirmations téméraires... Pour illustrer le fait que la chaleur en enlevant les parties légères de l'air en appesantit le reste, Rey se tourne vers « *cette campagne fur laquelle tout ce iour le Soleil a dardé fes rayons* » (*Essay XIII*). Dans un style poétique d'une rare élégance (on pense à Michel Montaigne), il engage nos sens, le toucher puis la vue, pour nous faire découvrir, « *lorsqu'à ce matin le Soleil commençoit a rayer fur cet horizon* », un air « *trémoussant* ». L'air deviendrait donc plus dense avec la chaleur...

Nous dégageons plus loin les relations entre feu et gravité qui circulaient à cette époque. Dans sa première lettre à Rey [19], Mersenne argumente contre le fait « *que ce qui eft plus chaud soit plus espais* », et donc lourd, en exhibant une lunette de longue vue ; mais Jean Rey, comme beaucoup en ce temps là, se défie de cet instrument.

L'air et le feu en balance

Alors qu'au XVII^e siècle se développe, sous l'inspiration de Galilée, de Descartes puis de Newton, une physique mécaniste et mathématique, la chimie héritée de Paracelse demeure à la fois expérimentale et basée sur des principes de qualité. L'historienne Hélène Metzger, ayant étudié dans un ouvrage magistral les théories chimiques dominantes en ce temps, en souligne l'hétérogénéité des origines et des buts [21]. On peut cependant dégager deux grands courants : une philosophie chimique et une doctrine mécaniste. À partir des quatre éléments aristotéliens – la terre, l'eau, l'air et le feu –, trois principes paracelsiens – le mercure, le soufre et le sel – animent l'iatrochimie. À côté de cette philosophie chimique se développe, dans le sillage de la pensée cartésienne, une philosophie mécaniste et corpusculaire illustrée par le *Cours de Chymie* de l'apothicaire Nicolas Lemery [22]. Avec les trois principes paracelsiens, la matière acquiert des qualités : le mercure rend les corps volatils, le soufre les rend combustibles et le sel pénétrants ; avec la philosophie mécaniste, la matière est vue comme un assemblage de corpuscules ou d'atomes, dont les seuls figures, formes, dimensions et mouvements en fixent les propriétés.

Au XVIII^e siècle se côtoieront également une chimie des principes avec le phlogistique de Stahl (principe de feu responsable de la combustibilité des corps) et une chimie mécaniste basée sur l'attraction newtonienne.

La philosophie des métaux

Au XVII^e siècle, la chimie menée par les apothicaires, les médecins et les métallurgistes, n'est guère dégagée de l'alchimie, comme l'illustre le cas de Jean-Pierre Fabre [23], condisciple de Jean Rey à Montpellier. Le rôle de la philosophie des métaux porté par l'alchimie est à considérer. Comme les végétaux, les métaux croissent au sein de la Terre vivante sous l'effet d'effluves astrales ; par une longue maturation, les métaux imparfaits (fer, cuivre, plomb, étain, vif-argent) se métamorphosent ainsi en métaux parfaits (argent et or). L'alchimiste a l'espoir de reproduire en l'accélérant ce processus naturel en usant d'un catalyseur (terme inventé par Berzelius au XIX^e siècle) particulier : la Pierre philosophale. Puisqu'un métal est vivant, sa mort par le feu ne peut qu'augmenter son poids puisque l'âme allège les corps : cette affirmation de Jérôme Cardan, un philosophe du XVI^e siècle, est citée puis réfutée par Rey en son *Essay XVII*.

Dans une lettre du 20 mars 1640 [24], Mersenne révèle que « *le livre de l'étain calciné* » (*Les Essays*) l'a trompé, les poids d'étain et de plomb ne variant pas plus que le corps vif ou mort d'un animal. Ce dernier point a constitué l'une des multiples querelles épistolaires entre Marin Mersenne et Jean Rey, chacun expérimentant sur une poule et un chien étouffés. Pour sa part, Rey rejette la vision animiste des alchimistes pour qui les métaux vivants meurent et s'alourdissent par calcination, comme un animal qui meurt pèse plus par perte de son âme, et comme plus tard le départ de phlogistique augmentera le poids du métal.

La nature de l'air

Dans le cadre de la philosophie corpusculaire, l'air est imaginé constitué de particules plus ou moins grossières dont certaines très fines forment une substance impondérable pénétrant tous les corps : la matière subtile de Descartes, l'éther de Newton, le feu de Boerhaave, le phlogistique de Stahl supportent alors, comme la quintessence en son temps, de nombreux phénomènes de la nature.

Comme une éponge, l'air en mouvements incessants se gorge d'un chaos de corps étrangers : feu, eau, sels, huiles, acides et alcalis, particules et semences des trois ordres, animales, végétales et terrestres... Ces impuretés sont susceptibles de s'amalgamer mécaniquement avec d'autres corps solides, en agrégés hétérogènes. Jusqu'à Lavoisier, l'élément aérien est tout à fait hors du champ de la chimie, ne servant que de réceptacle des substances sans pouvoir se combiner avec elles. L'air ne constitue ainsi qu'un instrument de nature physique présent sous forme fixe dans tous les corps. Grâce à sa prodigieuse élasticité, cet air fixe peut, sous l'action du feu, s'exalter en vapeurs qui ne sont, jusqu'à l'invention au XVIII^e siècle de la chimie pneumatique par les savants anglais, que de l'air ordinaire ayant retrouvé sa fluidité. L'élément air ne sera décomposé par Lavoisier en « *deux fluides élastiques de nature différente et pour ainsi dire opposée* », l'oxygène et l'azote, que vers 1780.

À l'époque de Jean Rey, tous les savants s'intéressent au poids de l'air. Sa densité par rapport à l'eau (référence 1) fait l'objet de polémiques, de 460 pour Galilée à 15 pour

Mersenne, en passant par 255 pour Rey (contre 10 pour Aristote). Jean Rey consacre les quinze premiers chapitres de ses *Essays* (sur les vingt-huit) à la démonstration mécanique de la pesanteur de l'air, cette dernière étant au cœur de son interprétation de la combustion. Avant Newton, la pesanteur est avant tout une qualité propre des corps ; Rey affirme ainsi que « *la pesanteur est tellement jointe à la première matière des éléments, qu'elle n'en peut être déprimée* » (*Essay VI*). Puisqu'on ne peut peser l'air dans l'air, Rey avoue dans l'*Essay VIII* sa méfiance pour la balance trompeuse et locale, préférant peser par la raison plus juste et universelle. Cette posture archimédienne se retrouve chez Galilée qui différencie gravité spécifique et absolue, et chez Descartes qui distingue la pesanteur absolue de la relative.

L'anomalie pondérale

Ses adversaires « *effans comme apprivoisés [...] par l'évidente vérité des effets précédents* » (*Essay XVI*), Jean Rey peut révéler l'origine de l'anomalie pondérale observée par le Sieur Brun lors de la combustion, durant six heures, de l'étain : c'est l'air épaissi par la chaleur qui s'y fixe. Distinguons les talents expérimentaux de l'apothicaire Brun, dont les mesures approchent les valeurs théoriques : gain de 18 % en place de 27 % [25]. L'apothicaire Lemery mènera, un demi-siècle plus tard et durant trente six heures, les mêmes expérimentations avec beaucoup moins de maîtrise (gain de 6,2 %) : « *Il femble que l'étain devoit diminuer de poids dans cette calcination, puifque le feu diffipe une partie de son foufre ; néanmoins il augmente : car si vous avez employé trente-deux onces de ce métal, vous en retirerez trente-quatre : il faut qu'il foit entré dans ses pores un plus grand poids de corpuscules de feu, qu'il n'est forti de foufre ou d'autres matières volatiles* » [26]. Rappelons que Mersenne, d'abord conquis par l'interprétation de Rey, délaisse son hypothèse car ses propres expérimentations, sur l'étain comme sur le plomb, ne distinguent aucune variation pondérale [24]. Lavoisier, pour contrer l'hypothèse du physicien anglais Robert Boyle affirmant que c'est la matière du feu qui, après avoir pénétré le verre, se combine avec la chaux, chauffe pendant une heure et dix minutes une cornue de huit onces d'étain. La réaction est limitée en air, ce qui exclut tout bilan matière ; l'air fixé est cependant pesé avec une très grande précision (voisine de 0,1 grain, c'est-à-dire 0,1 x 0,053 grammes), valeur en accord avec le gain de la chaux [27]. Rey a aussi œuvré sur le plomb (*Essays XVIII et XXVIII*) (*encadré 2*, p. 23) ; il remarque que les gains de poids annoncés par divers auteurs varient de huit à dix livres pour sept (de 14 à 43 %), ce qui pour lui provient de la variété de plomb utilisé, issu de minières ou déjà fondu. Nicolas Lemery livre ses résultats dans le chapitre V de son *Cours de Chymie* : vingt livres calcinées – il décrit et nomme le minium (Pb₃O₄) – conduisent à une prise de cinq livres, soit un gain de 25 % au lieu de 31 % théorique.

Au début du XVIII^e siècle apparaît en Allemagne une nouvelle théorie, la théorie de Stahl, qui se répand en Angleterre puis, vers le milieu du siècle seulement, en France. Bien que d'essence vitaliste et s'inspirant de l'ancien principe paracelsien du soufre, cette « *sublime théorie* » selon Macquer, est acceptée par les mécanistes newtoniens ; l'air y joue en effet un rôle mécanique d'agitation des particules. Médecin du roi de Prusse et chimiste accompli, l'Allemand Georg Ernst Stahl imagine un principe de feu, le phlogistique : celui-ci est un élément impondérable renfermé par tous les corps combustibles

dont il détermine l'odeur et la couleur. Lorsque le phlogistique s'échappe d'un mixte solide, déterminant par là chaleur et flamme, il est entraîné par l'air et se retrouve ainsi, puisqu'il est indestructible, présent dans l'atmosphère. La théorie de Stahl est adoptée (et accommodée...) avec enthousiasme par tous les grands penseurs de l'époque : elle est encensée dans l'*Encyclopédie de Diderot et d'Alembert*, dans le *Dictionnaire de Chymie* de Macquer, dans la *Critique de la raison pure* de Kant, et l'apothicaire et démonstrateur au Jardin du Roi François Rouelle l'enseigne lors de ses célèbres et populaires cours où se presse le Tout-Paris, Diderot, Turgot, Lavoisier et bien d'autres philosophes des Lumières. Pourtant, l'anomalie pondérale tarade certains savants : comment une perte de substance peut-elle engendrer une augmentation de masse ? C'est par la balance que Lavoisier va renverser cette théorie, en remplaçant le principe phlogistique soustrait à la matière calcinée par le principe oxygène qui, à l'inverse, s'y ajoute.

La pesanteur, l'air et le feu : l'alliance extravagante

En s'inspirant de Newton, Lavoisier énoncera son célèbre principe de conservation de la matière énoncé dans son *Traité élémentaire de chimie* : « *car rien ne se crée, ni dans les opérations de l'art, ni dans celles de la nature, et l'on peut poser en principe que, dans toute opération, il y a une égale quantité de matière avant et après l'opération ; que la qualité et la quantité des principes est la même, et qu'il n'y a que des changements, des modifications* » [28]. Ici aussi, Rey semble devancer Lavoisier en écrivant : « *Le poids que chaque portion d'icelle print au berceau, elle le portera iufques à son cercueil* » (*Essay VI*). Mais pour Jean Rey, la gluante pesanteur (*Essay XI*) est une qualité propre des corps, compagne inséparable d'une moindre épaisseur (*Essay XIII*), qui ne peut être déprise de la matière (*Essay VI*), alors que Lavoisier est né après l'invention newtonienne : la pesanteur résulte d'une force extérieure agissant sur les corps. Lavoisier peut aussi, grâce à la cloche à eau inventée par Boyle et son disciple Mayow, capturer les *airs* et les intégrer à ses bilans réactionnels.

Le feu des mécanistes

Qu'est-ce que le feu ? Jusqu'au début du XVI^e siècle, cet élément aristotélicien n'est qu'un principe de légèreté qui, comme l'élément air, diminue la pesanteur des corps auquel il se mêle. Pour les paracelsiens de la Renaissance, les corps qui recèlent le principe soufre sont combustibles. À partir du XVII^e siècle, le feu s'insinue partout, dans tous les corps dont l'air commun, sous forme de matière subtile. Pour les adeptes de la philosophie mécaniste de cette époque, le feu n'est qu'une manifestation visible de l'agitation des corpuscules. Robert Boyle propose que ces particules puissent traverser le verre pour se combiner avec la chaux et l'alourdir. Le feu est assimilé à un solvant qui s'insinue dans les moindres parcelles du corps combustible ; en occupant les pores remplis d'air, il provoque alors la dilatation, d'autant plus forte que l'agitation croît.

Puisque l'air est indispensable au feu, puisque son action est purement physique et mécanique – les particules d'air agitent et excitent la flamme –, d'où provient cette mystérieuse puissance ? Comme en ce mitan du XVII^e siècle on démontre que l'air est pesant, c'est cette grande pesanteur qui exalte la flamme ; Boerhaave nous explique

dans son grand *Traité du Feu* en quoi la compression de l'atmosphère nourrit le feu. Entre la théorie originale de combinaison métal-air de Jean Rey et celle de combinaison métal-corpuscule de feu de son contemporain Robert Boyle, les savants vont opter pour la seconde, beaucoup plus en accord avec la philosophie mécaniste de l'époque.

Le feu de Jean Rey

Pour appuyer son hypothèse saugrenue de fixation d'air, Rey se doit d'expliquer comment un si important gain de masses peut provenir d'une adsorption d'air, forcément considérable. Puisque « la pesanteur » de la matière se conserve, la séparation par la chaleur de la distillation ne peut conduire qu'à un air subtil (en haut) et un air épaissi (en bas), celui-là même qui va se fixer sur le métal calciné. Dans l'*Essay XI*, « *l'Alchymifte, vray finge de la nature* » ayant pour outil la chaleur sépare, de bas en haut : marc, vin et eau-de-vie, comme le Soleil sépare l'air subtil supérieur de l'air épais inférieur. Rey démontre par de nombreux exemples que cet effet gravitaire de la chaleur a lieu avec les corps hétérogènes ou homogènes, composés ou simples : « *il fe tire par le benefice du feu, du sel, du foufre, & du mercure, parties qui feniblement different en tenuité & pefanteur* » (*Essay XII*).

Pourquoi la fixation par la chaux d'air épaissi par la chaleur s'arrête-t-elle, alors que l'air est omniprésent et en quantité infinie ? C'est Rey le mécanicien qui répond : la nature dans sa grande sagesse « *s'eft mife des barres qu'elle ne franchit iamais* » (*Essay XXVI*) ; comme du sable ou de la farine se sature d'eau, la chaux se sature d'air épaissi. Pourquoi seuls certains métaux subissent-ils ce phénomène ? C'est Rey le spagirik qui répond : dans l'*Essay XXVII*, il convoque les trois principes paracelsiens – soufre, mercure et sel – ; lorsqu'une substance est riche en soufre et mercure, sa combustion laisse peu de sel auquel ne s'attache que peu d'air épaissi, n'entraînant par là qu'une variation faible de la masse.

Le feu de Lavoisier

Alors que Rey soutient que le feu n'est point un élément, Lavoisier invente le calorique, une matière de feu qui s'insinue entre les corpuscules de matière comme le faisait la matière subtile de Descartes. Lavoisier va classer, dans sa nouvelle nomenclature de 1787, le calorique parmi les corps simples au même titre que l'oxygène ou l'hydrogène.

C'est la quantité de cet élément calorique fixé dans les corps qui en conditionne réversiblement l'état physique, par modification de l'attraction moléculaire : « *Nous venons de voir que le même corps devenait solide ou liquide, ou fluide aériforme, suivant la quantité de calorique dont il était pénétré, ou, pour parler d'une manière plus rigoureuse, suivant que la force répulsive du calorique était égale à l'attraction de ses molécules, ou qu'elle était plus forte ou plus faible qu'elle* » [29a]. À côté de ce calorique combiné qui est « *enchaîné dans les corps par la force d'affinité ou d'attraction* », existe un calorique libre mis en évidence par le thermomètre. Le calorique appartient donc à la chimie des principes, c'est un élément porteur de la qualité « vapeur » comme l'était l'air aristotélien. Dans son *Traité de Chimie*, Lavoisier suggère que l'on n'est pas obligé de considérer le calorique matière réelle mais concept abstrait et mathématique. Ces précautions n'empêcheront pas certains savants, parmi lesquels Carnot et Clapeyron, de le manipuler sans retenue.

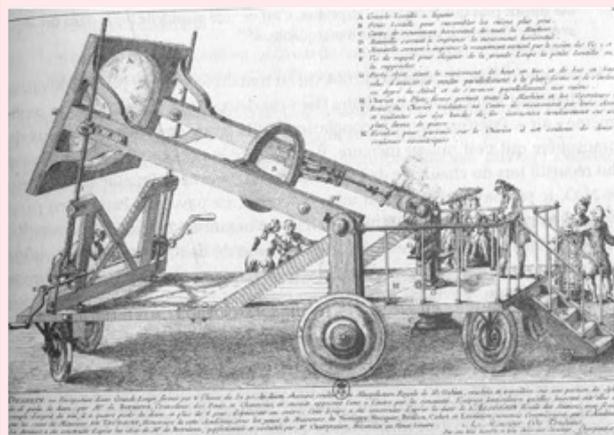
Encadré 3

Dans un four industriel, Lavoisier brûle des diamants

Lavoisier s'est appuyé sur le savoir-faire des joailliers pour comprendre le rôle de l'air lors des combustions. Avec Macquer et Cadet, il brûle entièrement plusieurs diamants dans le grand four à porcelaine de la manufacture de Sèvres. Tous les joailliers sont incrédules – et inquiets ; depuis toujours, ils soumettent au feu leurs diamants imparfaits pour en ôter les tâches, en opérant dans des creusets hermétiquement clos. Convaincu que le diamant ne peut brûler qu'à l'air libre, il expérimente sur une trentaine de diamants. Ses résultats, rapportés en séance publique de l'Académie le 29 avril 1772, ne permettent cependant pas de comprendre le rôle de l'air. On décide alors de sortir du Palais-Royal la grande lentille construite au début du siècle par le comte von Tschirnhausen, afin de disposer de l'énergie du Soleil ; dix-neuf expériences sont relatées dans le second *Mémoire sur la destruction du diamant par le feu* de cette lentille ardente. Mais pour atteindre les hautes températures nécessaires, il faut disposer d'une plus grande lentille.

Une énorme lentille de plus de deux mètres de diamètre est alors spécialement fabriquée par Saint-Gobain, une plus petite est ajoutée pour orienter les rayons solaires concentrés vers le foyer de l'expérience. Lavoisier fait monter ces deux lentilles orientables par une machinerie complexe sur un grand chariot à six roues installé au jardin de l'Infante, tout près du Louvre.

Devant une nombreuse assistance ébahie, promeneurs, gentils-hommes et élégantes, il mène, protégé par d'imposantes lunettes noires, diverses combustions qui le conduiront à sa grande découverte du rôle de l'air.



L'expérience dite du « verre ardent » (photo J.L. Charmet).

Lavoisier promeut aussi l'oxygène comme élément-principe ; responsable universel de la combustion, de la calcination (qui devient oxydation), il est réputé générer les propriétés acides (d'où son nom) et va jouer un rôle syntaxique dominant dans la réforme du langage chimique.

Comment la fixation d'oxygène s'opère-t-elle lors de la calcination ?

Lavoisier va exploiter la chimie newtonienne énoncée dans la fameuse question XXXI de l'*Optick* : un corps est soumis à deux forces antagonistes, l'attraction de ses propres molécules et la répulsion due à la pénétration du calorique, cet élément de matière subtile, élastique et omniprésent. En augmentant la chaleur, c'est-à-dire la quantité de calorique fixé, les molécules de matière s'écartent car les forces de répulsion deviennent supérieures à l'attraction, et le corps cesse d'être solide.

L'attraction newtonienne règle également le transfert d'affinité : « *Échauffer un corps, c'est écarter les unes des*

autres les molécules qui les constituent ; et, comme l'attraction de ces molécules diminue suivant une certaine loi relative à la distance, il se trouve nécessairement un instant où les molécules exercent une plus forte attraction sur l'oxygène qu'elles n'en exercent sur elles-mêmes ; c'est alors que l'oxygénation a lieu » [29b].

Lavoisier use aussi du concept newtonien pour expliciter le pouvoir de calcination (le potentiel d'oxydoréduction en langage moderne) des divers métaux : « On conçoit que le degré de chaleur auquel commence ce phénomène doit être différent pour chaque substance. Ainsi, pour oxygéner la plupart des corps, et, en général, presque toutes les substances simples, il ne s'agit que de les exposer à l'action de l'atmosphère, et de les élever à une température convenable. Cette température, pour le plomb, le mercure, l'étain, n'est pas fort supérieure à celle dans laquelle nous vivons. Il faut, au contraire, un degré de chaleur assez grand pour oxygéner le fer, le cuivre, etc. [29b].

Jean Rey décrit l'adsorption de son air épaissi en imageant par du sable épongeant de l'eau jusqu'à saturation : « lequel air se mefle avecques la chaux, à ce aydant l'agitation fréquente & s'attache à fes plus menuës parties : non autrement que l'eau appesantit le fable que vous jettez & agitez dans icelle, par l'amoitir & adherer au moindre de fes grains » (Essay XXVI).

Lavoisier image d'une façon analogue la fixation de son calorique : « si l'on se figure un vase rempli de petites balles de plomb et dans lequel on verse une substance en poudre très-fine, telle que du sablon ; on conçoit que cette substance se répandra uniformément dans les intervalles que les balles laissent entre elles et les remplira. Les balles, dans cet exemple, sont au sablon ce que les molécules des corps sont au calorique » [29b]. Pour Lavoisier et contrairement à Rey, la capacité de combinaison varie ; elle dépend à la fois de la figure des molécules, de leur grosseur et de leur distance imposée par les forces d'attraction. On assiste ici à une réconciliation posthume entre Descartes et Newton !

Conclusion

Jean Rey et Antoine Laurent de Lavoisier sont tous deux des savants de leur temps, cheminant en des itinéraires singuliers et capables de travailler à la frontière des savoirs, tout en participant à la consolidation du paradigme régnant, la mécanique du poids de l'air pour l'un, l'attraction newtonienne pour l'autre. Ils ont utilisé sans retenue tous les concepts épistémologiques disponibles à leur époque, chimie des principes aussi bien que chimie mécaniste.

Interpréter le rôle mystérieux de l'air lors de la combustion implique de considérer les rapports complexes historiquement noués avec le statut de l'air.

Au XVIII^e siècle, l'air n'est qu'un réceptacle physique et son action dans les phénomènes de combustion ne peut être que mécanique ; affirmer, comme le fait Rey, que cet air puisse se combiner avec les corps qui brûlent, ce qui implique qu'il pèse et soit épaissi, heurte les doctrines dominantes : les corps combustibles contiennent le principe même de leur combustibilité, ou bien le feu dissolvant universel fixe ses corpuscules sur la chaux. Lorsqu'au XVIII^e siècle Lavoisier destitue l'air de son statut d'élément aristotélicien, simple et immuable, la combustion devient oxydation ; avec le principe oxygène, la combustion rallie enfin le champ de la chimie.

Lavoisier est redevable des découvertes de la chimie pneumatique anglaise ; il a notamment repris et complété

certaines expérimentations de ses contemporains Priestley et Cavendish. Son œuvre est largement fondée lorsqu'il découvre les Essais qui se ferment sur ces mots : « Voyla maintenat cette verité dôt l'efclat frappe vos yeux ; que je viens de tirer des plus profonds cachots de l'obfcurité [...] d'autres en peuvêt efre en quefte, mais en vain, s'ils ne fuivêt le chemin que je leur ay tout-premier desfriché & rendu royal. »

On peut cependant imaginer que l'auteur de la révolution chimique a médité cet aphorisme de son modeste prédécesseur...

Notes et références

- [1] Lavoisier A.L., *Œuvres publiées par les soins du Ministre de l'Instruction publique, sous la direction de Dumas et Grimaux*, Tome II, Imprimerie nationale, Paris, 1864-1893, p. 103.
- [2] Bayen P., *Opuscules de chimie*, Tome I, Dugour et Durand, Paris, An 6 de la République, 1798.
- [3] L'édition de 1630, comme celle de 1777, est introuvable ; pour notre part, nous nous appuyons sur le fac-similé établi en 1951 par l'historien anglais Mc Kie spécialiste de Lavoisier : Rey J., Lettre du Sieur Brun qui a donné fubiect au prefent difcours, *Les Essais*, Edward Arnold & Co, Londres, 1951.
- [4] Rey J., Lettre du Sieur Brun qui a donné fubiect au prefent difcours *Les Essais*, Edward Arnold & Co, Londres, 1951, p. 12.
- [5] Partington J.R., *A History of Chemistry*, vol. II, St Martin's Press, Londres, 1961.
- [6] Guyton de Morveau, *Éléments de chimie théorique et pratique rédigé dans un nouvel ordre d'après les découvertes nouvelles, pour servir aux cours publics de l'Académie de Dijon*, L.-N. Frantin, 1777-1778, Tome IV, p. 177.
- [7] Lavoisier A.L., Mémoire sur l'augmentation du poids par la calcination, *Œuvres*, 1789, Imprimerie impériale, 1864, p. 100.
- [8] Hoëfer F., *Nouvelle biographie : depuis les temps les plus reculés jusqu'à nos jours : avec des renseignements bibliographiques et l'indication des sources à consulter*, Firmin-Didot, Paris, vol. 4, 1855-1870.
- [9] Michaud L.G., *Bibliographie universelle, ancienne et moderne : ou histoires, par ordre alphabétique, de la vie publique et privée de tous les hommes qui se sont fait remarquer par leurs écrits, leurs actions, leur talent, leurs vertus ou leurs crimes ; ouvrage entièrement neuf rédigé par une société de gens de lettres et de savants*, Michaud, Paris, vol. 37, 1811-1862.
- [10] Lafont G., *Bulletin de la Société archéologique du Périgord*, 1885, 22, p. 335.
- [11] Lagate H., *Bulletin de la Société archéologique du Périgord*, 1886, 13, p. 416.
- [12] Teulié H., Notes biographiques sur le médecin Jean Rey du Bugue (Dordogne), *Annales du midi*, 1898.
- [13] Voulgre A., *Jean Rey, médecin périgourdin (1583-1645)*, Bordeaux, 1923.
- [14] Bouvier N., *Jean Rey : un précurseur de Lavoisier*, Université de Bordeaux 2, 1996.
- [15] Sadoüillet-Perrin A., *Un médecin chez les maîtres de forge du Périgord : Jean Rey*, Pierre Fanlac, Périgueux, 1976.
- [16] Sadoüillet-Perrin A., *Bulletin de la Société archéologique du Périgord*, 1975, 102, p. 229.
- [17] Ordonnance de Jean Rey, *Bulletin de la Société française d'histoire de la médecine*, 1938, 32, p. 148.
- [18] Peyronnet E., *Anciennes forges du Périgord*, Delmas, Bordeaux, 1958, p. 24. L'auteur y cite les principales familles de maîtres de forge de la région (p. 319) ; la famille Rey n'y apparaît pas.
- [19] Mersenne M., *Correspondance du P. Marin Mersenne*, Tomes 9 à 13, 1640 à 1645, G. Beauchesne, Paris, 1932.
- [20] Mersenne M., Lettre de Jean Rey à Mersenne n° 211 du 1^{er} janvier 1632, *Correspondance du P. Marin Mersenne*, Tome 3, G. Beauchesne, Paris, 1932, p. 232.
- [21] Metzger H., *Les doctrines chimiques en France, du début du XVII^e à la fin du XVIII^e siècle*, Albert Blanchard, Paris, 1922.
- [22] Lemery N., *Cours de Chymie*, Laurent-Charles D'Houry, Paris, 1757.
- [23] Joly B., *La rationalité de l'alchimie au XVII^e siècle*, Vrin, Paris, 1992.
- [24] Mersenne M., Lettre de Mersenne à Haak (839 bis) du 20 mars 1640, *Correspondance du P. Marin Mersenne*, Tome 9, 1640, G. Beauchesne, Paris, 1932, p. 409.
- [25] Valeurs expérimentales de Brun : sept onces apparues sur deux livres six onces, soit : $7/(2 \times 16 + 6) = 7/38 = 18,4\%$. Valeurs théoriques : $\text{Sn} + \text{O}_2 = \text{SnO}_2$ soit $32 \text{ g}/119 \text{ g} = 26,9\%$.
- [26] Lemery N., Calcination de l'étain, *Cours de Chymie*, Laurent-Charles D'Houry, Paris, 1757, p. 77.
- [27] Lavoisier A.L., Mémoire sur la calcination de l'étain dans des vaisseaux fermés et la cause de l'augmentation de poids qu'acquiert ce métal pendant cette opération, 1774, *Œuvres*, 1789, Imprimerie impériale, 1864, p. 105.
- [28] Lavoisier A.L., De la décomposition des oxydes végétaux par la fermentation vineuse, *Traité élémentaire de Chimie*, chap. XIII, *Œuvres*, 1789, Imprimerie impériale, 1864, p. 101.
- [29] Lavoisier A.L., Des combinaisons du calorique et de la formation des fluides élastiques aëriiformes, *Traité élémentaire de Chimie*, Première partie, chap. 1, *Œuvres*, 1789, Imprimerie impériale, 1864, (a) p. 20 ; (b) p. 143.



Docteur d'État en science physique, **Bernard Tyburce** est maître de conférences à l'Université de Poitiers* où il enseigne la chimie et l'histoire des sciences. Membre de la Société d'Histoire des Sciences et des Techniques, il a publié quelques livres de vulgarisation scientifique dont certains relatifs à

l'histoire des sciences chimiques. Son dernier ouvrage, *Une étrange histoire de l'air*, vient de paraître aux Éditions Ellipses.

* Université de Poitiers, 40 avenue du Recteur Pineau, F-86022 Poitiers Cedex. Courriel : bernard.tyburce@univ-poitiers.fr



Recréer la vie ?

Effets d'osmose...

Richard-Emmanuel Eastes, Clovis Darrigan et Xavier Bataille

Photographies : Stéphane Querbes

Parmi les grands défis lancés à la science au XX^e siècle, celui d'« expliquer la vie » a tenu en haleine des générations de chercheurs issus de toutes les disciplines. En inventant la « biologie synthétique », Stéphane Leduc (1853-1939), nommé professeur à l'École de médecine de Nantes en 1883, pensait y être parvenu. Un siècle plus tard, sous le regard et la technique de notre photographe, nous avons reproduit ses expériences historiques et tenté de révéler à nouveau toute la splendeur des formes et des couleurs que sa théorie lui avait permis d'engendrer.

Le propre des sciences expérimentales est d'observer le monde, d'agir sur lui pour l'interroger et étendre le champ des observations possibles puis, conjointement, de le modéliser pour l'expliquer. Mais pour les physiciens, les chimistes et les biologistes, expliciter l'univers, la matière et la vie, c'est surtout essayer de les comprendre pour pouvoir ensuite les utiliser, les contrôler, les reproduire, voire les recréer.

Mercredi 21 juin 2006, 6 h 54. Entrée en gare de Pau du train de nuit en provenance de Genève.

Dans l'aube naissante de cette petite ville pyrénéenne, c'est dans une entreprise de ce genre que nous nous apprêtons à nous lancer, nous chimistes, depuis toujours fascinés par la puissance quasi démiurgique de notre discipline. Dans la sérénité estivale d'un laboratoire universitaire désaffecté, après plusieurs semaines de documentation et de préparation, les jours qui viennent vont en effet être consacrés à la reproduction de l'une des plus extraordinaires conquêtes auxquelles se soient livrés nos prédécesseurs : recréer la vie.

Les expériences historiques de Stéphane Leduc [1], que nous nous apprêtons à revisiter, sont peu ou mal connues. Tout au plus les vulgarisateurs de la chimie exposent-ils de temps en temps à des publics médusés, les étonnantes formes et couleurs de ses croissances osmotiques, mieux connues de nos jours sous la dénomination de « jardins chimiques » (figure 1) [2]. Elles sont pourtant relativement simples à réaliser, du moins dans leur version élémentaire, comme en témoigne le chapitre « Récréations chimiques » d'*Oncle Tungstène* d'Oliver Sacks [3] : « Je réquisitionnai notre table de cuisine pour m'y fabriquer un « jardin chimique » en ensemençant une solution sirupeuse de silicate de sodium ou de soude avec des sels de fer, de cuivre, de chrome et de manganèse aux diverses couleurs : il en résulta non point des cristaux, mais une prolifération quasi végétale de vrilles qui se distendirent, bourgeonnèrent et éclatèrent en se remodelant sans arrêt sous mes yeux. »

Nous rassemblons nos ustensiles, vérifions la propreté de nos béchers, erlenmeyers et autres fioles jaugées, puis disposons précautionneusement sur notre paillasse les petits flacons qui, tout à l'heure, délivreront les sels métalliques que nous avons soigneusement sélectionnés (figure 2). De son



Figure 1 - Un exemple de « jardin chimique ».

Il aura fallu 30 minutes à ce mélange de cristaux pour s'épanouir en filaments enchevêtrés (extraits vidéo sur www.stephanequerbes.com/video/cg/cg.html).

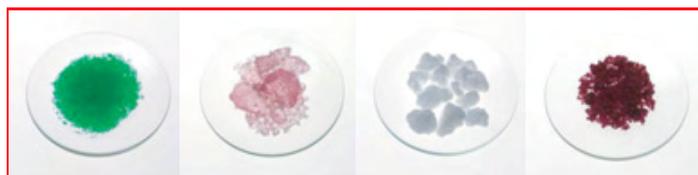


Figure 2 - Quelques-uns des sels métalliques utilisés pour élaborer des jardins chimiques.

côté, notre photographe étudie la configuration de la salle, la provenance de la lumière, et déploie ses projecteurs, écrans et appareillages sophistiqués. Mais surtout, nous entreprenons de préparer le composant essentiel de toutes nos expériences, le « liquide vital » des croissances osmotiques : la solution concentrée de silicate [4] de sodium ou « liqueur de cailloux » [5], qui jouera le rôle de « solution mère ».

Nous inspirant de son ouvrage principal publié en 1910, *Théorie physico-chimique de la vie et générations spontanées* (figure 3) [6], éludant volontairement toute une première partie sur les figures de diffusion obtenues dans l'eau salée avec de l'encre de Chine et sur les champs de cristallisation en milieux colloïdaux, nous adoptons le cheminement de Leduc au moment où il caractérise les premières « cellules



Figure 3 - Trois pages caractéristiques des versions anglaise et française de l'ouvrage de Stéphane Leduc [6, 8].

osmotiques » et la « morphogenèse » [7]. Il utilise pour ce faire du chlorure de calcium « fondu », que nous obtenons en chauffant le produit commercial hydraté : nous observons une première ébullition, correspondant à l'évaporation de l'eau de cristallisation, puis la fusion vers 770 °C. En fait, le chlorure de calcium devient pâteux et on le retire du creuset avec une spatule, pour former des blocs amorphes. Cette fusion permet d'éliminer les bulles d'air emprisonnées, qui gêneraient la croissance en cellule isotrope.

En guise d'alternative pour la solution mère de silicate de sodium, Leduc préconise la préparation de solutions saturées de diverses natures. Mais la notion de « saturation » est chez lui relativement floue et nous obtenons les meilleurs résultats avec des solutions saturées diluées cinq fois. Les solutions saturées sont en effet trop visqueuses et, à l'inverse, nous nous apercevons plus tard que dans une solution diluée dix fois, les cellules s'affaissent lamentablement. Il s'agit là d'une difficulté que nous rencontrerons souvent par la suite : la description des recettes de Leduc manque de la précision à laquelle le chimiste d'aujourd'hui est habitué, et les unités utilisées il y a un siècle ne lui évoquent parfois plus grand-chose...

Ce faisant, nous nous forçons progressivement la conviction que Stéphane Leduc a acquis, au cours de deux décennies de travail acharné et répétitif, une maîtrise et une intuition prodigieuses des substances et phénomènes sur lesquels il a fait porter sa curiosité expérimentale. Il faut nous rendre à l'évidence : il nous sera difficile d'acquérir cette sensibilité, indescriptible sous forme de modes opératoires, en seulement quelques jours de travail, comme il le serait impossible à un peintre débutant de reproduire en la copiant la finesse d'Ingres ou la précision de Léonard de Vinci...

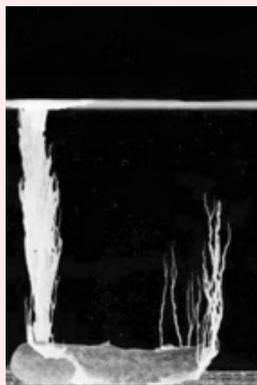


Figure 4 - Cellule osmotique produite par l'introduction d'un bloc de chlorure de calcium fondu dans une solution très diluée. Les aiguilles sont des cristallisations microscopiques, invisibles à l'œil nu.

Après quelques efforts, nous obtenons tout de même des résultats très satisfaisants (figure 4), mais nos créations sont éphémères : les plus belles cellules finissent par se percer, donnant naissance à d'étranges arborescences (encadré 1). L'émergence de ces cellules primordiales ne

Encadré 1

D'étranges arborescences...



Arborescence issue de la perforation d'une cellule osmotique de chlorure de calcium fondu.

Une fois introduit dans la solution mère, le sel métallique (chlorure de calcium et, par la suite, sels de fer, nickel, cuivre, manganèse, cobalt etc.) s'y dissout. Les ions métalliques libérés forment alors immédiatement, en entrant en contact avec les ions silicates, une membrane solide autour du cristal initial⁽ⁱ⁾. La « cellule » est née.

Cette membrane est semi-perméable : elle laisse passer l'eau mais aucune autre substance. Par suite, elle délimite deux domaines : une solution intérieure contenant uniquement le sel métallique dissous et une solution extérieure contenant uniquement le silicate de sodium (dissous également). Pour des raisons que seule la thermodynamique chimique est capable d'expliquer, cette différence de composition conduit à un afflux d'eau de l'extérieur vers l'intérieur, à travers la membrane. On nomme ce phénomène « osmose », ce qui a conduit Leduc à conférer à la cellule sa qualité d'« osmotique ».

Reste à comprendre la croissance de la cellule : cette entrée d'eau induit une augmentation de

la pression interne, puis la rupture de la membrane qui se reforme aussitôt... mais un peu plus loin. Le phénomène se produisant en continu et sur tout son pourtour, la cellule croît.

Dans la plupart des cas cependant, la densité de la solution intérieure est plus faible que celle du milieu extérieur : la rupture se fait donc préférentiellement vers le haut. Cette fois, la croissance est ascendante, filamenteuse et arborescente⁽ⁱⁱ⁾.

- (i) La formation de la membrane suit en réalité un double processus d'olation et d'oxolation. En effet, lorsque le sel métallique se dissout, les cations libérés dans la solution se lient fortement avec des molécules d'eau qui, en présence de silicates basiques, perdent des protons. Il en résulte une première précipitation d'hydroxydes métalliques, qui forment la face intérieure de la membrane : c'est l'olation. De plus, le milieu ayant été acidifié par les protons libérés, les ions silicates cessent d'être solubles dans l'eau et précipitent à leur tour, formant cette fois la face extérieure de la membrane : c'est l'oxolation. Entre la face intérieure et la face extérieure de la membrane, il a en effet pu être mis en évidence un gradient de composition, celle-ci passant graduellement d'un hydroxyde métallique à de la silice presque pure. Au milieu, les silicates métalliques prédominent. Voir par exemple : Pagano J.J., Thouvenel-Romans S., Steinbock O., Compositional analysis of copper-silica precipitation tubes, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2007**, 9, p. 110 ou Collins C., Zhou W., Klinowski J., A unique structure of Cu₂(OH)₃NH₃ crystals in the 'silica garden' and their degradation under electron beam irradiation, *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, 306, p. 145.
- (ii) Pour la mise en évidence des tubes creux, consulter par exemple : Characterization of hollow chemical garden fibers from metal salts and water glass, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **2002**, 23, p. 253.

constituera donc pas le résultat le plus spectaculaire de notre série d'expériences ; toutefois, elle nous permettra de comprendre et de visualiser simplement le phénomène de « croissance osmotique » que, dans les jours suivants, nous revisiterons avec une pléiade de sels métalliques différents.

Fin 1910. Laboratoire de l'École de médecine de Nantes.

Avec ferveur et attention, Stéphane Leduc (encadré 2) relit le texte de la traduction anglaise de sa *Théorie physico-chimique de la vie* qui va paraître dans quelques mois sous

Encadré 2

Stéphane Leduc (1853-1939)



Stéphane Leduc^(vi).

Mais qui est ce Stéphane Leduc, totalement tombé dans l'oubli et seulement récemment reconsidéré par Evelyn Fox Keller⁽ⁱ⁾ ? Né à Nantes, licencié ès sciences et docteur en médecine, il fut professeur à l'École de médecine de Nantes. Comme ceux de Jöns Jacob Berzélius (1779-1848)⁽ⁱⁱ⁾ que nous ré-évoquerons plus loin, les travaux de Leduc portèrent notamment, à un siècle d'écart, sur l'utilisation de l'électricité comme support thérapeutique. Promoteur de l'électrothérapie⁽ⁱⁱⁱ⁾, il découvrit ainsi que certaines formes d'épilepsies pouvaient être traitées par des électrochocs, ou

qu'une anesthésie générale pouvait être obtenue par l'application de courant électrique. Il s'attacha également à explorer le rôle des ions dans l'organisme. Mais il est plus connu pour ses travaux sur la biologie synthétique, évoqués dans le présent article.

Dans le *Dictionnaire de biographies françaises*, Stéphane Tirard écrit^(iv) : « Considérant que l'être est constitué par sa forme et sa structure, Leduc [y] affirme que l'étude des forces responsables de l'acquisition des formes caractéristiques du vivant est une étape préalable à toute véritable compréhension du vivant. L'étude des modalités de la reproduction devra suivre grâce aux méthodes de cette même « biologie synthétique ». Ainsi au-delà des simples analogies de forme Leduc explique la formation de ces structures en s'appuyant sur une conception de la vie, selon laquelle celle-ci est « une forme particulière du mouvement de la matière, un ensemble harmonique de mouvements de liquides comme une manifestation des mêmes énergies moléculaires qui animent la matière non vivante ». Stéphane Leduc nie l'existence de toute frontière infranchissable entre la matière inerte et le vivant. Pour lui, « toute la matière a la vie en soi, à l'état actuel ou à l'état potentiel ». Fort de ce principe, il défend très activement la méthode qui consiste à produire expérimentalement des structures minérales semblables à des structures vivantes et prétend qu'il est ainsi sur le chemin expérimental de la synthèse du vivant. »

Notons que Leduc n'était pas le premier à créer ce type de paysages mi-lunaires, mi-vivants mais chimiques. Au cours des XVII^e et XVIII^e siècles, Erasme Bartholin (1625-1698), Louis Lémery (1677-1743, fils de Nicolas Lémery) et d'autres expérimentateurs avaient en effet déjà créé les « végétations chimiques » par croissance électrolytique. Ainsi germèrent les premiers arbres de Diane ou de Mars^(v).

(i) Fox Keller E., *Expliquer la vie : modèles, métaphores et machines en biologie du développement (Explaining life: models, metaphors and machines in development biology)*, Bibliothèque des sciences humaines, Gallimard, 2004.

(ii) Illustre chimiste suédois dont les critiques étaient redoutées ; il étudia la médecine avant de s'intéresser à la chimie. Sa thèse, publiée en 1802, portait sur l'action physiologique de l'électricité et s'intitulait *De electricitatis galvanicæ apparatusu cel. Volta écritæ in corpora organica effectus*.

(iii) Ses expériences sur l'inoculation de strychnine et de cyanure sur des lapins « branchés en série » dans un circuit électrique montrent que selon le sens de polarisation, les lapins peuvent être tués ou épargnés.

(iv) Tirard S., *Dictionnaire de biographies françaises*, M. Prevost, J.-C. Roman d'Amat, H. Tribut de Morembert, J.-P. Lobies (eds), Librairie Letouzey et Ané, Paris, 2006.

(v) Fleury V., *Arbres de Pierre*, Flammarion, 1998.

(vi) www.mairie-orvault.fr/jsp/fiche_annuaire.jsp?STNAV=&RUBNAV=&CODE=PERSON6&LANGUE=0

le titre *The mechanism of life* (figure 3) [8]. La préface de W. Deane Butcher, en particulier, le ravit : « Il n'y a, je crois, aucun spectacle plus extraordinaire et plus éclairant que celui d'une croissance osmotique – une masse grossière de matière brute inanimée en train de germer devant nos yeux, de produire un bourgeon, une tige, une racine, une rameau, une feuille et un fruit, sans aucune stimulation provenant d'un germe ou d'une graine, sans même la présence de matière organique. Car ces croissances minérales ne sont pas seulement des cristallisations, comme le pensent certains [...]. Elles imitent les formes, la couleur, la texture et même la structure microscopique d'une croissance organique, de manière si parfaite que cela « trompe les élus mêmes ». »

À ce stade, il convient de resituer la place des travaux de Leduc sur la biologie synthétique [1] dans l'histoire de la biologie et de la chimie. Depuis l'Antiquité, avec les philosophes tels Aristote ou Lucrèce, en passant par le Moyen Âge avec Albert le Grand (~ 1200-1280), ou en période Renaissance avec Van Helmont (1580-1644) jusqu'à la fin du XIX^e siècle, deux dogmes se perpétuent : l'origine de la vie réside dans la génération spontanée, conséquence de l'existence d'une force vitale. Certes ses prédécesseurs chimistes sont-ils parvenus à faire admettre à la communauté scientifique qu'il était possible de synthétiser artificiellement des substances jusqu'ici exclusivement produites par les êtres vivants (voir encadré 3). Mais en venant combler le fossé théorique qui séparait jusqu'ici le vivant du non-vivant, en proposant une nouvelle version du « chaînon manquant » entre l'inorganique et l'organique, ravivant ainsi les espoirs déçus des anti-vitalistes après le trépas du *Bathybius Haeckelii* [9], ses expériences viennent d'avoir un écho retentissant et beaucoup de ses lecteurs considèrent qu'ils jettent un éclairage déterminant sur la nature et l'origine de la vie.

En effet, comme l'explique Fox Keller : « Les modèles de Leduc répondaient à un besoin qui était largement ressenti à son époque, même s'il ne l'est plus à la nôtre : ils démontraient que des formes complexes (comparables en complexité à celles que l'on trouve dans le monde vivant) pouvaient être engendrées par des processus physiques et chimiques bien identifiés » [10], ce en quoi ils contribuaient à déraciner les vestiges persistants du vitalisme [11].

Or en Angleterre et aux États-Unis, contrairement à la France où il rencontre des oppositions au sein de l'Académie des sciences depuis 1907 parce que ses travaux remettent à l'honneur la génération spontanée [12], les récentes découvertes de Louis Pasteur (1822-1895) sur la question n'occupent pas encore suffisamment de place dans l'opinion pour faire obstacle à ses assertions selon lesquelles la vie aurait pu naître à la faveur d'heureuses rencontres entre substances chimiques. Et de fait, ses efforts sont largement relayés dans la presse scientifique anglo-saxonne entre 1905 et 1913.

Mais bien vite, les idées de Leduc seront balayées par la convergence de nouvelles connaissances issues de la chimie, de l'astronomie et, bien sûr, de la génétique ; c'est pourquoi ce sont les écrits des philosophes et historiens des sciences qui rendent le plus justice à ces théories qui, aujourd'hui, nous apparaissent comme de naïves élucubrations. Une contestation, d'abord minoritaire puis de plus en plus forte, avait d'ailleurs commencé à émerger dès la publication de ses travaux, à tel point qu'en 1907, Henri Bergson (1859-1947) s'opposait déjà à ce genre d'idées dans son *Évolution créatrice*.

Même si l'on ne cite pas Leduc directement, il écrit, critique [13] : « Des chimistes ont fait remarquer qu'à ne considérer

Encadré 3

Les premières synthèses de produits naturels

Dans une lettre restée célèbre datée du 22 février 1828, le chimiste allemand Friedrich Wöhler (1800-1882) apprend à son mentor Jöns Jacob Berzélius (1779-1848) qu'il vient de synthétiser un produit naturel organique, l'urée, et ce par le traitement de l'isocyanate de plomb par du chlorure d'ammonium, deux produits d'origine inorganique : « *Je dois vous dire que je sais faire de l'urée sans l'aide d'un rein, d'un homme ou d'un chien. Le cyanate d'ammonium est l'urée.* »

Même si cette découverte ne surprend pas vraiment les chimistes de l'époque (l'urée est un corps excrété plutôt que participant au monde vivant), l'accueil réservé à cette découverte reste timide et les biologistes ne donnent pas suite. Il n'en reste pas moins qu'à partir des années 1850, un nombre considérable de molécules naturelles vont être (re)produites à partir de composés inorganiques. Le chimiste qui laissera son nom pour ces avancées est le très critiqué Marcellin Berthelot (1827-1907)⁽ⁱ⁾, connu pour son anti-atomisme et devenu l'apôtre de la synthèse organique. Les nombreuses synthèses qu'il effectua sont en effet marquantes. Citons notamment l'expérience de l'œuf électrique (1866) au cours de laquelle il produit de l'acétylène à partir de carbone et de dihydrogène, la synthèse du benzène par pyrolyse de l'acétylène (1863) et les 53 000 agitations (sic) nécessaires pour obtenir de l'éthanol en mettant en contact de l'éthylène avec de l'acide sulfurique, après hydrolyse (1855). Bien que s'étant largement inspiré des travaux connus de son époque, Berthelot a participé activement à l'éveil de la chimie organique en créant les premières synthèses totales, préfigurant ce que de géniaux chimistes tels Robert Burns Woodward (1917-1979) élèveront un siècle plus tard au rang d'art.

En cette seconde moitié de XIX^e siècle, copier la nature est alors une activité qui occupe beaucoup de chimistes ; la copier pour mieux la comprendre. Rappelons à ce titre le fameux extrait de la conférence intitulée « En l'an 2000 » que Berthelot prononça à

l'occasion du discours du Banquet de la Chambre syndicale des produits chimiques, le 5 avril 1894 : « [L]a synthèse des graisses et des huiles est réalisée depuis quarante ans, celle des sucres et des hydrates de carbone s'accomplit de nos jours, et la synthèse des corps azotés n'est pas loin de nous. Ainsi le problème des aliments, ne l'oublions pas, est un problème chimique. Le jour où l'énergie sera obtenue économiquement, on ne tardera guère à fabriquer des aliments de toutes pièces, avec le carbone emprunté à l'acide carbonique, avec l'hydrogène pris à l'eau, avec l'azote et l'oxygène tirés de l'atmosphère. Ce que les végétaux ont fait jusqu'à présent, [...] nous l'accomplissons déjà et nous l'accomplirons bien mieux, d'une façon plus étendue et plus parfaite que ne le fait la nature : car telle est la puissance de la synthèse chimique.

Un jour viendra où chacun emportera pour se nourrir sa petite tablette azotée, sa petite motte de matière grasse, son petit morceau de fécule ou de sucre, son petit flacon d'épices aromatiques, accommodés à son goût personnel ; tout cela fabriqué économiquement et en quantités inépuisables par nos usines ; tout cela indépendant des saisons irrégulières, de la pluie, ou de la sécheresse, de la chaleur qui dessèche les plantes, ou de la gelée qui détruit l'espoir de la fructification ; tout cela enfin exempt de ces microbes pathogènes, origine des épidémies et ennemis de la vie humaine. [...] L'homme gagnera en douceur et en moralité, parce qu'il cessera de vivre par le carnage et la destruction des créatures vivantes »⁽ⁱⁱ⁾.

C'est ainsi que, née de considérations sur les gaz dans la deuxième moitié du XVII^e siècle, après un XIX^e siècle laborieux d'édification de ses concepts, de ses théories et de son vocabulaire, la chimie va se construire et aboutir, à l'aube du XX^e siècle, à une discipline en plein essor, riche de la chimie des colorants et des premiers médicaments issus de l'industrie chimique naissante.

(i) Jacques J., *Berthelot, autopsie d'un mythe*, Belin, 1987.

(ii) Berthelot M., *Science et morale*, Calmann-Lévy, Paris, 1896, p. 512-513.

même que l'organique, et sans aller jusqu'à l'organisé, la science n'a reconstitué jusqu'ici que les déchets de l'activité vitale ; les substances proprement actives, plastiques, restent réfractaires à la synthèse » et (page 35) « *Quant à l'imitation artificielle de l'aspect extérieur du protoplasme, doit-on y attacher une réelle importance théorique, alors qu'on n'est pas encore fixé sur la configuration physique de cette substance ? De le recomposer chimiquement il peut encore moins être question pour le moment. [...] Mais ce qui est instructif par-dessus tout, c'est de voir combien l'étude approfondie des phénomènes histologiques décourage souvent, au lieu de la fortifier, la tendance à tout expliquer par la physique et la chimie.* » Puis enfin (page 36) : « *En résumé, ceux qui ne s'occupent que de l'activité fonctionnelle de l'être vivant sont portés à croire que la physique et la chimie nous donneront la clef des processus biologiques. Ils ont surtout affaire, en effet, aux phénomènes qui se répètent sans cesse dans l'être vivant, comme dans une cornue. Par là s'expliquent en partie les tendances mécanistiques de la physiologie. Au contraire, ceux dont l'attention se concentre sur la fine structure des tissus vivants, sur leur genèse et leur évolution, histologistes et embryogénistes d'une part, naturalistes de l'autre, sont en présence de la cornue elle-même et non plus seulement de son contenu.* »

Plus brutalement, vingt ans plus tard, Édouard Leroy (1870-1954), professeur au Collège de France, écrivait au sujet de la « prétendue biogénèse » de Leduc : « *On n'a pas imité la vie, même de loin [...]. Qu'il me suffise de dire que ce sont des effets d'osmose [n'ayant] guère plus de signification dans le problème qui nous occupe, que les fleurs ou ramures de glace dessinées sur les carreaux d'une fenêtre, un jour*

d'hiver. » Et lorsqu'Alexandre Oparine (1894-1980) le cite en 1936 dans son *Origine de la vie*, ce n'est que pour noter que la ressemblance entre ces productions et des cellules vivantes n'est « *pas plus grande que la ressemblance superficielle entre une personne vivante et sa statue de marbre* » [14].

À la décharge de Leduc, il faut tout de même admettre qu'il est parfois difficile de ne pas y croire (figure 5). Il nous semble même possible de lui trouver des circonstances atténuantes : quoi de plus fascinant, en effet, que de voir se former des structures si proches des éléments naturels et des formes de vie ? La facilité avec laquelle se développent ces structures tubulaires a de quoi surprendre... et faute des connaissances dont nous disposons actuellement sur la nature des phénomènes biologiques, il n'est pas étonnant que Leduc ait pu trouver dans cette spontanéité un aspect naturel.

Et pourtant, on ne peut nier qu'en démontrant la capacité de la matière à produire spontanément une extraordinaire complexité, Leduc aura contribué à faire progresser la compréhension de la vie. Cela n'échappe pas à Reinhard Beutner en 1938 qui écrit : « *Nous pouvons apprendre beaucoup de ces structures artificielles périssables. Elles révèlent de manière frappante l'action répandue de forces formatives dont dispose la nature. [...] Le secret de la vie est donc ainsi un peu dévoilé* » [15]. Juger Leduc à la lumière de ces apports particuliers, sans oublier son étonnante habileté expérimentale, nous semble par suite plus juste que de ne retenir que « l'amateurisme abstrait » dont l'accusait Pierre Thuillier (1927-1998) en 1978. Malgré ses erreurs et sa naïveté enthousiaste, il nous semble même digne d'une certaine réhabilitation.



Figure 5 - Cet escargot n'en est pas un... mais le produit de la croissance osmotique du chlorure de fer(III).

Celle que nous lui devons n'est pas sans analogie avec ces lignes du *Docteur Faustus* de Thomas Mann, alors qu'il évoque justement les cultures chimiques et leur nature « profondément mélancolique » : « [...] le père *Leverkuhn* nous ayant demandé ce que nous en pensions, nous répondîmes timidement que ce ne pouvaient être des plantes, sur quoi il déclara : « Non, il n'en est rien, elles font semblant ; mais leur mérite n'en est pas moindre. Précisément, le fait qu'elles simulent et s'y efforcent de leur mieux est digne de toute notre estime » » [16]. Et digne de toute notre estime également est la ténacité de Leduc ; certes il s'est trompé, mais son mérite, à lui non plus, n'en est pas moindre. E. Fox Keller écrit notamment à ce sujet [10] : « Les ambitions que reflètent ces efforts, ainsi que l'intérêt qu'ils ont suscité à l'époque, représentent un épisode de l'histoire de l'explication biologique et sont instructifs, exactement à proportion de ce qui peut nous paraître aujourd'hui comme leur absurdité. »

Jeudi 22 juin 2006, 9 h.
Université de Pau.

Après une première journée d'explorations et de tâtonnements expérimentaux, nous décidons d'être plus systématiques et de tester toutes les combinaisons possibles en introduisant, dans chacune des diverses solutions que nous avons préparées, les différents sels métalliques dont nous disposons. Ce faisant, nous obtenons toute une gamme de résultats, du plus prometteur au plus décevant. Nous nous apercevons également que, de toutes les préparations, c'est la simple solution de silicate de sodium qui nous donne les meilleurs résultats et que toutes les

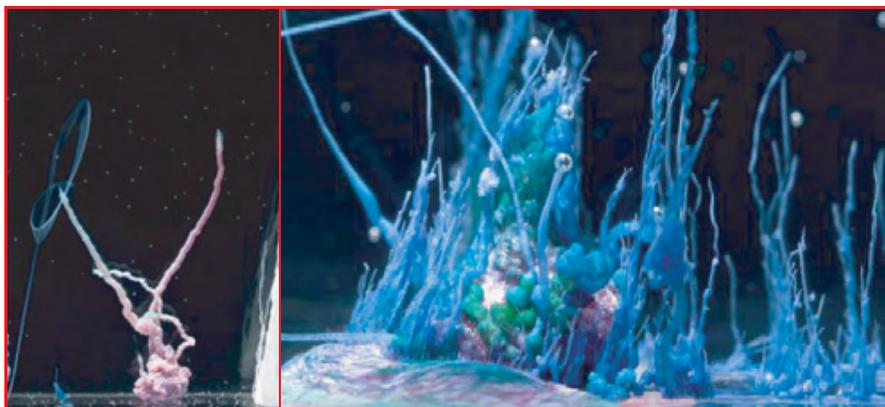


Figure 6 - À gauche : Le fond étoilé des bulles d'air adhérentes aux parois donne une ambiance sidérale au mouvement du sulfate de manganèse. À droite : Toutes les variantes de couleurs et de formes semblent pouvoir être obtenues par l'utilisation du chlorure de cobalt, dont les degrés d'oxydation et le taux d'hydratation contrôlent les teintes.

autres – mélanges de diverses solutions de concentrations variées – n'ont probablement été imaginées par Leduc que dans des optiques très spécifiques destinées à conforter sa théorie : la création délibérée de formes ressemblant à des êtres vivants tels que champignons, coquillages, feuilles, madrépores et autres vers annelés.

Car c'est pour lui une conviction inextinguible : « *Est-il possible de penser et d'admettre que les conditions si simples de la croissance osmotique ne se soient pas trouvées réalisées bien des fois dans le passé de la terre ?* » Ce dont il déduit que « *des millions de formes éphémères ont du ainsi se former pour donner la nature actuelle dans laquelle le monde vivant [représente] la matière ainsi organisée par osmose* » ([6], p. 202). Il renouève ainsi la dimension quasi métaphysique qu'en 1827 déjà, René Joachim Henri Dutrochet (1776-1847) avait attribué au phénomène de l'osmose : « [l'osmose] est le point par lequel la physique des corps vivants se confond avec la physique des corps inorganiques » [17] (voir encadré 4).

Mais tous nos essais ne sont pas vains pour autant ; chacune des expériences que nous réalisons est l'occasion d'observations nouvelles, que nous consignons avec minutie

Encadré 4

À propos d'osmose

Le phénomène de l'osmose a été étudié pour la première fois en 1748 par l'abbé Jean-Antoine Nollet (1700-1770)⁽ⁱ⁾. C'est ensuite René Joachim Henri Dutrochet (1776-1847), physicien, botaniste et physiologiste français, qui continuera les études sur l'osmose dans les années 1827-1832, définissant par la même occasion les termes d'endosmose et d'exosmose. S'ensuivront les études faites notamment par Thomas Graham (1805-1869) vers 1854, Moritz Traube (1826-1894) vers 1864 et Wilhelm Friedrich Philipp Pfeffer (1845-1920) en 1877. C'est en 1886 que Jacobus Henricus van't Hoff (1852-1911, premier prix Nobel de chimie en 1901) étudiera l'osmose sous l'angle de la thermodynamique⁽ⁱⁱ⁾. L'osmose était donc un phénomène parfaitement connu des scientifiques lorsque Leduc créait ses premières sculptures osmotiques.

- (i) L'abbé Nollet est connu pour ses travaux sur l'électricité, et notamment pour ses controverses avec Benjamin Franklin (1706-1790). Il étudia en effet l'osmose entre des mélanges d'eau et d'éthanol à travers des vessies animales. On peut ici souligner une filiation assez curieuse puisque l'abbé Nollet est aussi l'auteur, comme Jöns Jacob Berzelius (1779-1848) et Stéphane Leduc, de travaux sur l'électrothérapie.
- (ii) Pour plus d'informations, se reporter au célèbre ouvrage de Wilhelm Ostwald : *L'évolution d'une science, la chimie*, Flammarion, 1916, p. 97-109.

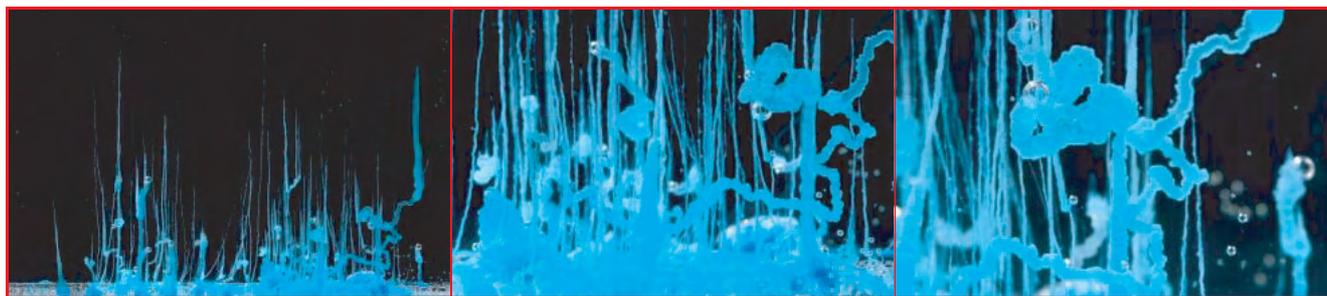


Figure 7 - Différentes étapes de la croissance filiforme de fins cristaux de sulfate de cuivre, illustrant particulièrement bien l'influence des bulles de gaz. Plan large et gros plan.

dans notre cahier de laboratoire. Et c'est l'une d'entre elles qui, plus tard, nous permettra de réfuter définitivement un argument de Leduc relatif au mécanisme du type de croissance que nous avons le plus exploré : la croissance vermiforme et filiforme (figures 6 et 7) : « *L'observation la plus élémentaire démontre l'inanité de l'opinion considérant le phénomène comme dû au soulèvement de traînées de précipités amorphes par le dégagement de bulles de gaz, ou bien comme déterminée par les différences de densité, toutes ces circonstances ne sont que des influences accessoires* » ([6], p. 149).

Or un siècle plus tard, l'observation justement la plus élémentaire, réalisée cette fois par le truchement des techniques modernes de macrophotographie, permet au contraire de mettre en évidence l'influence insigne des bulles d'air, dont la production est stimulée par le dégazage de la solution mère sous l'influence de la chaleur des projecteurs. En effet, lorsqu'elles accompagnent la naissance des tiges arborescentes, ces bulles accélèrent démesurément leur croissance, avant de s'en dégager parfois brutalement, interrompant de fait le processus [18].

Certes la poussée est d'abord d'origine osmotique, mais les bulles de gaz peuvent dans certains cas jouer des rôles déterminants, ajoutant leurs effets aux différences de densité qui orientent les croissances dans la direction verticale.

Mais Leduc semblait prêt à tout, même à trahir ses propres observations, pour défendre une idée à laquelle il tenait presque autant qu'à celle de l'origine minérale de la vie : « *De toutes les forces physiques, c'est la pression osmotique et l'osmose qui possèdent la puissance d'organisation la plus remarquable, les facultés morphogéniques les plus étendues* » ([6], p. 152).

Vendredi 23 juin 2006, 7 h 30. Université de Pau.

Troisième et dernier jour de travail. L'essentiel du travail est fait mais bien des variantes restent à tenter : addition de



Figure 8 - Deux solutions de silicate de sodium, l'une concentrée, l'autre diluée deux fois, ont été disposées l'une au-dessus de l'autre. L'arborescence de chlorure de cobalt change de structure lorsqu'elle la traverse.

substances étrangères en cours de croissance, superposition de « couches » de solution mère de différentes concentrations (figure 8), utilisation de granules formés par le mélange de différents sels métalliques, entre eux ou avec du sucre en poudre comme le préconise Leduc lui-même... Un millier de photographies ne suffiront pas à reproduire l'infinie diversité des formes et couleurs que les travaux originels de Leduc sont susceptibles de nous offrir (figure 9). Mais au moins compensons-nous cette frustration par la conviction que nous disposons désormais d'une petite partie de son savoir-faire et de son intuition expérimentale.

Vu d'aujourd'hui, il est facile de prendre conscience de la déconcertante complexité des mécanismes de la vie. On connaît la composition des cellules, faites de bicouches phospholipidiques, de protéines transmembranaires, d'enzymes, de récepteurs, d'ADN, d'ARN messagers, de transfert, ribosomiques, interférentiels ; on sait que les cellules communiquent par des hormones, stéroïdes ou autres, par des neurotransmetteurs divers et variés, le tout étant magnifiquement orchestré par des mécanismes de régulation, des boucles de rétroaction et autres voies de signalisation qui inhibent ou activent tel ou tel processus et qui maintiennent l'autocohérence des êtres vivants. Dans ces conditions, que reste-t-il des travaux de Stéphane Leduc, du point de vue de la recherche contemporaine ? Force est de constater qu'elle n'y puise plus grande inspiration et que, hormis l'usage qu'en fit D'Arcy Wentworth Thompson [11] (1860-1948), il reste peu de traces de sa vie scientifique en dépit de la renaissance d'une forme moderne de la biologie synthétique [19]. Il en va souvent ainsi : lorsque la science « véritable » se saisit de questions jusqu'alors reléguées à des domaines qualifiés de « parascientifiques », elle fait table rase de toutes les interprétations



Figure 9 - Parmi tous les sels utilisés, le chlorure de fer est celui dont la croissance est la plus rapide et la plus exubérante. Elle peut se faire par le bas sous forme de plissements ou par le haut, en grappes, donnant naissance aux formes les plus évocatrices.

Comment faire des « jardins chimiques »...

Se procurer une solution commerciale de silicate de sodium et la diluer deux fois avec de l'eau distillée, de préférence dégazée⁽ⁱ⁾. La filtrer sur verre fritté⁽ⁱⁱ⁾ si elle est troublée par des particules en suspension. L'utiliser dans les heures qui suivent.

La verser dans un récipient en plexiglas⁽ⁱⁱⁱ⁾, sur une hauteur de 10 à 15 cm. Laisser reposer quelques minutes.

Introduire de petits cristaux de sels métalliques bien choisis : CuSO_4 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, FeCl_3 , CoCl_2 , MnSO_4 ... Ceux des kits « jardins chimiques » commercialisés par les fournisseurs de produits chimiques conviennent parfaitement. La nature des contre-ions n'est pas déterminante mais des variantes sont obtenues lorsqu'on les substitue les uns aux autres.

Éviter d'amonceler les cristaux, de les déposer trop proches les uns des autres et surtout, de faire bouger le récipient. Observer^(iv).

(i) On peut dégazer de l'eau simplement en la faisant bouillir.

(ii) Toute autre matière risque d'être dégradée et de passer en solution.

(iii) La solution, extrêmement basique, attaque le verre, et les croissances osmotiques y adhèrent avec une force extrême. Pour de meilleurs résultats si des photographies doivent être prises, utiliser un récipient aux parois parallèles, de type aquarium, pour éviter les effets de dioptre sphérique.

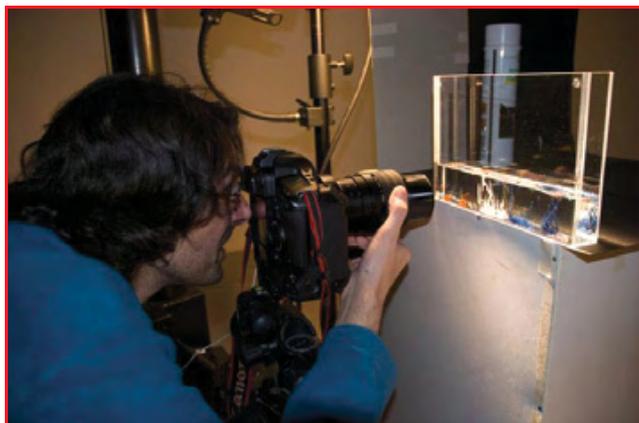
(iv) Le récipient peut ensuite être recouvert et disposé à l'abri des vibrations, où les arborescences pourront conserver une certaine intégrité pendant plusieurs semaines.

préexistantes, dussent-elles avoir été invoquées des siècles durant [20]. Ceci étant, notre travail de réhabilitation fait lentement son œuvre et on retrouve son nom dans la retranscription d'un cours du professeur Jacques Livage au Collège de France à la fin de l'année 2006, sur le thème de la morphogénèse chimique [21].

On retrouve également son nom dans quelques récentes études biomimétiques de matériaux inorganiques [22], ou concernant la recherche de traces de vie fossiles [23] ou extra-terrestres [24]. Mais dans des argumentations qui ne lui auraient peut-être pas toujours plu. C'est ainsi que, s'appuyant sur ses travaux, des chercheurs ont récemment montré que certaines concrétions que les paléontologues avaient jusqu'ici considérées comme des fossiles n'étaient probablement rien de plus que des vestiges de formations minérales osmotiques, c'est-à-dire d'origine absolument... inerte.

Remerciements et crédits

Les auteurs remercient Michel Morange, Juli Pereto, Francine Pellaud, Luc Allemand, Sophie Coisne et Stéphane Tirard pour leurs relectures attentives et leurs conseils avisés, ainsi que le professeur Jacques Livage pour son invitation à réaliser un séminaire au Collège de France et



pour la divulgation des mécanismes physico-chimiques mis en œuvre dans les croissances osmotiques.

Les photographies ont été réalisées par Stéphane Querbes* pour Les Atomes Crochus et Anima-Science. Elles ont été publiées pour la première fois par *La Recherche* dans un article portfolio en septembre 2006 [25].

* NDLR : nous vous invitons à découvrir ce photographe et ses magnifiques photos « Art & Science » notamment sur le site www.stephanequerbes.com.

Notes et références

- [1] Ces expériences, pionnières dans le large champ de la « vie artificielle », ont été conduites entre 1905 et 1928. S'intéressant plus spécifiquement à la « biologie synthétique », Leduc déclinait le concept de biogénèse de diverses manières, selon l'échelon du vivant qu'il s'attachait à reproduire : cyto-, plasm-, histo-, morpho- et physiogénie. Leduc S., *Les bases physiques de la vie et la biogénèse*, Masson, Paris, 1906, puis Leduc S., *La biologie synthétique, étude de biophysique*, A. Poinat, Paris, 1912 (accessible en ligne sur www.peiresc.org/bsttitre.htm).
- [2] Voir par exemple Cartwright J.H.E., Garcia-Ruiz J.M., Novella M.L., Otalora F., Formation of chemical gardens, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002, 256, p. 351.
- [3] Sacks O., *Oncle Tungstène*, Éditions du Seuil, 2003.
- [4] Constituant plus de 27 % de l'écorce terrestre, le silicium est un élément chimique omniprésent en géologie, deuxième élément le plus important après l'oxygène. Isolé pour la première fois par Jöns Jacob Berzélius (1779-1848) en 1824 sous forme amorphe impure par réduction de la silice, c'est Henri Sainte-Claire Deville (1818-1881) en 1854 qui va l'obtenir pur sous forme cristalline. Homologue supérieur du carbone – atome du vivant s'il en est – le silicium occupe une place de choix dans la classification périodique des éléments. Quant aux silicates, ils sont utilisés depuis l'Antiquité dans le traitement des maladies vénériennes et donnent leurs vertus aux eaux thermales et autres boues argileuses qui en sont chargées.
- [5] On pourrait décrire ce liquide comme de la soude concentrée dans laquelle on aurait dissous du verre. Il s'agit d'une solution extrêmement corrosive, qui ne séjourne pas dans un récipient en verre sans y laisser de traces et qui, laissée à l'air libre, en absorbe progressivement le dioxyde de carbone et perd ses propriétés. Cela oblige l'expérimentateur à la préparer juste avant utilisation, de même qu'à utiliser de l'eau distillée pour la fabriquer, toute trace de substances étrangères risquant d'y créer un trouble préjudiciable à la prise de vue.
- [6] Leduc S., *Théorie physico-chimique de la vie et générations spontanées*, A. Poinat (ed), Paris, 1910. Cet ouvrage a été largement commenté par Pierre Thuillier (1927-1998) il y a une trentaine d'années : Thuillier P., Stéphane Leduc a-t-il créé la vie ? *La Recherche*, janv. 1978, 85.
- [7] Chapitre XI. Leduc emploie alors une technique dérivée de celle du chimiste Moritz Traube (1826-1894) qui, en 1867, avait synthétisé les premières « cellules artificielles » grâce aux propriétés osmotiques de précipités chimiques.
- [8] Édité à New York par Rebman et à Londres par Heinemann.
- [9] Ensemble granuleux de matière gélatineuse, considéré en 1872 par Thomas Huxley (1825-1895) comme un protoplasme originel suite aux recherches de Ernst Haeckel (1834-1919) sur la composition des fonds marins. Selon leur hypothèse, cette forme la plus simple des organismes imaginables se formait spontanément au fond de l'océan et constituait ainsi un des exemples du chaînon manquant tant recherché, entre l'inerte et le vivant. Voir Thuillier P., Requiem pour un Bathybius, Le petit savant illustré n° 3, *La Recherche*, déc. 1975, 62.
- [10] Fox Keller E., *Expliquer la vie : modèles, métaphores et machines en biologie du développement (Explaining life: models, metaphors and machines in development biology)*, Bibliothèque des sciences humaines, Gallimard, 2004.
- [11] Et avec lui presque au même moment (1917), D'Arcy Wentworth Thompson (1860-1948) dans le désormais classique *Forme et Croissance*. Jean-Baptiste de Lamarck (1744-1829) lui-même s'était déjà opposé au vitalisme et, en 1809, avait écrit dans sa *Philosophie zoologique* : « La nature n'a pas besoin de lois particulières ; celles qui régissent généralement tous les corps lui suffisent parfaitement pour cet objet ». Thompson D.A.W., *Forme et croissance*, édition abrégée, Édition du Seuil/CNRS, Paris, 1994.
- [12] Le bureau de l'Académie des sciences décidera même d'exclure ses recherches de ses *Comptes Rendus*, sanctionnant ainsi ses affirmations impardonnables.
- [13] Bergson H., *L'évolution créatrice*, PUF, coll. Quadrige, 1907, p. 34.
- [14] Oparin A.I., *The Origin of Life*, Macmillan, New York, 1938, p. 57.
- [15] Beutner R., *Life's Beginning on the Earth*, Williams & Wilkins, Baltimore, 1938.
- [16] Mann T., *Le Docteur Faustus*, Albin Michel, Paris, 1950.
- [17] René Joachim Henri Dutrochet (1776-1847) cité par Pierre Thuillier (1927-1998), *Annales de chimie et de physique*, 1827, 35, p. 400.
- [18] Cette impression est confirmée par la publication suivante : Thouvenel-Romans S., Pagano J.J., Steinbock O., Bubble guidance of tubular growth in reaction precipitation systems, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, 7, p. 2610.

- [19] Pereto J., Catala J, The renaissance of synthetic biology, *Biological Theory*, **2007**, 2(2), p. 128.
- [20] Tel a été le cas de l'appropriation par la science des « pierres de nuages » transformées en météorites par Jean-Baptiste Biot (1774-1862) lors d'un discours à l'Académie des sciences en 1803.
- [21] Le diaporama de ce cours est disponible sur www.labos.upmc.fr/lcmcp/files/livage/Cours_2006-2007/41-Jardin_Chimique.ppt.
- [22] Garcia-Ruiz J.M., Hyde S.T., Carnerup A.M., Christy A.G., Van Kranendonk M.J., Welham N.J., Self-assembled silica-carbonate structures and detection of ancient microfossils, *Science*, 14 nov. **2003**, 302, p. 1194.
- [23] Kerr R.A., Minerals cooked up in the laboratory call ancient microfossils into question, *Science*, 14 nov. **2003**, 302, p. 1134.
- [24] Garcia-Ruiz J.M., Carnerup A., Christy A.G., Welham N.J., Hyde S.T., Morphology: an ambiguous indicator of biogenicity, *Astrobiology*, **2002**, 2(3), p. 335.
- [25] Eastes R.-E., Darrigan C., Recréer la vie ?, *La Recherche*, sept. **2006**, 400, numéro spécial *400 ans de science*.

Pour aller plus loin

- Une brève biographie de Stéphane Leduc se trouve dans *La santé en Bretagne* (disponible à l'Académie nationale de médecine), par Suzanne Ballereau-Dallongeville. Cette dernière y cite la thèse de Leduc à l'Université de Nantes mais cet ouvrage semble difficile à trouver. On pourra également lire une bonne critique du travail de Leduc dans « Stéphane Leduc : a-t-il créé des êtres vivants ? » de M. D'Halluin (*Revue des Questions Scientifiques*, 20 juillet **1907**, XII, p. 5-56).
- La Bibliothèque Nationale de France (site François Mitterrand) abrite par ailleurs la retranscription d'une de ses conférences, prononcée sous le patronage de la *Presse Médicale*, le 7 décembre 1906 : « Les bases physiques de la vie et la biogénèse ». On y trouve également l'un de ses premiers rapports sur la synthèse chimique de la vie : « Cytogénèse expérimentale », une communication au Congrès de l'Association Française pour l'Avancement des Sciences (Ajaccio, 8-14 septembre 1901), dans laquelle il se réfère alors aux comptes rendus de la séance du 17 juin 1901 de l'Académie des sciences.
- Plus récemment, on trouve des expériences complémentaires à celles que nous avons réalisées dans diverses revues scientifiques, mais sans qu'il y soit question de Stéphane Leduc : injections de solutions d'ions métalliques dans des solutions de silicates [Thouvenel-Romans S., van Saarloos W., Steinbock O., Silica tubes in chemical gardens: radius selection and its hydrodynamic origin, *Europhys. Lett.*, **2004**, 67(1), p. 42] et autres variantes [Stone D.A., Lewellyn B., Baygents J.C., Goldstein R.E., Precipitative growth template by a fluid jet, *Langmuir*, **2005**, 21, p. 10916], formations de jardins chimiques en apesanteur [Jones D.E.H., Walter U., The silicate garden reaction in microgravity: a fluid interfacial instability, *Journal of Colloid and Interface Science*, **1998**, 203, p. 286] ou en présence de champs magnétiques puissants [Yokoi H., Araki Y., Kuroda N., Usuba S., Kakudate Y., Double helical formation of cobalt silicate tubes under magnetic fields, *Journal of Physics, Conference Series*, **2006**, 51, p. 454 ; Uechi I., Katsuki A., Dunin-Barkovskiy L., Tanimoto Y., 3D-morphological chirality in zinc membrane tube using a high magnetic field, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, p. 2527 ; ou encore Duan W., Kitamura S., Uechi I., Katsuki A., Tanimoto Y., Three-dimensional morphological chirality induction using high magnetic fields in membrane tubes prepared by a silicate garden reaction, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, p. 13445]...
- Notons enfin que la compréhension de tous ces phénomènes conduit à des applications pratiques dans de nombreux domaines tels que la

formation des terres vertes utilisées par le peintre Vermeer [Goldschmidt E., *Glauconite nucleation in silica tubular microstructures from low-temperature solution experiments*, **2000**, Oxford], la prise du ciment Portland [Double B.D., Hellowell A., Portland concrete hydration, *Nature*, **1976**, 261, p. 486], la compréhension des réactions produites par les « fumeurs noirs » au fond des océans [Stone D.A., Goldstein R.E., Tubular precipitation and redox gradients on a bubbling template, *PNAS*, **2004**, 101, p. 11537], ou encore la recherche des origines de la vie [Russel M.J., Hall A.J., The emergence of life from iron monosulphide bubbles at a submarine hydrothermal redox and pH front, *Journal of the Geological Society*, **1997**, 154, p. 377].



R.-E. Eastes



C. Darrigan



X. Bataille

Richard-Emmanuel Eastes (auteur correspondant)

est agrégé de chimie et responsable du programme Communication-Éducation-Valorisation-Éthique du département d'Études cognitives à l'École normale supérieure¹⁻². Il est président de l'association les Atomes Crochus et membre du Bureau de la Commission Chimie et Société.

Clovis Darrigan

est maître de conférences à l'Institut pluridisciplinaire de Recherche sur l'Environnement et les Matériaux³, et président de l'association Anima-Science⁴.

Xavier Bataille

est professeur à l'École nationale de chimie, physique et biologie⁵.

1 Département d'Études cognitives – TRACES – Les Atomes Crochus, École normale supérieure, 45 rue d'Ulm, F-75005 Paris.

Courriel : richard-emmanuel.eastes@ens.fr
www.cognition.ens.fr/~reeastes

2 Laboratoire de didactique et épistémologie des sciences, Université de Genève, 40 bd du Pont d'Arve, CH-1211 Genève.

3 Université de Pau et des Pays de l'Adour, IPREM/CNRS UMR 5254, 2 avenue du Président Angot, F-64053 Pau Cedex 9.

Courriel : clovis.darrigan@univ-pau.fr
www.darrigan.net

4 Anima-Science, 3 rue d'Armagnac, F-64000 Pau.

www.anima-science.fr

5 École nationale de chimie, physique et biologie, 11 rue Pirandello, F-75013 Paris.

Courriel : xavierbataille@free.fr

• En 2009, *Les Atomes Crochus* ont organisé un **concours de haïkus** à l'intention des collégiens et lycéens, à qui il était demandé de composer des haïkus, courts poèmes japonais sur trois vers, à partir des images des jardins chimiques. Les images, textes, règlements et résultats du concours sont accessibles sur www.atomes-crochus.org/haikus

• Pour illustrer vos colloques et salles de séminaires, lieux de vie et de passages, en intérieur comme en extérieur, vous pouvez solliciter *Les Atomes Crochus* pour acquérir l'exposition photographique *Recréer la vie ?* ainsi que d'autres expositions sur des thématiques entre art et science : www.atomes-crochus.org/mot12.html. N'hésitez pas non plus à solliciter l'association pour une conférence expérimentale ou un événementiel plus ambitieux (animations en direct, aquarium géant, projections sur façades, etc.).



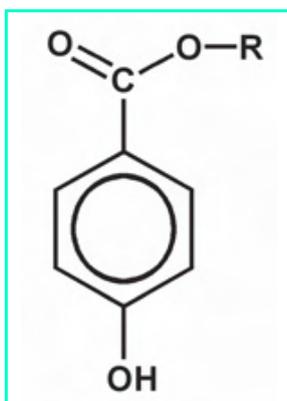
Photo : Bastien Lelu pour *Les Atomes Crochus*. DR.

Les parabènes au quotidien

Nicolas Lévy

Vous avez sans doute remarqué depuis quelques temps que de plus en plus de produits cosmétiques industriels portent la mention « sans parabène », et plus seulement les cosmétiques « bio ». Ces agents conservateurs utilisés depuis une cinquantaine d'années sont sur la sellette car ils pourraient perturber le fonctionnement de notre organisme.

Qu'est-ce qu'un parabène ?



Structure générale d'un parabène. R : groupe alkyle.

Le terme « parabène » (ou paraben en anglais) ne désigne pas une molécule organique spécifique, mais un ensemble de molécules qui sont des esters de l'acide parahydroxybenzoïque. Un parabène est donc un parahydroxybenzoate d'alkyle ; les parabènes rencontrés diffèrent par leur groupe alkyle -R.

Parmi les parabènes les plus couramment utilisés, on trouve le méthylparabène (E218), l'éthylparabène (E214), le propylparabène (E216) et le butylparabène.

Comment est-on exposé aux parabènes ?

Comme le désigne le code E2XX, les parabènes entrent dans la catégorie des additifs alimentaires en tant qu'agents conservateurs. Ils sont utilisés pour leurs capacités à freiner efficacement la prolifération des champignons et des bactéries, permettant ainsi une conservation des aliments dans de meilleures conditions à plus ou moins long terme.

Au-delà de leur présence dans les aliments, l'utilisation des parabènes en tant qu'agent conservateur est largement répandue dans d'autres domaines. Actuellement, c'est dans la cosmétique (savon, crème de beauté, shampoing, etc.) que l'on trouve la majorité des parabènes employés comme conservateur (figure 1). On estime que les trois quarts des cosmétiques en contiennent.

Il semble que la taille de la chaîne alkyle du parabène, renforçant son caractère lipophile, permette son absorption par les cellules graisseuses du corps humain, puis son assimilation. En particulier, les cellules mammaires (fortement lipophiles) sont la cible des parabènes. Si le débat est encore présent concernant la voie privilégiée d'absorption des parabènes (oral ou cutanée), les études suggèrent que la pénétration par la peau est l'accès principal des parabènes dans le corps humain, d'où l'inquiétude liée à l'usage de cosmétiques contenant des parabènes [1-2].

Quels effets sur l'homme ?

Comme nous l'avons signalé pour la mélamine ou le bisphénol A, la planéité et la présence de cycles aromatiques favorisent l'intercalation des parabènes au sein des

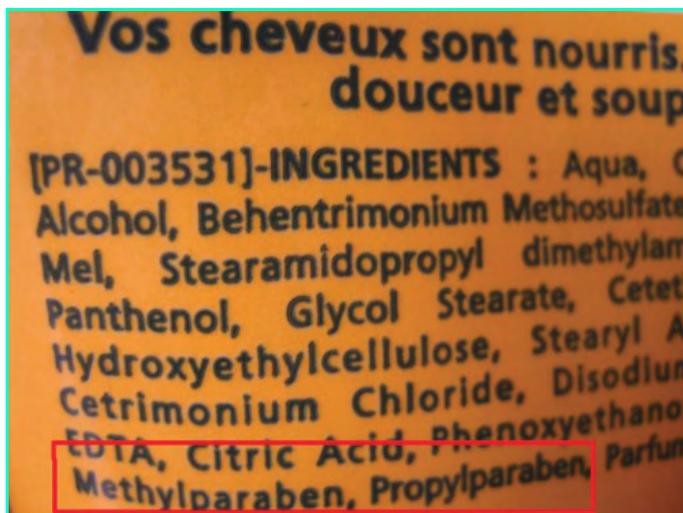


Figure 1 - Les parabènes dans les cosmétiques : ici un shampoing.

membranes cellulaires ou de l'ADN [3-4]. Les parabènes agissent effectivement comme un xéno-œstrogène⁽¹⁾, c'est-à-dire comme une hormone de synthèse qui affecte le fonctionnement et la réponse hormonale du corps humain. On remarquera à ce propos la proximité de structure chimique entre bisphénol A (BPA) (figure 2) et les parabènes, d'autant que les parabènes se lient généralement par paire au site récepteur hormonal dont ils perturbent l'activité [5].

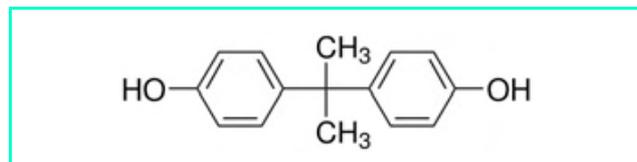


Figure 2 - Le bisphénol A ou BPA.

Les recherches actuelles montrent que la longueur de la chaîne alkyle influe considérablement sur la perturbation hormonale : plus elle est longue, plus l'effet xéno-œstrogénique est important. En d'autres termes, les propyl- et butylparabènes ont une activité xéno-œstrogénique supérieure aux méthyl- et éthylparabènes.

La particularité des molécules imitant un effet œstrogénique réside dans la perturbation du système hormonal qu'elles entraînent, provoquant potentiellement une baisse de la fertilité masculine et un accroissement du risque de cancer du sein. À ce stade, il convient cependant de préciser que l'activité xéno-œstrogénique des parabènes reste extrêmement faible comparativement à l'activité hormonale naturelle, compte tenu du niveau de concentration utilisé.

Mais l'effet cumulatif de l'exposition pose un problème de santé publique : les parabènes s'accumulent-ils dans les cellules humaines ? Sont-ils dégradés par des réactions chimiques du corps humain ou restent-ils intacts ? En 2004, Darbre *et al.* ont analysé des tissus cancéreux mammaires et ont retrouvé les principaux parabènes intacts au sein de

ces cellules (méthyl-, éthyl-, propyl- et butylparabène principalement) [6]. Autrement dit, les parabènes sont retenus dans les tissus cancéreux du corps humain, notamment les tissus lipophiles : ils s'y accumulent. En particulier, le parabène détecté dans les plus grandes proportions est le méthylparabène. S'il est le parabène le moins actif d'un point de vue hormonal (car possédant la chaîne alkyle la plus courte), il est le plus largement répandu dans les produits de consommation. De ce fait, son accumulation augmente notablement sa concentration dans ces tissus et ses effets xéno-œstrogéniques peuvent s'additionner. En l'état actuel des recherches, aucun lien n'existe entre cette accumulation des parabènes dans les tissus cancéreux mammaires et le développement du cancer du sein en lui-même ; néanmoins aucune étude ne montre non plus que l'emploi des parabènes est sans risque [7].

Enfin, Oichi a mis en évidence l'effet du propyl- et butylparabène sur une diminution de la production de spermatozoïdes chez le rat juvénile (le méthyl- et l'éthylparabène étant sans effet) [8-9]. L'effet des parabènes sur la fertilité masculine reste à ce jour à préciser, notamment en termes de seuil de toxicité et de transposition à l'homme de ces expériences sur les rongeurs.

Conclusion

Concernant le seuil de toxicité des parabènes, nous réitérons ici la même réserve que celle énoncée pour le bisphénol A [4]. Si les doses utilisées sont faibles, plusieurs chercheurs soulèvent le problème d'effets cumulatifs des différents xéno-œstrogènes.

En particulier, Buterin *et al.* suggèrent que même chez des individus exposés à des doses inférieures au seuil actif de chacun des xéno-œstrogènes, les effets pourraient s'additionner [10]. La multitude de substances chimiques œstrogéniques auxquelles la population est involontairement exposée, en conjonction avec des changements dans les niveaux hormonaux endogènes, pourrait constituer la cause cumulative d'une augmentation du risque de cancer du sein ou d'autres cancers de tissus dépendants des œstrogènes.

Doit-on également appliquer le principe de précaution ? Une alternative existe : les cosmétiques sans parabènes

utilisant d'autres molécules à vertu conservatrice..., mais le recul dont nous disposons sur les effets de ces molécules de substitution est encore limité.

Note et références

- (1) Un xéno-œstrogène imite l'effet des œstrogènes produits naturellement.
- [1] Routledge E.J., Parker J., Odum J., Ashby J., Sumpter J.P., Some alkyl hydroxy benzoate preservatives (parabens) are estrogenic, *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **1998**, 153, p. 12.
- [2] Hossaini A., Larsen J.J., Larsen J.C., Lack of oestrogenic effects of food preservatives (parabens) in uterotrophic assays, *Food Chem. Toxicol.*, **2000**, 38, p. 319.
- [3] Lévy N., La mélamine. Structure, toxicité et fraude, site *CultureSciences-Chimie*, http://culturesciences.chimie.ens.fr/dossiers-chimie-societe-article-Melamine_Levy.html ; Lévy N., La mélamine : structure, toxicité et fraude, *L'Act. Chim.*, **2009**, 330, p. 54 (www.lactualitechimique.org/larevue_article.php?cle=2148).
- [4] Lévy N., Le bisphénol A (BPA) et les biberons ?, site *CultureSciences-Chimie*, http://culturesciences.chimie.ens.fr/dossiers-chimie-societe-article-BPA_Levy.html.
- [5] Byford J.R., Shaw L.E., Drew M.G.B., Pope G.S., Sauer M.J., Darbre P.D., Oestrogenic activity of parabens in MCF7 human breast cancer cells, *J. Steroid Biochem. Mol. Biol.*, **2002**, 80, p. 49.
- [6] Darbre P.D., Aljarrah A., Miller W.R., Coldham N.G., Sauer M.J., Pope G.S., Concentrations of parabens in human breast tumours, *J. of Applied Toxicology*, **2004**, 24, p. 5.
- [7] Darbre P.D., Cosmetic, Toiletries and Fragrance Administration, Safety of Parabens, RSPT 04-04, *CTFA Response Statement*, 16 janv. **2004**, p. 1-2.
- [8] Oishi S., Effects of butyl paraben on the male reproductive system in mice, *Arch. Toxicol.*, **2002**, 76, p. 423.
- [9] Oishi S., Effects of propyl paraben on the male reproductive system, *Food and Chemical Toxicology*, **2002**, 40, p. 1807.
- [10] Buterin T., Koch C., Naegeli H., Convergent transcriptional profiles induced by endogenous estrogen and distinct xenoestrogens in breast cancer cells, *Carcinogenesis*, **2006**, 27(8), p. 1567.



Nicolas Lévy

est professeur agrégé, responsable du site ENS-DGESCO *CultureSciences-Chimie*, conçu pour assurer une formation scientifique de haut niveau, accessible à tout utilisateur, en particulier aux enseignants.

Courriel : nicolas.levy@ens.fr
<http://culturesciences.chimie.ens.fr>

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

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

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

Alors vite à vos souris !

Les risques électrostatiques : charges et décharges électrostatiques

Jean-Michel Dien

Résumé Cet article, destiné à introduire l'électrostatique auprès d'un public non averti, constitue un des supports d'une conférence expérimentale présentant les dangers électrostatiques rencontrés en production lors d'opérations unitaires. Les différents mécanismes de charges et de décharges électrostatiques y sont présentés de façon très pédagogique. Certaines mesures préventives sont également abordées dans le cadre de la Directive ATEX. Les grandes classes de matériaux (conducteurs, isolants, dissipateurs) sont expliquées en même temps que les décharges en étincelle, aigrette, cône, couronne et de surface. Des exemples tirés de l'expérience industrielle illustrent ces présentations.

Mots-clés **Électrostatique, charge, décharge, exemple, industrie, maîtrise du risque chimique.**

Abstract **Electrostatic hazards: charging mechanisms and discharges**
This paper, intended to introduce electrostatics to an uninformed public, describes an experimental conference on electrostatic hazards during unit operations as they can be found in the process industry. The different charging mechanisms and discharges are presented in a pedagogical way. Some preventive measures are also discussed in the frame of the European ATEX Directive. The material classes (conductive, insulating, dissipative) are explained together with the electrostatic discharges: spark, brush, propagating brush, cone, and corona. Examples from the process industry describe the different topics related in the paper.

Keywords **Electrostatics, charge, discharge, example, industry, safety.**

Cet article a été rédigé dans le cadre d'un enseignement introductif des risques électrostatiques lors des Journées sur l'innovation et la recherche dans l'enseignement de la chimie (JIREC, Mulhouse, 3-5 juin 2009) • une deuxième version est disponible pour un public très averti, spécialiste des risques chimiques et connaissant parfaitement l'environnement ATEX. Il sert de support à la première partie d'une conférence expérimentale de trois heures qui simule une cinquantaine d'opérations unitaires industrielles classiques en rapport avec la manipulation de produits pulvérulents, de liquides, d'aérosols et de suspensions.

Dans le cadre de la protection contre les explosions, trois étapes primordiales ont été clairement définies lors de la mise en œuvre de la Directive ATEX en 2003 [1]. La première consiste toujours à essayer d'éliminer la présence d'une atmosphère explosive. Si cela n'est pas possible, la deuxième étape consiste à éliminer les sources d'ignition susceptibles d'être à l'origine d'une explosion. La troisième est envisagée dès que les effets de l'explosion doivent être limités. Les risques électrostatiques sont à étudier systématiquement dans le cadre de la deuxième priorité, à côté d'un panel plus conséquent de sources d'ignition présentées dans la norme européenne EN1127 [2].

Les décharges électrostatiques sont très fréquentes aussi bien dans la vie de tous les jours qu'en milieu industriel. Leur fréquence est telle qu'elles sont à l'origine de très nombreux incidents ou accidents industriels. Aussi est-il primordial de comprendre les mécanismes de formation de charges qui précèdent la décharge. Par la suite, toute analyse consiste à identifier le type de décharge pouvant se produire, ce qui permet alors de définir des mesures préventives très précises (qui constituent la deuxième partie du support de la conférence expérimentale et ne rentrent pas dans le cadre de cet article).

Les phénomènes de formation de charges électrostatiques

Une surface peut se charger électrostatiquement selon cinq procédés [3]: « tribocharging », double couche,

contact, induction ou influence, effet couronne. Les quatre premiers sont les plus courants et sont expliqués ci-après (tableau I).

Charge par « tribocharging »

La charge dite par « tribocharging » s'applique uniquement à des corps solides. Le concept est basé sur des phénomènes de frottement et de séparation. Le fait de simplement frotter (sans séparer) ou de séparer (sans frotter) deux surfaces l'une de l'autre ne va jamais conduire à une charge. Seule la combinaison des deux permet une charge. Une des deux surfaces va se charger positivement et l'autre négativement. La polarité n'a que très peu d'influence sur l'expertise en électrostatique : une fois le matériau chargé, le risque électrostatique est présent. Ce type de charge s'applique par exemple à des personnes en mouvement : les semelles des chaussures se chargent et les contre-charges sont sur le sol. La vidange d'une poudre d'un sac s'accompagne toujours de la formation d'une telle charge : les phénomènes de frottement et de séparation de la poudre de la surface du sac mènent à une charge du sac et de la poudre. Lors d'une charge électrostatique par tribocharging, on observe ainsi toujours la charge de deux entités et non celle d'une seule (figure 1).

Exemple d'accident industriel mettant en jeu une charge par tribocharging

Une poudre combustible isolante, conditionnée dans un GRVS (grand récipient pour vrac souple [4]) de type C

Tableau I - Les types de charge les plus courants. *GRVS : grand récipient pour vrac souple [4].

Type de charge	Observé avec	Fréquence d'observation	Identification	Principe	Exemples
Tribocharging	des solides uniquement	très élevée	facile	frottement séparation	charge et vidange de poudres
Double couche	des liquides uniquement	très élevée	facile	frottement séparation	écoulement dans une conduite ; agitation d'un liquide
Contact	des solides et des liquides	normale	facile	transfert des charges par simple contact	répartition des charges d'une partie d'une installation à une autre jouxtant la première
Influence	des solides et des liquides	normale	très difficile	transfert par polarisation	à proximité d'un champ électrostatique émanant d'un GRVS* de type A, B, D ou C non mis à la terre

correctement mis à la terre, doit être introduite dans un réacteur contenant déjà un solvant inflammable ayant un point éclair inférieur à 55 °C par l'intermédiaire d'une trémie. L'installation est en inox et correctement mise à la terre. Lors de l'introduction, une explosion se produit au niveau de la trémie. *Analyse* : lors de la vidange de la poudre, des phénomènes de frottement et de séparation se produisent sur la surface interne du sac entre le sac et la poudre. Toutes les charges se trouvant sur le sac s'évacuent immédiatement et complètement grâce à la mise à la terre du sac. Les contre-charges se trouvent sur la poudre. Comme la poudre est isolante, la mise à la terre est inefficace. Une décharge électrostatique (une aigrette) a alors lieu entre la poudre chargée et l'installation. L'énergie de cette décharge suffit à enflammer les vapeurs de solvant et provoquer l'explosion. L'installation, y compris le sac conducteur, était quant à elle correctement mise à la terre.

Remarque : l'introduction d'une poudre dans un réacteur chargé en solvant inflammable via l'ouverture du trou d'homme est extrêmement dangereuse et nécessite soit des précautions astreignantes soit des contre-mesures supplémentaires, car les charges électrostatiques accumulées par tribocharging sur la poudre isolante ne peuvent jamais être éliminées.

Charge par double couche

La formation de charges par double couche ne s'applique qu'aux liquides et s'apparente en premier lieu fortement au tribocharging pour des solides. Un liquide s'écoulant dans un tuyau conduit à une charge de ce liquide et du tuyau. Une masse réactionnelle agitée dans un réacteur chimique conduit à une formation de charges sur le contenu et sur le contenant (figure 2). Plus la vitesse d'écoulement (ou de rotation) est importante, plus la formation de charges sera efficace.

Exemple d'incident industriel mettant en jeu une charge par double couche

Une masse réactionnelle avec du toluène pour solvant isolant doit être agitée dans un réacteur industriel émaillé. Le réacteur est sous azote et le système peut être considéré comme inerte. Suite à ce batch, des irrégularités sont

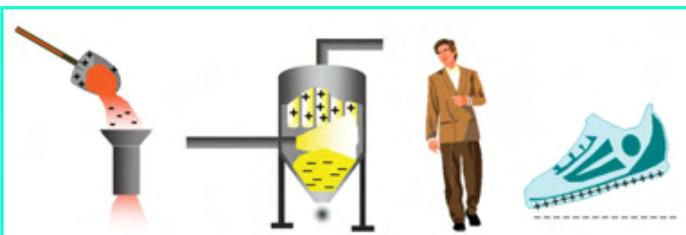


Figure 1 - Exemples de formation de charge par tribocharging.

observées à la surface de l'émaille lors d'un contrôle visuel. Le réacteur est endommagé et l'émaillage doit être restauré. *Analyse* : lors de l'agitation, l'émail et la masse réactionnelle se chargent par double couche. Aucune des charges ne peut être éliminée par la mise à la terre de l'installation. Plus la vitesse d'agitation est importante, plus la génération de charges est importante. La densité de charges au niveau de l'émail est telle qu'une décharge électrostatique peut avoir lieu (une glissante). Ce phénomène est appelé claquage de l'émail.

Charge par contact

Le phénomène de charge par contact est le plus simple à comprendre : la charge d'un objet, initialement non chargé, se fait simplement par contact avec un autre objet déjà chargé. Une poudre chargée se déversant dans un récipient inox va communiquer par contact ses charges au récipient : il n'y a ici ni phénomènes de frottement, ni phénomènes de séparation. Lors d'une accumulation de charges par contact, les objets ont la même polarité.

Exemple d'accident industriel mettant en jeu une charge par contact

Un opérateur, correctement mis à la terre, entreprend de transférer de l'acétate d'éthyle (solvant conducteur) depuis de petits bidons en plastique isolant d'un volume maximal de 5 L dans un fût métallique de 25 L. Au cours de la manipulation, une explosion se produit et l'opérateur est gravement brûlé.

Analyse : lors de l'écoulement de l'acétate d'éthyle depuis le bidon en plastique, le solvant et le bidon se chargent par double couche. Les charges accumulées au niveau du bidon isolant ne sont pas critiques du tout et ne sont pas responsables de l'explosion. Les contre-charges se trouvent sur l'acétate d'éthyle et sont communiquées par contact au fût métallique. Au fur et à mesure du remplissage et en tenant compte de la capacitance du fût, celui-ci se charge à des potentiels élevés. L'opérateur, en approchant sa main du fût métallique chargé, subit une décharge électrostatique (une étincelle) allant du fût vers sa main. Cette décharge est suffisamment énergétique pour enflammer l'atmosphère explosive.

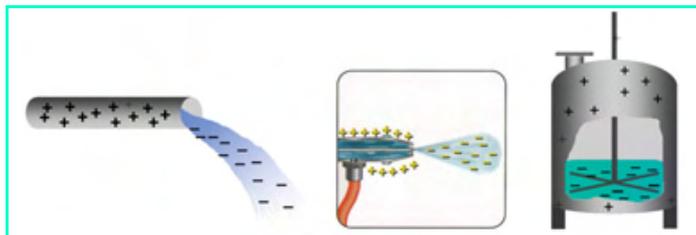


Figure 2 - Exemples de formation de charge par double couche.

Remarque : l'audit électrostatique des procédures mises en place dans les ateliers de production permet de comprendre comment les charges ont été générées et où elles se trouvent. En localisant exactement les charges, il est possible d'anticiper le sens de la décharge : ici du fût vers l'opérateur et surtout pas l'inverse. Ceci permet de comprendre pourquoi la mise à la terre de l'opérateur était certes nécessaire mais insuffisante.

Charge par influence

L'accumulation de charges par influence est de loin le phénomène le plus sournois, car l'objet A ainsi chargé est immobile et n'est pas en contact avec un corps chargé. Afin de comprendre ce cas de figure, la notion de lignes de champ électrostatique doit être introduite : l'objet ne peut être chargé que s'il se trouve dans le champ électrostatique d'un objet B déjà chargé. Les charges présentes sur l'objet B vont créer dans l'espace un champ électrostatique tout autour de lui, les lignes de champ constituant ce champ électrostatique. En l'absence d'un environnement particulier, les lignes de champ partent toutes de la surface B chargée vers l'environnement. Plus l'éloignement est important, plus le champ électrostatique est faible. Ainsi pour alimenter ce champ, les lignes de champ ont besoin de charges provenant de toute la surface chargée B. Petit à petit, la réserve en charges de l'objet B s'épuise jusqu'à ce qu'il soit complètement déchargé. Le temps associé à cette décharge est appelé temps de relaxation et peut varier de la fraction de seconde à plusieurs années. Si l'objet A est à proximité de B, dans son champ électrostatique, il va être bombardé, ou plutôt polarisé, par les charges provenant de B, alors qu'il n'y a ni contact ni frottement ni mouvement : les charges s'accumulent sur A par induction (ou influence).

Un exemple classique est l'utilisation en industrie de GRVS (également appelé à tort big-bag) pour la manipulation de poudres. Certains de ces sacs (types A, B et D), y compris leur contenu, peuvent se charger à des potentiels très élevés. Le champ électrostatique dans leur voisinage est alors puissant et va provoquer l'accumulation de charges sur tous les matériaux environnants, y compris les opérateurs. Au-delà d'une distance de 1 m, ce champ électrostatique est négligeable. Lors d'une accumulation de charges par influence, les objets ont tous la même polarité.

Exemple d'accident industriel mettant en jeu une charge par influence

Des céréales combustibles doivent être conditionnées dans des fûts métalliques. Ces fûts sont placés sur un convoyeur à rouleaux et positionnés juste sous la trémie poudre pour le remplissage. Le positionnement des fûts n'est pas optimisé et ils ne sont pas toujours centrés par rapport aux bords du convoyeur et à la sortie de trémie : il en résulte une atmosphère explosive type poudre importante ; le fût en train d'être rempli ainsi que le suivant, distant de 0,5 m, sont dans cette atmosphère explosive. Le convoyeur est correctement mis à la terre. Lors du remplissage d'un fût, une inflammation a lieu au niveau du fût suivant alors qu'il ne contient aucune poudre.

Analyse : le fût en train d'être rempli se charge électrostatiquement par influence ou par contact en fonction de la résistivité de la poudre. Ces charges ne peuvent en aucun cas être responsables de l'explosion. Le convoyeur était certes correctement mis à la terre, mais pas les rouleaux métalliques qui restent isolés de l'installation car des joints en

plastique isolant sont utilisés pour les connecter au convoyeur. Le fût en train d'être rempli était correctement positionné sur le convoyeur et à égale distance des bords du convoyeur. Ce fût conducteur isolé émet alors un champ électrostatique dans son voisinage et provoque la charge par influence du fût suivant. Celui-ci, également isolé, n'était pas centré sur le convoyeur et était plus proche d'un des bords du convoyeur. Cette distance plus courte facilite alors la décharge électrostatique (une étincelle) qui a lieu dans l'atmosphère explosive et provoque l'explosion.

Remarque : mettre une installation à la terre semble trivial. Les statistiques concernant les accidents industriels sont sans appel : les mauvaises mises à la terre sont de loin la cause première des accidents d'origine électrostatique.

Surfaces conductrices, dissipatrices et isolantes

Il existe trois types de matériaux ou de surfaces, caractérisés principalement par leur résistivité qui est la capacité d'un matériau à s'opposer au mouvement de charges. Ces surfaces peuvent être conductrices, isolantes ou dissipatrices et toutes peuvent se charger électrostatiquement : elles sont caractérisées par leur résistivité de surface. Par extrapolation, nous pouvons affirmer qu'il n'existe pas d'objet ou de surface ne pouvant pas se charger électrostatiquement.

Une **surface conductrice** est typiquement une surface métallique permettant aux électrons de se déplacer d'un endroit à un autre de cette surface. La résistivité de surface d'un matériau conducteur est inférieure à 10^4 ohms (Ω). Il est possible de charger artificiellement cette surface avec un appareil appelé générateur électrostatique. Ce générateur crée un champ électrostatique et la surface, que l'on va considérer dans un premier temps comme isolée, va être polarisée par des charges électrostatiques qui vont s'y accumuler. En admettant que la polarisation ne se fasse que dans un coin de la plaque conductrice, ces charges vont se répartir immédiatement et uniformément sur toute la surface conductrice, même là où la polarisation n'a pas eu lieu. Dès lors, une surface conductrice va pouvoir accumuler une quantité très importante de charges par unité de surface : c'est la densité de charges du matériau. Cette densité augmente jusqu'à ce que la densité de charges limite soit atteinte ou jusqu'à ce que la polarisation cesse. Si la polarisation cesse, les charges vont rester sur le matériau pendant longtemps : le matériau est électrostatiquement chargé. En reliant la plaque conductrice à une mise à la terre, les charges vont à nouveau se répartir sur le nouveau matériau conducteur (la mise à la terre) et on assiste à une évacuation immédiate et totale de toutes les charges vers la terre.

Les plastiques type Plexiglas, PP, PE, PVC ou PTFE sont des exemples de **matériaux isolants** : la résistivité de surface est supérieure à 10^{11} Ω . Lorsqu'un coin d'une plaque isolante est polarisé avec le générateur électrostatique, les charges électrostatiques vont se concentrer uniquement dans ce coin : elles ne peuvent pas se déplacer. La répartition des charges n'est pas uniforme. La densité de charges augmente avec la durée de la polarisation jusqu'à ce que la densité de charges limite soit atteinte. D'une manière générale, la densité de charges d'un matériau isolant est moins importante que dans le cas d'une surface conductrice ou dissipatrice. Une mise à la terre du matériau isolant, même si elle se fait directement dans la zone de polarisation, n'amènera jamais un déchargement total : les charges resteront sur le matériau.

Un **matériau dissipateur** est classiquement un revêtement plastique (isolant) chargé en graphite (conducteur) ou avec un agent antistatique (conducteur). Sa résistivité de surface est comprise entre 10^4 et $10^{11} \Omega$. Tout comme dans le cas d'un matériau conducteur, un chargement local va mener à une répartition uniforme des charges électrostatiques sur toute la surface. La différence vient de la densité de charges : celle d'un matériau dissipateur est parfois plus limitée, car seule une quantité de charges définie peut s'y accumuler, même en l'absence totale de mise à la terre. En présence d'une mise à la terre, les charges, tout comme pour la surface conductrice, seront évacuées vers la terre, à la différence près que cette évacuation est plus lente car la résistance à la terre est plus élevée.

Non seulement une installation ou un équipement mais également son contenu (poudre, liquide, suspension ou aérosol) peuvent être conducteurs, isolants ou dissipateurs. Par contre, un gaz ne peut jamais être chargé.

Accumulation, évacuation ou décharge

Le premier danger le plus courant en électrostatique est d'être persuadé qu'il est impossible d'accumuler des charges sur une installation industrielle en métal et qu'elle ne présente donc aucun risque. Ceci est à l'origine de la plupart des incidents. En effet, c'est uniquement si l'installation est correctement mise à la terre qu'il n'y a pas de danger. Cette capacité à dissiper les charges vers la terre est couramment appelée « évacuation ».

Le deuxième danger le plus courant est d'être persuadé qu'une installation correctement mise à la terre ne peut pas présenter de dangers électrostatiques. Comme expliqué précédemment, certains phénomènes de formation de charges conduisent systématiquement à la génération de charges électrostatiques sur deux entités : typiquement sur l'installation (le contenant) et sur le produit (le contenu). L'évacuation des charges par la mise à la terre ne fonctionne que pour les objets conducteurs ou dissipateurs, jamais pour les isolants. Ainsi un solvant isolant ou un matériau pulvérulent isolant ne se déchargera que très peu dans une installation conductrice, même si celle-ci est correctement mise à la terre. L'accumulation de charges sur l'isolant se poursuivra jusqu'à ce que la densité de charges maximale soit atteinte. S'ensuit alors une décharge électrostatique qui va se produire soit à l'intérieur soit à l'extérieur. Si le produit est trop chargé, la décharge n'aura lieu qu'à l'intérieur. Cette décharge peut conduire à une explosion si une atmosphère explosive est présente (figure 3).

Gaz, vapeurs, poudres, granulés, émulsions et aérosols

Les vapeurs de solvants inflammables, qui sont en général plus lourdes que l'air, peuvent toujours être enflammées par toutes les décharges électrostatiques, à part la couronne. Tous les gaz, ainsi que les vapeurs de solvants inflammables, sont répartis dans trois groupes d'explosivité. Les deux premiers, IIA et IIB, regroupent les gaz ou les vapeurs usuels. Le dernier groupe, IIC, se caractérise par des énergies minimales d'inflammation extrêmement basses ($< 0,025$ mJ) et comporte des éléments comme l'hydrogène ou l'acétylène. Une décharge en couronne n'est efficace que pour le groupe IIC. Les autres décharges sont efficaces pour tous les groupes.

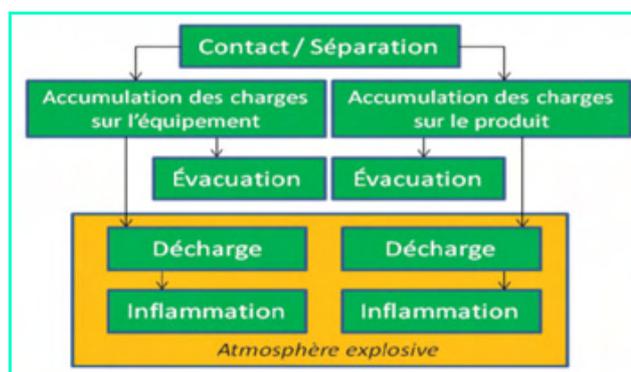


Figure 3 - Principe de base charge/évacuation/décharge [6].

Dès que le point éclair d'un solvant est inférieur à 55°C ou dès que la température de travail en production est supérieure au point éclair, toutes les décharges électrostatiques, à part la couronne, deviennent des sources d'ignition possibles.

Une poudre présente toujours une granulométrie inférieure à $0,5$ mm car au-dessus de cette valeur, il s'agit de granulés. Contrairement à des granulés, une poudre peut être enflammée par une source d'ignition d'origine électrostatique. Les risques électrostatiques pour une poudre ne peuvent être étudiés que sur la base de propriétés physico-chimiques réalisées sur un échantillon ayant une médiane inférieure ou égale à $63 \mu\text{m}$. Cette limite permet d'apprécier les risques liés à la présence de fines dans la poudre. Plus la granulométrie est petite, plus les risques sont importants. Une des grandeurs physico-chimiques les plus importantes est l'énergie minimale d'inflammation (EMI). Cette EMI représente l'énergie minimale que doit dégager une décharge électrostatique pour enflammer la poudre (figure 4). L'énergie maximale pouvant être libérée par une décharge électrostatique est inférieure à 1 J. Toutes les poudres ayant une EMI supérieure à 1 J ne posent donc aucun problème électrostatique. Plus l'EMI d'une poudre est basse, plus les risques sont importants. En dessous de 3 mJ, ces risques sont considérés comme pratiquement permanents.

Au sens électrostatique du terme, il existe deux types de poudres : les sèches et les humides. Une poudre est sèche lorsque sa teneur en solvant inflammable est inférieure à $0,5$ % en masse et inversement, elle est humide lorsque cette teneur est supérieure à $0,5$ % en masse. Cette différence est capitale, car certaines décharges électrostatiques ne sont efficaces que pour des gaz ou des vapeurs alors que d'autres le sont en permanence. Le danger provenant d'une poudre humide ne provient pas de la poudre elle-même mais des vapeurs de solvant qui en émanent et qui sont beaucoup plus faciles à enflammer (EMI de l'ordre de $0,2$ mJ) que la poudre (EMI > 1 mJ).

Lorsqu'une poudre est en présence de vapeurs ou de gaz, le système ainsi constitué est appelé mélange hybride : l'EMI et la limite inférieure d'explosivité de l'hybride sont plus basses que pour les constituants pris séparément.

Cette limite de $0,5$ % en masse est particulièrement significative à la sortie des sècheurs, car si la poudre est considérée comme sèche du point de vue analytique, elle ne l'est pas du point de vue électrostatique. Ceci conduit à des mises en zones ATEX radicalement différentes.

Dans le même ordre d'esprit, une émulsion est définie du point de vue électrostatique dès que la teneur en solide dans

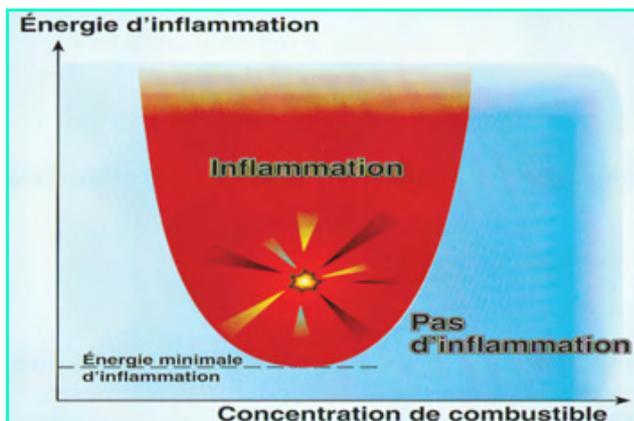


Figure 4 - L'énergie minimale d'inflammation, EMI (image issue de [6]).

le liquide est supérieure à 0,5 %. Au-delà de cette limite, il est impossible de limiter l'accumulation de charges électrostatiques du mélange isolant et donc d'éviter la décharge.

Les décharges électrostatiques

Il existe six types de décharges électrostatiques [7] : l'étincelle, l'aigrette, la glissante, la cône, la couronne, et l'éclair.

L'étincelle

L'étincelle est une décharge électrostatique entre deux conducteurs, l'un des deux au moins n'étant pas mis à la terre (figure 5a). Cette décharge électrostatique est la plus courante parmi toutes les décharges ; elle est également à l'origine de la grande majorité des incidents industriels. Les charges électrostatiques participant à la décharge proviennent d'un corps conducteur. Ainsi l'ensemble des charges présentes sur cet objet va participer à la décharge. La décharge est alors puissante, souvent visible à l'œil nu et peut enflammer des vapeurs, des gaz ou des poudres inflammables. Après la décharge, l'objet est entièrement déchargé. Une étincelle provenant d'un opérateur délivre une énergie de l'ordre de 10 mJ. Partout où des zones ATEX ont été définies, la mise à la terre des objets conducteurs est obligatoire. La seule contre-mesure pour éviter une étincelle est de mettre à la terre les objets conducteurs et dissipateurs. Mettre à la terre un conducteur revient à s'assurer que la résistance à la terre soit toujours inférieure à $10^6 \Omega$. Les opérateurs, qui ont des semelles dissipatrices, doivent présenter une résistance à la terre inférieure à $10^8 \Omega$.

Exemple d'accident industriel mettant en jeu une étincelle

Un opérateur, équipé de chaussures de sécurité dissipatrices, vaque à ses occupations sur un sol suffisamment conducteur et correctement mis à la terre. Il est à l'origine d'une décharge électrostatique de type étincelle provenant de sa main vers l'installation inox également correctement mise à la terre. Cette décharge enflamme l'atmosphère explosive présente.

Analyse : le caractère dissipateur (ou antistatique) d'un objet n'est jamais permanent (ici les chaussures). Les semelles peuvent être contaminées par une poudre ou un solvant isolant et deviennent avec le temps isolantes. L'opérateur devient alors un conducteur isolé.

Remarque : de tels exemples sont légion. Le cas des semelles dissipatrices peut être étendu à toutes les surfaces ou objets antistatiques.

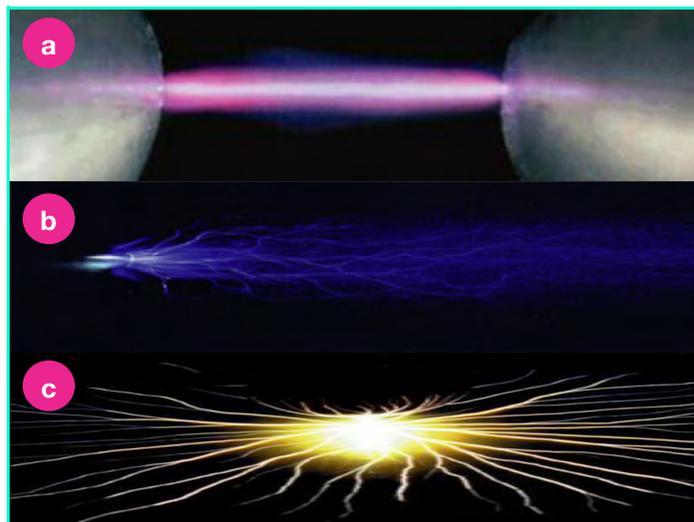


Figure 5 - (a) Étincelle ; (b) Aigrette ; (c) Glissante (images issues de [6]).

L'aigrette

L'aigrette est une décharge électrostatique entre un isolant et un conducteur (figure 5b) ; peu importe que le conducteur soit mis à la terre ou non. Les charges impliquées dans la décharge proviennent toutes de la surface isolante. Ainsi seules les charges à proximité du conducteur vont participer à la décharge : la décharge est locale, de faible intensité, rarement visible à l'œil nu. Cette décharge est facilitée si les lignes du champ électrostatique émanant de l'isolant peuvent se concentrer sur le conducteur. L'aigrette libère une énergie maximale de l'ordre de 3 mJ et ne peut enflammer que les gaz, les vapeurs et les poudres humides, mais pas les poudres sèches. Cette particularité s'explique par la répartition spatiale et temporelle de l'énergie alors qu'une étincelle de même énergie peut tout enflammer. L'étincelle libère son énergie dans un laps de temps très court (signal fin et élevé), l'aigrette libèrera la même énergie dans un laps de temps plus long et un espace plus large (signal large et faible). Afin de limiter les dangers provenant des aigrettes pour des atmosphères vapeur, gaz ou hybride, il suffit de limiter la taille des surfaces isolantes – pour une zone 1 IIC : 20 cm^2 par exemple –, ou bien limiter la taille maximale des bidons en plastique isolant en zone 1 à 5 L, etc.

Exemple d'accident industriel mettant en jeu une aigrette

Une poudre ayant une teneur en solvant inflammable supérieure à 0,5 % en masse doit être conditionnée dans un GRVS de type C. Ce GRVS est conducteur et correctement mis à la terre. Afin de protéger la poudre d'une contamination extérieure, il est décidé d'introduire une sachette isolante [4] dans le sac. Cette sachette présente une tension de claquage inférieure à 4 kV. Lors du remplissage du sac, une explosion se produit et détruit l'atelier de production.

Analyse : une tension de claquage inférieure à 4 kV prévient la formation d'une glissante mais la sachette reste tout de même isolante. La sachette se charge par tribocharging et est à l'origine d'une aigrette entre la sachette et l'opérateur, même si celui-ci est correctement mis à la terre. L'aigrette n'enflamme pas le nuage de poussière mais les vapeurs de solvant. Ensuite seulement il y a inflammation du nuage.

Remarque : tous les GRVS utilisés dans des zones explosives doivent présenter un certificat conforme à la

norme IEC61340-4-4 [4]. Cette norme fait abstraction des saches internes. Seules certaines combinaisons sont acceptables. Rares sont les fournisseurs connaissant les combinaisons sûres.

La glissante

La glissante est une décharge électrostatique mettant en général en jeu une poudre ou un liquide isolant s'écoulant dans une conduite isolante à des vitesses importantes typiques des transports pneumatiques (figure 5c). Lors d'une charge par tribocharging ou par double couche, le revêtement intérieur de la conduite va accumuler des charges d'une certaine polarité. À l'extérieur de la conduite, que ce soit un revêtement conducteur ou non, des contre-charges de polarités inverses vont s'accumuler. La glissante va alors consister en un plasma, trouant la conduite, et permettant la jonction des charges et des contre-charges : la décharge a lieu aussi bien à l'intérieur qu'à l'extérieur de la conduite.

Une glissante est très puissante et facilement repérable : elle peut percer un revêtement plastique isolant d'une épaisseur allant jusqu'à 8 mm. Elle peut enflammer toutes les atmosphères explosives possibles. Elle a la particularité d'être destructrice dans le sens où l'intégrité du système peut être compromise. Nombreux sont les accidents en milieu industriel faisant intervenir des glissantes, y compris dans des systèmes initialement parfaitement inertes. Dans le cadre de la définition de contre-mesures ATEX, l'inertage d'un système dans lequel des glissantes peuvent intervenir doit toujours être analysé très précisément. Un inertage ne prévient jamais une décharge électrostatique. Des mesures basées sur une étude des tensions de claquage, une réduction des vitesses d'écoulement ou d'augmentation de la conductivité permettent d'éliminer plus sûrement le danger inhérent aux glissantes.

Exemple d'accident industriel mettant en jeu une glissante

De l'hexaméthylidisiloxane (HMS, liquide inflammable très isolant et très corrosif) doit être transporté d'un atelier à un autre sur une distance de 100 m. À cause du caractère très corrosif du HMS, seules des conduites plastiques peuvent être utilisées. Connaissant les dangers électrostatiques liés aux aigrettes, l'atelier décide de pousser le HMS sous pression d'azote : le système est donc inerté. Afin de palier aux problèmes de manque de rigidité de cette longue conduite, celle-ci est enclâssée à l'intérieur d'une deuxième conduite conductrice mise à la terre. Après plusieurs mois d'utilisation, une explosion détruit toute la conduite et entraîne un feu important dans l'atelier.

Analyse : la vitesse d'écoulement du HMS augmente considérablement lorsqu'on pousse à l'azote. Il en découle un chargement par double couche important du HMS et de la conduite plastique. La densité de charges au niveau de la conduite plastique augmente jusqu'à ce qu'une glissante se produise entre l'intérieur et l'extérieur de la conduite isolante, conduisant à la formation d'un plasma : la conduite est trouée. Mois après mois, du HMS perle par cette fuite et s'accumule entre les deux conduites. La prochaine décharge de type glissante enflamme alors ce mélange explosif.

Remarque : la glissante est la seule décharge électrostatique « destructrice » : aucune autre décharge n'est capable de passer à travers un matériau aussi épais. Si une glissante peut se produire dans un système, un inertage peut ne pas être suffisant, contrairement à toutes les autres décharges électrostatiques.

La cône

La décharge cône est une décharge électrostatique qui ne se produit qu'avec des poudres très isolantes. Leur résistivité doit être supérieure à $10^{10} \Omega.m$. La poudre doit être préalablement chargée, typiquement lors d'un transport pneumatique, et l'installation doit avoir des particularités géométriques particulières. La granulométrie tient ici un rôle spécial. Pour toutes les décharges électrostatiques, sauf la cône, une granulométrie faible va augmenter les risques électrostatiques. Dans le cas des cônes, le risque augmente avec la granulométrie. Si la décharge en cône se produit, les fines seront alors les plus exposées. Les mesures préventives classiquement introduites en production sont basées sur la géométrie des installations, plus particulièrement des silos. Même si les cônes ne se produisent qu'en présence de poudres, elles peuvent enflammer toutes les atmosphères explosives.

Exemple d'accident industriel mettant en jeu une cône

Des céréales doivent être stockées dans un silo vertical de 30 m de haut. Lors du remplissage pneumatique avec un nouveau type de céréales, une explosion détruit le silo en béton. *Analyse* : le danger lié à une cône est, entre autres, basé sur la granulométrie et la géométrie de l'installation (le diamètre du silo). Un silo prévu pour un certain type de céréales peut ne plus convenir pour les nouvelles céréales. L'énergie dégagée par une décharge en cône peut facilement être estimée de façon empirique pour des silos ayant des diamètres inférieurs à 3 m. Cette énergie équivalente est à comparer avec l'EMI de la poudre. Si elle est supérieure, une explosion est possible.

Remarque : le cas des silos peut être extrapolé à toute enceinte recevant une importante quantité de poudre (trémie poudre, atomiseur etc.).

La couronne

La couronne est une décharge électrostatique faisant intervenir le phénomène de pointe. Elle est très rare en milieu industriel et n'a une importance significative que pour les atmosphères IIC. Elles peuvent également avoir un rôle plus important lors de l'utilisation très particulière de GRVS de type D, même pour des atmosphères IIA et IIB.

Exemple d'un accident industriel mettant en jeu indirectement une couronne

Un GRVS de type D est chargé avec une poudre sèche ayant une EMI de 100mJ. Un opérateur mis à la terre s'approche de l'installation et provoque une explosion de l'atmosphère explosive.

Analyse : de par son principe de fonctionnement (effet couronne), le GRVS provoque le chargement par influence de toute l'installation placée à moins de 1 m du sac, y compris l'opérateur. Celui-ci ne doit pas être obligatoirement mis à la terre, car l'EMI de la poudre est trop élevée ; la capacitance de l'opérateur étant trop faible. En s'approchant de l'installation non mise à la terre, il subit une étincelle allant de l'installation vers lui.

Remarque : les accidents directement liés à une couronne sont extrêmement rares et font toujours intervenir des substances du groupe IIC, plus particulièrement de l'hydrogène, car les EMI sont inférieures à 0,025 mJ. Les accidents mettant en jeu indirectement une couronne sont également rares et peuvent être observés avec des

Tableau II - Résumé des différents types de décharges électrostatiques. *GRVS : grand récipient pour vrac souple.

Type de décharge	Description	Fréquence d'observation	Dangerosité principale	Exemples
Étincelle	conducteur isolé → conducteur	très élevée	Zone ATEX 0 1 2 20 21 22	- opérateur non mis à la terre - installation mal mise à la terre
Aigrette	isolant → conducteur	très élevée	Zone ATEX 0 1	- utilisation de sacs en plastique isolant en présence de vapeurs de solvants - utilisation de bidons en plastique pour des liquides inflammables
Glissante	- solides ou liquides isolants - vitesse de transport élevée - équipement isolant	normale	Zone ATEX 0 1 20 21	- utilisation de conduites ou de revêtements isolants lors du convoyage pneumatique d'une substance isolante
Cône	- solides très isolants - solides préalablement très chargés - configuration géométrique particulière de l'installation	normale	Zone ATEX 20 21	- remplissage des silos - chargement d'une importante quantité de poudre
Couronne	phénomène de pointe	faible	Groupe IIC	- utilisation de GRVS* type D

Tableau III - Efficacité des décharges électrostatiques.

Type de décharge	Atmosphère gaz/vapeur IIA & IIB Zones ATEX 0 1 2	Atmosphère gaz / vapeur IIC Zones ATEX 0 1 2	Systèmes hybrides IIA & IIB Zones ATEX 0 1 2 20 21 22	Atmosphère poudre Zones ATEX 20 21 22
Étincelle	Explosion possible	Explosion possible	Explosion possible	Explosion possible
Aigrette	Explosion possible	Explosion possible	Explosion possible	Explosion impossible
Glissante	Explosion possible	Explosion possible	Explosion possible	Explosion possible
Cône	Explosion possible	Explosion possible	Explosion possible	Explosion possible
Couronne	Explosion impossible	Explosion possible	Explosion impossible	Explosion impossible

substances n'appartenant pas au groupe d'explosivité IIC, comme dans ce cas.

L'éclair

L'éclair est une décharge électrostatique très bien connue et contre laquelle pratiquement tous les bâtiments de production sont très bien protégés.

Un résumé des différents types de décharges électrostatiques est présenté dans le *tableau II*.

Conclusion

Reconnaître le type de matériaux (conducteur, isolant, dissipateur) présents dans un atelier de production et identifier le type de charge (tribocharging, double couche, induction, transfert, couronne) correspondant au procédé utilisé permet facilement de localiser les charges électrostatiques et de fixer son attention sur une ou deux décharges électrostatiques. Rares sont les procédés pouvant générer en même temps trois types de décharges électrostatiques différents. La décharge électrostatique de type étincelle ne doit jamais être éliminée d'une étude de sécurité, même si l'installation est *a priori* correctement mise à la terre. Elle est la cause de la plupart des incidents. Une poudre isolante présentant une EMI faible (< 3 mJ) combinée à une installation ayant un volume intérieur conséquent (> 2 m³) conduit très souvent à un risque important. En présence d'une atmosphère vapeur ou gaz, la décharge électrostatique de type aigrette ne doit pas non plus être

éliminée, même si l'installation conductrice est correctement mise à la terre. Lors du transport pneumatique d'un liquide ou d'un pulvérulent isolant dans une installation présentant un revêtement isolant, la décharge de type glissante ne doit jamais être négligée (voir *tableau III*).

Références

- [1] Directive 1999/92/CE du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 1999 concernant les prescriptions minimales visant à améliorer la protection en matière de sécurité et de santé des travailleurs susceptibles d'être exposés au risque d'atmosphères explosives.
- [2] NF EN 1127-1. Atmosphères explosives. Prévention de l'explosion et protection contre l'explosion. Partie I : Notions fondamentales et méthodologiques. Afnor, Paris, 1997.
- [3] Glor M., *Electrostatic Hazards in Powder Handling*, John Wiley & Sons, 1988.
- [4] Norme internationale IEC61340-4-4, 2005, Partie 4.4 « Classification électrostatique des grands récipients pour vrac souples (GRVS) », Première édition oct. 2005.
- [5] Brochure Thuba Switzerland « Les dangers d'allumage par charge électrostatique dans l'industrie des procédés », mai 2001.
- [6] Brochure IVSS « Statische Elektrizität », 1995.
- [7] T 033, TRBS 2153, « Vermeidung von Zündgefahren infolge elektrostatischer Aufladung », BG RCI, 2009.



Ancien élève de l'École de Chimie de Mulhouse, avec pour spécialités la sécurité des procédés, **Jean-Michel Dien** est titulaire d'un DESS dans ce domaine ainsi que d'un doctorat ayant pour thème les décompositions autocatalysées. Il a travaillé près de dix ans chez Wacker-Chemie en Allemagne comme responsable du Groupe Sécurité et Optimisation et du Pilote. Il a rejoint l'Institut Suisse de Sécurité en 2003 et dirige la partie internationale de SWISSI Process Safety* en tant qu'expert et conseiller dans les domaines de la sécurité des procédés, plus particulièrement en électrostatique et dans le cadre ATEX. L'étude et l'utilisation sûre des GRVS/FIBC dans l'industrie sont l'une de ses principales activités à côté de la sécurité thermique des procédés.

* Swiss Institute of Safety & Security, Schwarzwaldallee 240, WRO-1055.5.26, CH-4002 Bâle (Suisse).
Courriel : jean-michel.dien@swissi.ch

La prévention des risques dans les laboratoires de chimie français, XIX^e-XX^e siècles

Laurence Lestel

Résumé La sécurité au laboratoire de chimie a d'abord été perçue à travers les risques courus par les manipulateurs. Ainsi, les accidents les plus graves ont été régulièrement reportés et commentés dans la littérature. Au XIX^e siècle, les locaux sont souvent mal adaptés et quelques timides mesures de prévention apparaissent. Le développement industriel conduit à édicter les premières mesures sanitaires destinées à protéger l'ouvrier dans les usines, manufactures et ateliers. L'hygiène industrielle est enseignée à l'École Centrale dès le XIX^e siècle, puis à partir de 1905, par Heim de Balsac au Conservatoire des Arts et Métiers. Les locaux des laboratoires de chimie se modernisent. Dans les années qui suivent la Seconde Guerre mondiale, on assiste en France à un renforcement de la législation relative à la prévention des risques, à l'étiquetage des substances dangereuses ou à la sécurité des lieux de travail. Les laboratoires n'appliqueront que peu à peu ces législations, les Comités d'hygiène et de sécurité n'apparaissant que dans les années 1990 dans les universités.

Mots-clés Sécurité, prévention, histoire, laboratoires, législation française.

Abstract **Risk prevention in French chemical laboratories, 19th-20th centuries**
Chemical risks in laboratories were first seen through the risks to handlers. Thus, the most serious accidents have been regularly reported and discussed in the literature. In the 19th century, the laboratories are not well-suited. A few preventive measures appear. The driver for enacting the first sanitary measures to protect the workers was the industrial development. In France, industrial hygiene is taught at the "École Centrale" in the 19th century, then from 1905 by Heim de Balsac at the "Conservatoire des Arts et Métiers". The chemical laboratories improved their installation. The years after the Second World War were marked by a strengthening of legislation for the prevention of risks, for labelling hazardous substances or for the promotion of the safety of workplaces. The laboratories applied only gradually these laws. The Health and Safety Committees appeared only in the 1990's in the Universities.

Keywords Security, prevention, history, laboratories, French legislation.

Pictogrammes bien en vue, consignes de sécurité apprises à tout nouvel entrant, stockage des produits chimiques en armoires extérieures, boîtes de gants de toutes sortes à disposition... ce qui touche à la sécurité dans les laboratoires de chimie a nettement évolué ces dernières années. De nombreux ouvrages concernant ces préoccupations sont édités [1] et l'utilité des cours de sécurité en laboratoire est affirmée. Dès le début du XIX^e siècle, les trois volets de la sécurité : création et diffusion du savoir, aménagement des locaux et protection individuelle du travailleur, ont été présents. Mais ce n'est que très progressivement que s'est effectué le passage d'une démarche de précaution ou de protection de l'individu à une attitude de prévention, dans le monde industriel, à la fin du XIX^e siècle, puis à l'institutionnalisation de cette prévention après la Seconde Guerre mondiale. C'est cette évolution que traitera ce présent article, de manière non exhaustive, car en l'absence de législation spécifique, les sources d'information sont parcellaires. En effet, la législation instituant des Comités d'hygiène et de sécurité dans les établissements publics est extrêmement récente au regard de l'histoire (1982).

Les accidents dans les laboratoires de chimie au XIX^e siècle

Les accidents reportés dans la littérature

Si certains accidents sont bien connus de tous, comme l'explosion qui eut lieu pendant le cours de Rouelle au Muséum, lors d'un essai d'inflammation spontanée de l'essence de térébenthine sous l'effet de l'acide nitrique pur [2], bien d'autres émaillent les biographies des chimistes français ou étrangers, relatés dans des échanges épistolaires ou publiés dans des revues comme les *Annales de chimie* [3]. Ces compilations d'accidents concernent essentiellement le XIX^e siècle [4], même s'il arrive qu'au hasard d'une lecture, on soit informé d'un accident contemporain [5].

Un témoignage révélateur nous est fourni par la thèse de médecine de Jules Adrien Thelmier, intitulée « Des accidents dans les laboratoires de chimie » et soutenue en 1866 à Paris [6]. Ce jeune préparateur de chimie minérale au laboratoire de la Faculté de médecine de Paris, lui-même victime de plusieurs accidents dont une explosion de fulminate d'argent

Tableau I - « *Table des substances principales ayant occasionné des accidents avec le nom des chimistes auxquels ces accidents sont arrivés* », extrait de la thèse de Thelmier [6].

Substance	Nom des chimistes	Substance	Nom des chimistes
Acétate de chlore	<i>Lipmann</i>	Chlor. de phosph. et potassium	<i>Wurtz</i>
Ac. carbonique (solidific. de l')	<i>Osmin Hervy</i>	Coton-poudre	<i>Eugène D.</i>
Acide cyanhydrique	<i>Pihan-Dufeillay</i>	Cyanure de mercure	<i>Thelmier</i>
Acide chlorhydrique		Éther	<i>Polydore Boullay</i>
Acide fluorhydrique	<i>Lesueur, Derosne</i>	Éther et azotate d'uranium	<i>Leconte</i>
Acide hypoazotique		Hydrocarbures de la houille	<i>Mansfield</i>
Acide phosphorique		Hydrogène	<i>Chimiste anglais</i>
Acide sulfhydrique	<i>Fordos</i>	Hydrogène arsenicé	<i>Gehlen B., Chimiste allemand</i>
Acide sulfurique	<i>Méhu</i>	Iodure d'azote	<i>Filhol</i>
Alcool anylique (sic)	<i>Anonyme</i>	Mercure	<i>V. Regnault</i>
Antimoniure de potassium	<i>Fordos, V. Regnault</i>	Mercure méthyle	<i>Ulrich, Sloper, Odling</i>
Agent détonant ou fulminate d'argent	<i>Barruel, Thelmier</i>	Nitrate de méthyle	<i>Anonyme</i>
Bioxyde d'azote et vapeurs de sulfure de carbone	<i>Liebig</i>	Oxalate d'argent	<i>Oppenheim</i>
Brome	<i>Anonyme</i>	Peroxyde d'acétyl	<i>Brodie</i>
Cacodyle		Phosphore	<i>Pelletier Père, Élève de l'École Pratique de Pontevès, Délis, Isidore Pierre</i>
Chalumeau à gaz hydrogène et oxygène		Potassium et sodium	<i>Malaguti</i>
Chlorate de potasse, mélanges détonants avec	<i>Pharm. de Munich, Liebig</i>	Sublimé corrosif	<i>Thénard</i>
Chlore	<i>Lasègue, Thelmier, Dingé, Émile Hubert, Faraday</i>	Zinc (purification du)	<i>Préparateur anonyme</i>
Chlorure d'azote	<i>Dulong</i>		

qui lui a inspiré son sujet de thèse, constate qu'il n'existe pas d'ouvrage sur les causes des accidents dans les laboratoires, malgré la fréquence de ces accidents « *qui se produisent journellement* ». Il mène sa propre enquête, écrivant à de nombreux chimistes français et européens afin qu'ils lui décrivent les circonstances des accidents dont ils ont été victimes, dans le but d'en éviter la répétition. Thelmier classe les accidents en trois types : brûlures, empoisonnements et explosions. Ces accidents ont concerné tous les grands chimistes : Berthelot, Liebig, Wurtz, Regnault... (*tableau I*). Tous ne sont pas aussi dramatiques que ceux ayant causé la mort de Polydore Boullay, un des collaborateurs de Jean-Baptiste Dumas, brûlé par de l'éther qui s'est enflammé, ou la mort du préparateur Derosne à l'École polytechnique, exposé à des vapeurs d'acide fluorhydrique [7]. Et celle d'Osmin Hervy, préparateur des cours de chimie de l'École de pharmacie, mutilé par l'explosion d'un appareil en fonte servant à la solidification de l'acide carbonique. Les explosions sont la cause principale des accidents auxquels les chimistes sont exposés. Thelmier relate de très nombreuses blessures à l'œil par des fragments de verre (Berthelot par exemple). Ces accidents ont lieu dans des laboratoires où les conditions matérielles sont loin d'être parfaites.

Les locaux des laboratoires parisiens

Au cours du XIX^e siècle, les lieux où l'on peut pratiquer la chimie sont rares, et peu ont la richesse du laboratoire qu'avait équipé Lavoisier à l'Arsenal. Les lieux sont généralement exigus et mal aérés, comme le laboratoire de chimie de l'École de pharmacie de Paris, monté par Bussy en

1831 et situé jusqu'en 1857 dans un sous-sol [8]. La Faculté des sciences de Paris ne dispose en 1846 que d'un laboratoire qui expose l'établissement aux risques d'incendie les plus graves « *obligé qu'il est de profiter d'une foule de recoins obscurs pour loger les produits ou les appareils qui ne peuvent se placer dans son étroite collection* » [8]. Alors que les étudiants doivent, pour soutenir leur doctorat, effectuer un travail de laboratoire (loi de l'Enseignement supérieur de 1808), le laboratoire de la Sorbonne ne sera financé qu'à partir de 1855, grâce à l'insistance de Jean-Baptiste Dumas [9]. Le laboratoire fut installé dans les vieilles masures qui bordaient alors la Sorbonne, le long de la rue Saint-Jacques. On avait dû percer les murs pour relier les bâtiments disparates dont les sols se trouvaient à des niveaux différents. Cette « misère » dura jusqu'en 1892, date à laquelle la Sorbonne fut enfin reconstruite. Ces laboratoires n'ont aucune obligation légale. Alors que les laboratoires de recherches chimiques sont soumis à autorisation en Belgique, à la suite du décret français du 15 octobre 1810 sur les établissements classés que Napoléon leur a également imposé, les laboratoires français ne font pas partie de la nomenclature associée au décret [10]. En l'absence de conditions générales de sécurité, c'est donc la sécurité personnelle du travailleur qui est renforcée.

La protection individuelle des chimistes

En l'absence de documents réglementaires, on ne peut ici que rapporter des exemples de protections préconisées lors de manipulations considérées à risque. Il est suggéré d'utiliser des pinces longues pour saisir un creuset

contenant du métal en fusion, des gants en caoutchouc pour manipuler des acides concentrés. Thelmier indique que Lesueur, chef de travaux chimiques à la Faculté de médecine, n'aurait pas été brûlé au deuxième degré en 1853 par des vapeurs épaisses d'acide fluorhydrique s'il avait pris les précautions « *bien connues* » de mettre des gants enduits d'un corps gras, « *sur lesquels l'acide fluorhydrique eût été sans action* ». La fragilité du verre conduit à prendre un certain nombre de précautions. Un récipient en verre que l'on fait chauffer dans un bain d'huile doit être entouré d'un manchon de fer, nous précise Thelmier. La fragilité de la fonte, responsable de la mort de Hervy, a conduit à remplacer celle-ci par du fer forgé doublé de plomb à l'intérieur. Opérer à feu nu sur une substance explosible implique de recouvrir d'une toile métallique le creuset ou le matras qui la renferme. Dans tous les cas, il est utile de se protéger le visage « *à l'aide d'un masque en fils métalliques plus fins que ceux dont on fait usage dans les salles d'armes* » [6]. Ces quelques précautions sont probablement loin de couvrir tous les cas de figure, alors que l'expérimentation en chimie devient de plus en plus riche et complexe au cours du XIX^e siècle, grâce notamment au développement de la chimie organique. Les premiers règlements intérieurs stipulant les conditions de manipulation viendront plutôt de l'industrie où le nombre de réactions portées à grande échelle est plus limité et leurs effets néfastes plus faciles à identifier qu'à la petite échelle du laboratoire.

Les débuts de la prévention structurée

Création d'institutions spécifiques

Alors que les débuts de la grande industrie chimique à la fin du XVIII^e siècle avaient conduit l'Institut de France à se demander si « *les manufactures qui exhalent une odeur désagréable peuvent [...] être nuisibles à la santé ?* », la santé des ouvriers n'est en fait pas bien prise en compte avant la fin du XIX^e où le mouvement hygiéniste s'intéresse aux maladies professionnelles liées à l'usage du plomb (saturnisme), du mercure (hydrargyrisme), ou du phosphore [11]. La loi sur l'hygiène et la sécurité des travailleurs est promulguée le 12 juin 1893. Apparaissent ainsi des lieux de création et de diffusion du savoir hygiéniste, comme le Conseil supérieur d'hygiène publique de France (créé en 1848), la Société de médecine publique et d'hygiène professionnelle (créée en 1877), contribuant à la parution de revues comme les *Annales d'hygiène publique et de médecine légale* (depuis 1829), et la *Revue d'hygiène et de police sanitaire* (depuis 1879). En marge des expositions universelles, se tiennent des congrès d'hygiène. Les architectes et les pharmaciens, présents dans les premiers congrès, en seront bientôt écartés : « *Si le congrès d'hygiène admet les pharmaciens, il se verra bientôt forcé d'admettre les plombiers, par exemple, on se trouvera exposé à voir une série de professions du bâtiment, du vêtement et de l'alimentation y célébrer leurs produits* » [12]. Se perd ainsi la possibilité d'y rencontrer les fabricants de matériels de sécurité...

L'hygiène industrielle commence à être enseignée à l'École centrale (cours de Parent-Duchatelet en 1830-32, d'Henri Milne-Edwards en 1834-35), et au Conservatoire national des arts et métiers (CNAM) (Ulysse Trélat, 1828). Ces cours deviennent permanents à l'École centrale à partir de 1885 sous la houlette du vétérinaire Saint-Yves Ménard,

puis au CNAM où une chaire attribuée à Frédéric Heim de Balsac est créée en 1905 [13].

Les initiatives industrielles

Dans le domaine industriel, l'une des premières et plus célèbres initiatives, en termes de prévention pour améliorer la sécurité des travailleurs, est la lampe que Davy mit au point pour les mineurs en 1816 [13].

Mais le danger qui a incité les industriels à s'organiser est celui des accidents des machines à vapeurs. À la suite d'un rapport très connu de Louis-René Villermé, la Société des industriels de Mulhouse, sous la houlette de Frédéric Engel-Dollfus, crée en 1867 une branche destinée à contrôler les appareils à vapeurs de ses adhérents. Cette première association industrielle préventive essaiera à Rouen (1879), puis à Paris (1883), l'association parisienne prenant ensuite le nom d'Association des industriels de France pour préserver les ouvriers des accidents du travail (AIF). Pour notre propos, leur initiative la plus remarquable est la publication d'affiches de sécurité très colorées sur les situations de travail dangereuses, où l'ouvrier fait preuve d'imprudences. Ces affiches seront largement diffusées, contribuant à une prise de conscience de la nécessité d'améliorer les conditions de travail pour éviter les accidents.

L'AIF se préoccupe également de la sécurité personnelle de l'ouvrier en organisant, par exemple, un concours de lunettes de sécurité, remporté en 1892 par M. Simmelbauer (de Montigny-lès-Metz) [14] (figure 1).

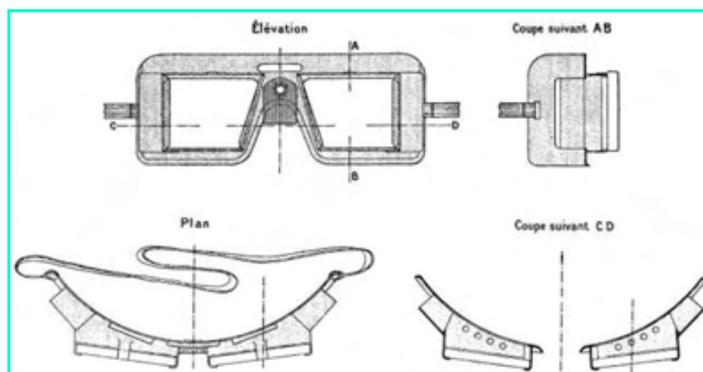


Figure 1 - Lunettes de sécurité présentées par M. Simmelbauer (de Montigny-lès-Metz) lors du Concours ouvert par l'Association des industriels de France en 1892 : 1^{er} prix [14].

La prévention dans les laboratoires

Les laboratoires institutionnels n'étant toujours pas concernés par la législation, la littérature est peu abondante. Citons le catalogue Jouan relatif aux « Installations et appareils de laboratoires » qui nous permet de décrire un laboratoire moderne des années 1930 [15]. La Maison Jouan est installée à proximité de ses utilisateurs, boulevard Saint-Germain, comme beaucoup de fabricants d'appareils scientifiques qui travaillent main dans la main avec les laboratoires. Ainsi, c'est à la demande de Charles Dufraisse, alors sous-directeur du laboratoire de chimie organique du Collège de France, plus tard titulaire de cette même chaire, que Jouan fabrique un nouveau type de sorbonnes, dites à éclipse (figure 2, p. 48).

Ce catalogue Jouan de 1933 comprend plusieurs paragraphes de généralités sur l'aménagement des laboratoires décrivant : la nature des sols (en bois, en

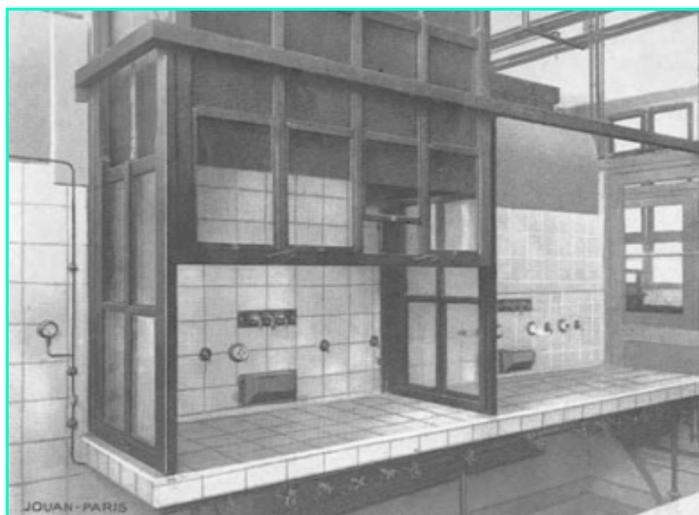


Figure 2 - Sorbonne à éclipse Dufraisse-Jouan installée au Collège de France (vers 1930) [15].

agglomérés magnésiens, en carreaux de grès cérame, le ciment devant être proscrit parce qu'attaquable aux acides et toujours poussiéreux), les murs (revêtus de carreaux de faïence dure ou de grès), les fenêtres et portes (toujours ouvertes de dedans en dehors pour faciliter la sortie en cas d'incendie), le chauffage, les canalisations (les siphons peuvent être en plomb s'ils ne sont pas destinés à recevoir du mercure...), les mesures de lutte contre les incendies (canalisations d'eau, lances et tuyaux souples permettant de noyer tous les points des locaux, extincteurs à tétrachlorure et extincteurs à mousse carbonique, caisse à sable, douche puissante à la sortie de toutes les pièces où sont manipulées des substances inflammables). Les illustrations représentent du matériel installé dans les laboratoires de chimie minérale et de chimie organique du Collège de France, du laboratoire de recherche de l'Institut Pasteur, de celui de l'Institut Fournier, etc. Il serait intéressant de comparer ce bon niveau d'équipement de sécurité des laboratoires parisiens avec celle existant en province où les écoles de chimie développeront à leur tour leurs laboratoires d'enseignement et de nombreuses activités de recherches.

La prévention institutionnalisée

L'Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS)

L'indemnisation des accidents du travail avait été acquise par la loi du 9 avril 1898. Mais le mécanisme d'indemnisation était indépendant de toute mesure de prévention. Lors de la création de la Direction de la Sécurité Sociale au sein du Ministère du Travail en 1946, ces deux aspects sont clairement identifiés. La sous-direction des accidents du travail y est rattachée et la loi du 30 octobre 1946 prévoit la création de l'Institut National de Sécurité (INS), un organisme technique chargé des études, de la recherche et de la diffusion de la documentation relative à la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles. Sa gestion, critiquée dans les années 1950, a conduit à la réorientation de ses activités vers la recherche appliquée, justifiant son changement de nom en avril 1968 [16]. L'INRS est très présente dans les laboratoires et les ateliers à travers ses affiches de sécurité. À la suite des Journées de l'innovation et de la recherche dans l'enseignement de la chimie (JIREC)

sur la sécurité et la protection de l'environnement dans l'enseignement de la chimie en 1998, l'INRS entreprend la rédaction et la diffusion de plusieurs brochures sur le sujet [17], entraînant une prise de conscience qui conduira certains enseignants à publier régulièrement des informations sur la sécurité dans les laboratoires dans le *Bulletin de l'union des physiciens*. Grâce à ces initiatives particulières, les bonnes pratiques de laboratoires se répandent dans les laboratoires d'enseignement.

Les Comités d'hygiène et de sécurité

Nombreux sont les textes législatifs relatifs aux Comités d'hygiène et de sécurité dans les entreprises. Des comités ont existé dans les grandes entreprises depuis la fin des années 1920 [16]. Ils ont été institués par le décret du 4 août 1941, puis repris dans le décret 47-1430 du 1^{er} août 1947. Un Comité consultatif de l'hygiène scolaire et universitaire est bien promulgué par décret 45-2081 le 8 septembre 1945, complété par le décret 46-2470 du 6 novembre 1946. Cependant, l'institution des Comités d'hygiène et de sécurité pour les administrations de l'État et les établissements publics de l'État n'interviendra qu'en mai 1982 (décret 82-453 du 28 mai). Ce décret n'aura pas de conséquences immédiates sur la prévention et la sécurité dans les laboratoires puisque ceux-ci ont déjà pris nombre de mesures préventives. Les contraintes se renforceront lors de la publication du décret 95-680 du 9 mai 1995, introduisant des ingénieurs hygiène et sécurité dans les universités [18].

Parmi les avancées notables de la seconde moitié du XX^e siècle est l'obligation de l'étiquetage des produits commerciaux. Les premiers décrets français sur le transport des matières dangereuses (en grande quantité) ont été pris dans les années 1930. Chaque pays mit en place ses propres classes de risques (voir figure 3). L'harmonisation européenne ne s'effectua que suite à la directive européenne de 1967 (67/548/CEE), qui a conduit à la définition de pictogrammes, dont la signification a été largement diffusée par l'INRS. Les produits chimiques n'ayant pas de date de péremption, de vieux flacons sans aucune indication de risque ou de toxicité existent encore cependant dans tout laboratoire.

Par ailleurs, le stockage en armoires sécurisées ou la récupération contrôlée des déchets ont contribué à normaliser la situation des laboratoires par rapport aux



Figure 3 - Étiquettes réglementaires pour le transport de l'acide sulfurique (© INRS, 1957) [19].

règles en vigueur dans l'industrie. Petit à petit, aidé par les formations en hygiène et sécurité maintenant régulièrement dispensées, chacun dans un laboratoire prend conscience de la dangerosité de certaines pratiques et adopte des comportements prenant en compte les consignes de prévention.

Conclusion

Deux siècles ont séparé les débuts de la pratique régulière de l'expérimentation chimique en laboratoire de la mise en place de laboratoires soumis à des règles strictes de prévention.

Les facteurs d'avancement ont été la prise en compte du risque « journalier » dans les laboratoires de chimie au XIX^e siècle, le développement de locaux dédiés de mieux en mieux dotés et donc équipés, et un renforcement de la législation d'un État très présent après guerre.

Les avancées concernent en premier lieu la sécurité de la personne équipée de lunettes, de gants, etc., l'aménagement des locaux avec des matériaux adéquats, des hottes et des mesures anti-incendies, puis des consignes de plus en plus codifiées après la mise en place des Comités d'hygiène et de sécurité dans les établissements universitaires, au milieu des années 1990. Mais la sensibilisation des acteurs avait heureusement démarré bien avant, chaque chimiste ayant pour tâche de se familiariser avec les propriétés des produits qu'il est susceptible d'employer, dès les débuts de son apprentissage.

Notes et références

- [1] Un des premiers est celui d'André Picot et Philippe Grenouillet, *La sécurité en laboratoire de chimie et de biochimie*, Tec & Doc, Paris, 1989.
- [2] Jaussaud P., *Pharmaciens au Muséum*, Éditions du MNHN, 1998, p. 97.
- [3] Par exemple, la mort de Gehlen qui a inhalé du gaz hydrogène arseniqué (AsH₃), rapportée dans les *Annales de chimie* en 1815.
- [4] Soloveichick S., Toxicity: killer of great chemists?, *J. Chem. Educ.*, 1964, 41(5), p. 282 ; Bram G., Trong Anh N., Chimie, la science de tous les dangers, *L'Act. Chim.*, mai 1993, p. 85 ; Jacques J., Explosions historiques, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 1997, 325, série IIb, p. 99.
- [5] Par exemple, la mort d'une chercheuse américaine, mal protégée du diméthylmercure par des gants en latex, reportée par J.-L. Marendaz dans *L'Act. Chim.*, avril 1998, p. 25.

- [6] Thelmer J.-A., *Des accidents dans les laboratoires de chimie*, J.B. Baillière et Fils, 1866 (à la Bibliothèque Inter-Universitaire de Médecine, BIUM).
- [7] Cet exemple complète ceux donnés par Myriam Scheidecker, Histoire de la découverte du fluor : un record dans les épisodes tragiques de la chimie, *Actes des 15^e JIREC : Sécurité et protection de l'environnement dans l'enseignement de la chimie* (en ligne sur <http://chimie.iut-bv.univ-fcomte.fr/pages/fr/15-jirec-1998-besancon-448.html>).
- [8] Sordes R., *Histoire de l'Enseignement de la Chimie en France, Les enquêtes de la Société de chimie industrielle*, Chimie et Industrie, Paris, 1928.
- [9] Kosterman L., A research school of chemistry in the nineteenth century: Jean-Baptiste Dumas and his research students, Part 1 and 2, *Annals of Science*, 1985, 42, p. 1.
- [10] Napias H., *Manuel d'hygiène industrielle*, Masson, 1882, p. 72 (sur gallica.bnf.fr).
- [11] Voir le dossier « Les maladies professionnelles : genèse d'une question sociale (XIX^e-XX^e siècles) », P.-A. Rosental, C. Omnès (coord.), *Revue d'Histoire Moderne et Contemporaine*, 2009, 56-1.
- [12] 8^e Congrès international d'hygiène et de démographie, Budapest, 1894, cité par Anne Rasmussen, « L'hygiène en congrès (1852-1912) : circulation et configurations internationales », *Les hygiénistes. Enjeux, modèles et pratiques*, P. Bourdelais, Belin, 2001, p. 213.
- [13] Valentin M., *Travail des hommes et savants oubliés. Histoire de la médecine du travail, de la sécurité et de l'ergonomie*, Docis, 1978, p. 266 ; voir aussi Viet V., *Les voltigeurs de la République, l'inspection du travail en France jusqu'en 1914*, CNRS, 1994.
- [14] Mamy H., Les lunettes d'atelier, *Revue d'hygiène et de police sanitaire*, 1893, 15, p. 123.
- [15] *Catalogue Jouan, Installations et appareils de laboratoires*, [s.d.] (1933).
- [16] Viet V., Ruffat M., *Le choix de la prévention*, Paris, *Economica*, 1999 ; voir aussi Boisselier J., *Naissance et évolution de l'idée de prévention des risques professionnels*, 2^e éd., Éditions INRS, 2008.
- [17] La première est celle de Triolet J., Mairesse M., *Manipulations dans les laboratoires de chimie : risques et prévention*, ED 2092, INRS, 1998 (communication de B. Montfort).
- [18] Voir l'article de Kotzyba-Hibert F., Évolution des pratiques hygiène et sécurité dans les laboratoires de chimie (1982-2002), *L'Act. Chim.*, oct. 2003, p. 46.
- [19] Vallaud A., Salmon P., *L'hygiène et la sécurité dans l'emploi des acides forts. I : L'acide sulfurique et ses dangers*, INS, Paris, 1957, p. 160.



Laurence Lestel
est chercheur au CNRS*.

* UMR 7619 Sisyphe, Université Pierre et Marie Curie, Case 123, 4 place Jussieu, F-75252 Paris Cedex 05.
Courriel : laurence.lestel@upmc.fr



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

CNRS Formation Entreprises



du 20 au 24 septembre 2010 à TOULOUSE (31) **Introduction à la rhéologie et à la rhéométrie : module écoulement**

du 30 septembre au 1 octobre 2010 à GIF SUR YVETTE (91) **Optimisation de la séparation en analyse HPLC : utilisation d'un logiciel prédictif *Nouveau***

du 4 au 8 octobre 2010 à VILLEURBANNE (69) **Catalyse et environnement : mise en œuvre des matériaux catalytiques**

du 4 au 7 octobre 2010 à LE MANS (72) **Synthèse, caractérisation et purification de chimiothèques**

du 26 au 28 octobre 2010 à SOLAIZE (69) **Introduction à la rhéologie et à la rhéométrie : module viscoélasticité linéaire**

du 15 au 17 novembre 2010 à MARSEILLE (13) **Le risque chimique : connaissance et prévention niveau II**

Stage à la carte. **Techniques chromatographiques HPLC et couplages LC-MS *Nouveau***

Stage à la carte. **Spectroscopie d'absorption dans l'infrarouge et couplages TGA-IR, microscopie/IR**

Nous consulter à SOLAIZE (69)

Centre de ressources en formation
Un problème de formation particulier ?
N'hésitez pas à nous consulter :
- par mail à ressources@cf.cnrs-gif.fr
- par téléphone au 01.69.82.44.96

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

Livres



Fabuleux hasards Histoire de la découverte de médicaments

C. Bohuon, C. Monneret
139 p., 14 €
EDP Sciences, 2009

Quel chercheur n'a rêvé un jour de découvrir un nouveau médicament ? Mais que seraient, souvent, le talent, le travail, la persévérance sans un « fabuleux hasard » ? Ce sont ces découvertes qui, comme le soulignent les auteurs, « se produisent parfois à la faveur de circonstances liées au hasard, la sagacité du chercheur permettant alors d'en tirer profit » qui sont le sujet de ce livre. Pour désigner cette heureuse alliance du hasard et du savoir, l'anglais utilise aujourd'hui un terme créé au XVIII^e siècle : « serendipity », en référence à un conte où les trois princes de Serendip trouvaient ce qu'ils ne cherchaient pas. Quant à Louis Pasteur, il affirmait que « le hasard ne favorise que des esprits préparés ». C'est ce fil rouge qui a guidé le choix de la trentaine de découvertes présentées dans le livre.

Ces découvertes couvrent un bon siècle, depuis celles dont l'histoire est ancienne, comme l'aspirine, jusqu'au récent Viagra®. Elles concernent des classes de médicaments bien différents, depuis la pénicilline jusqu'aux médicaments utilisés en cancérologie (cis-platine, Navelbine®, Taxotère®...), en passant par la pilule contraceptive. Mais c'est sans doute dans le domaine des médicaments psychiatriques que la sérendipité a joué le plus grand rôle avec les découvertes d'anxiolytiques, hypnotiques, antidépresseurs...

L'écriture est alerte, les illustrations bien choisies, les encadrés pertinents. Ce livre brosse avec bonheur les traits marquants des principaux acteurs et laboratoires concernés et leurs péripéties avant le succès final. Sans oublier quelques ombres : l'attribution de la paternité d'une découverte, voire d'un prix Nobel, occulte parfois la dimension collective de sa genèse. L'hommage rendu à quelques oubliés de l'histoire est aussi l'un des charmes de ce livre. Il s'agit là d'un ouvrage à mettre entre toutes les mains et à consommer sans modération.

Annette Tardieu



Origin of life Chemical approach

P. Herdewijn, M.V. Kisakürek (eds)
418 p., 95 £
Wiley-VCH, 2008

Cet ouvrage spécialisé constitue une somme sur le sujet dont la lecture demande quelques connaissances de base en biochimie faisant partie du bagage indispensable des scientifiques d'aujourd'hui. Les auteurs, qui ont rassemblé

vingt-cinq contributions, en hommage à Leslie E. Orgel et Stanley L. Miller, parues initialement dans *Chemistry & Biodiversity*, précisent dans la préface les limites de leur entreprise : ils se borneront à rapporter des expériences qui accréditent les théories selon lesquelles certaines molécules ou processus chimiques pourraient être impliqués dans l'origine de la vie. L'ouvrage peut, en effet, être qualifié d'expérimental. Cinq équipes françaises figurent dans cette sélection très internationale : J. Ninio (Laboratoire de physique statistique, ENS), C. Torchet et M.-C. Maurel (Biochimie de l'évolution et adaptabilité moléculaire, Paris 6), A. Brach (Centre de biophysique moléculaire, CNRS Orléans), P. Marlière (Génoscope, Centre national de séquençage, Évry), F. Morvan et J.-J. Vasseur (Institut des biomolécules Max Mousseron, Montpellier 2). Les articles sont accompagnés d'abondantes bibliographies. L'étude s'ouvre par un rappel historique des travaux de chercheurs qui, depuis deux siècles, à la suite de Galvani, ont tenté d'expliquer la vie par un phénomène physique. L'auteur, A. Lazcano, fait d'un article paru en 1944* le point de départ du développement de la biologie moléculaire qui a établi le rôle central des acides nucléiques dans l'hérédité. Selon lui, la vie est le résultat de l'émergence de matériaux prébiotiques, de leur organisation et d'un processus d'évolution darwinien. A. Eschenmoser et son groupe signalent la réaction remarquable, pH-dépendante, de type aldolisation, d'un classique de la chimie prébiotique, le 2,3-diaminomalonitrile (tétramère-HCN), avec l'éthanal, ce qui laisse entrevoir une relation potentielle du tétramère-HCN avec les constituants du cycle de Krebs précurseurs d'acides aminés. L'émergence de la vie étant le produit de la chimie et de la sélection, C. de Duve n'élimine pas la possibilité que certaines conditions soient suffisamment reproductibles pour conduire à la vie d'êtres conscients et intelligents ailleurs que sur Terre. G. Wächtershäuser examine la théorie de l'origine de la vie dans l'émergence d'un organisme pionnier né d'exhalaisons volcaniques et constitué de complexes organométalliques catalytiquement actifs. A.Y. Mulikdjanian et

M.Y. Galperin tentent de concilier deux écoles qui font dériver la vie, l'une de l'émergence spontanée de « réplicateurs » type ARN, l'autre de cycles chimiques autocatalytiques de complexité croissante. La clé du scénario envisagé serait l'irradiation par des UV, à la fois force motrice et facteur de sélection dans les premiers stades de l'évolution. Concilier les deux points de vue est aussi l'objectif de J. Ninio qu'il fonde sur des erreurs de réplication : une séquence d'ARN pourrait être, dit-il, en même temps une séquence inerte quand elle est copiée exactement, et devenir un ribozyme quand un nucléotide chimiquement réactif s'introduit accidentellement dans la séquence pendant la réplication. P.L. Luisi développe trois exemples de « synthèse biologique chimique », la synthèse biologique étant la création par génie biologique de formes de vie (bactéries) qui n'existaient pas tandis que la synthèse biologique chimique est l'invention de structures chimiques nouvelles (protéines, acides nucléiques, vésicules). Dans la vaste librairie de molécules nouvelles, la question est de savoir pourquoi et comment elles ont été éliminées de la banque de molécules naturellement existantes...

Cet aperçu suffira pour faire voir la richesse et la convergence des pistes explorées dans cet ouvrage, très complet, bien présenté, bien illustré, et pour déterminer les chimistes à se plonger dans l'examen d'une question fondamentale.

Josette Fournier

*Avery O., MacLeod C., McCarthy M., *J. Exp. Med.*, 1944, 79, p. 137.

À signaler

Click chemistry for biotechnology and materials science

J. Lahann (ed)
432 p., 115 €
Wiley, 2009

Vous pourrez lire l'analyse d'**Introduction au génie des procédés** (D. Ronze), faite par Jean-Pierre Dal Pont, sur www.lactualitechimique.org, en téléchargement libre sous format pdf via le sommaire en ligne de ce numéro.

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° 926 (juillet-août-septembre 2010)

- Éditorial : L'enseignement des sciences en France : peut-on encore y croire ?, par le Bureau national.
- Phénomènes aux électrodes dans les cellules de conductimétrie, par T. Zabolon.
- Prix Nobel de chimie 2009, par A. Mathis.
- Titrages acido-basiques de mélanges contenant une espèce forte et une espèce faible : successifs ou simultanés ?, par L. Lopes.
- Histoire de la chimie (partie 2), par J.-F. Le Maréchal, H. Bastard, M.-C. Dubief, S. Maret.
- 2011, Année internationale de la chimie, par M. Izbicki, A. Gilles.
- La chimie, les jeunes et la société, par la rédaction de l'UdPPC.
- La classification périodique, un dossier par semaine, par M. Izbicki.
- Énoncé du concours général des lycées.

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

La « chimie click »

Quelles perspectives pour les polymères ?

Julien Bernard, Éric Drockenmuller, Étienne Fleury, Jean-Pierre Pascault, Laurent Fontaine et Jean-Claude Daniel

Quelques notions de base à propos de la « chimie click »

L'article de Romain Lucas *et coll.*, publié récemment dans *L'Actualité Chimique* [1], a présenté en détail et de façon très didactique le concept de « chimie click » introduit en 2001 par K. Barry Sharpless [2]. Cet auteur a regroupé sous ce terme de « click chemistry » toutes les réactions chimiques capables de former très rapidement et efficacement des intermédiaires synthétiques en établissant des connexions covalentes entre différentes entités, selon des processus analogues à ceux qui sont mis en œuvre par la nature. Pour adhérer au concept de « chimie click », les réactions chimiques doivent être spécifiques, régiosélectives et pouvoir être mises en œuvre à température ambiante dans différents milieux aqueux, organiques ou hydro-alcooliques. Idéalement, elles doivent conduire à des rendements quantitatifs et ne pas être accompagnées de réactions secondaires conduisant à la formation de sous-produits. Par définition, la « chimie click » est modulable et tolérante à l'oxygène, à l'humidité, ainsi qu'à une large gamme de fonctionnalités environnantes.

Cette définition très générale ne s'applique évidemment que partiellement aux réactions qui s'en réclament. Parmi les exemples les plus illustratifs, figurent la cycloaddition dipolaire [4+2] ou addition de Diels-Alder, les réactions conduisant à la formation d'oximes ou d'hydrazones, la réaction thiol-ène ou thiol-yne et surtout la cycloaddition 1,3 dipolaire de Huisgen catalysée par le cuivre(I), qui reste la réaction répondant le mieux aux critères de « chimie click » définis par Sharpless. Cette réaction, connue sous l'acronyme CuAAC (pour « copper(I)-catalyzed azide-alkyne cycloaddition »), procède entre un dipolarophile de type alcyne ou nitrile et un azoture pour former respectivement un cycle triazole ou un cycle tétrazole. Alors que l'activation thermique de cette réaction, décrite en 1963 par Huisgen [3], génère un mélange de régioisomères disubstitués en 1,4 et 1,5, Meldal [4] et Sharpless [5] ont simultanément montré en 2002 qu'en présence de sels de cuivre(I), on observe, à température ambiante, la formation régiosélective de composés 1,4 disubstitués, selon le schéma de la *figure 1*.

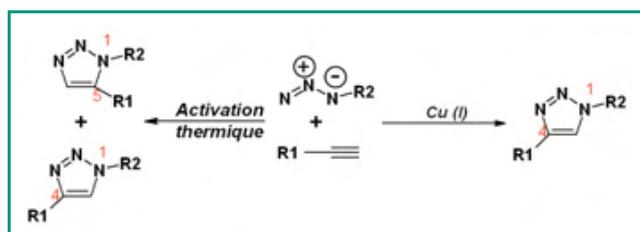


Figure 1 - Réaction de Huisgen : produits issus de la cycloaddition dipolaire 1,3, catalysée ou non.

L'article de Lucas *et coll.*, qui décrit avec plus de détails la CuAAC, a montré tout l'intérêt de cette réaction, qui peut s'effectuer à température ambiante et dans une large variété de milieux réactionnels, en particulier pour la synthèse de molécules d'intérêt thérapeutique. Depuis sa découverte, la CuAAC a effectivement connu un formidable essor et constitue l'exemple le mieux connu et le plus étudié des réactions de « chimie click » [6].

La « chimie click » s'est d'abord développée en association avec la chimie combinatoire pour l'élaboration de bibliothèques de molécules de faibles masses molaires à visée pharmaceutique. Depuis quelques années, la CuAAC a aussi été très largement appliquée aux domaines de l'ingénierie macromoléculaire et de la science des matériaux (*figure 2*, [7]).

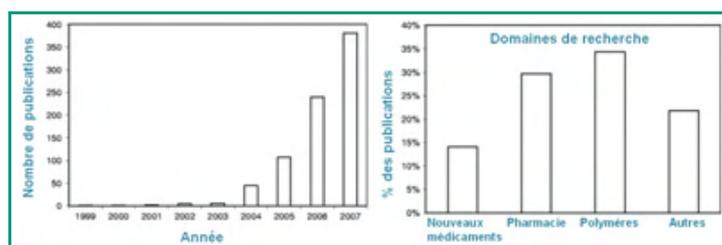


Figure 2 - Le développement de la « chimie click » dans la littérature scientifique [7].

Cependant, si la littérature scientifique est assez prolixe sur le sujet des polymères, force est de constater que les réalisations concrètes restent très limitées. Ce constat a conduit la cellule de veille scientifique (V2P) du Groupe français d'étude et d'application des polymères (GFP) à faire une analyse critique de la situation dont les conclusions font l'objet de cet article. Elles résultent des travaux et de l'expérience acquise par les auteurs de cet article et surtout des débats d'un atelier de réflexion prospective organisé à Villeurbanne le 20 mars 2009 par le Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP-UMR 5223). Cette manifestation avait réuni près d'une centaine d'acteurs universitaires et industriels, français et étrangers, afin de discuter des avantages, limitations et perspectives associés à ces réactions et de s'interroger sur leur transposition au milieu industriel, compte tenu notamment des contraintes de sécurité et d'environnement qui sont rarement abordées dans la littérature scientifique (voir le programme en *encadré*, p. 52).

La « chimie click » : un outil de choix pour les polyméristes ?

L'engouement des polyméristes pour la « chimie click » n'est pas le fruit du hasard. En effet, après les premiers travaux de Sharpless, l'efficacité de cette chimie a très tôt

« Chimie click » : quelles perspectives pour les polymères ?

Programme de l'atelier du 20 mars 2009

Organisateurs : Julien Bernard, Éric Drockenmuller, Étienne Fleury (Ingénierie des Matériaux Polymères, UMR 5223, Lyon)

Conférenciers :

Jean-François Lutz (Fraunhofer Institute for Applied Polymer Research, Potsdam, All.) : « Chimie click » et matériaux polymères : le calme après la tempête ?

Philippe Lecomte (Center for Education and Research on Macromolecules, Liège, Belgique) : Synthèse de polyesters aliphatiques fonctionnels par association de la « chimie click » et de la polymérisation par ouverture de cycle.

Éric Drockenmuller (Ingénierie des Matériaux Polymères, Lyon) : « Procédés click » pour la synthèse et la fonctionnalisation de matériaux polymères.

Guy Jacob (SNPE, Vert-le-Petit) : Les azotures organiques : synthèse et sécurité.

Daniel Taton (Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques, Bordeaux) : Ingénierie de nouveaux copolymères à blocs par « chimie click ».

Sébastien Vidal (Institut de Chimie et Biochimie Moléculaires et Supramoléculaires, Lyon) : Construction de glycoconjugués par « chimie click » pour l'étude des interactions lectine-sucre.

Sami Halila (Centre de Recherches sur les Macromolécules Végétales, Grenoble) : « Chimie click » et glycochimie : l'union sacrée.

Franck D'Agosto (Chimie Catalyse Polymères et Procédés, ESCPE, Lyon) : « Chimie click » pour la chimie du polyéthylène.

Table ronde animée par Jean-Pierre Pascault (INSA Lyon) et Jean-Claude Daniel (GFP), avec la participation de Guy Jacob (SNPE), Étienne Fleury (INSA Lyon) et Laurent Saint-Jalmes (Bluestar Silicones).

attiré l'attention des chercheurs pour accéder à des architectures polymères variées (copolymères à blocs, en étoiles, macrocycles, dendrimères...) et à des polymères fonctionnels, par couplage à partir de groupes alcyne ou azoture disposés en extrémité de chaîne ou sur des points particuliers de la chaîne (figure 3).

Comme l'a rappelé Jean-François Lutz (Fraunhofer Institut de Potsdam) dans son intervention, ce sont tout d'abord des voies de synthèse couplant simultanément la « chimie click » avec la polymérisation radicalaire qui ont été explorées ; mais des difficultés sont vite apparues en raison de la sensibilité des groupements alcyne vis-à-vis des radicaux et des conditions de réaction [8]. La stratégie consistant à modifier le polymère, après polymérisation, par des fonctions alcyne ou bien à utiliser des fonctions alcyne protégées s'est ainsi révélée plus pertinente. Pour les fonctions azoture, la situation est plus contrastée et dépend de la nature du monomère et du système d'amorçage [9]. Il s'est aussi avéré que les polymères issus de la polymérisation radicalaire contrôlée de type ATRP (« atom transfer radical polymerization »), qui contiennent un atome d'halogène en bout de chaîne, sont particulièrement bien adaptés à cette démarche. Cet atome peut en effet facilement être substitué en post-polymérisation par un groupe azoture par réaction avec l'azoture de sodium.

Ces approches, d'abord validées sur des structures modèles comme le polystyrène, ont ensuite été valorisées pour d'autres structures présentant des propriétés spécifiques comme la biodégradabilité, la biocompatibilité, le caractère amphiphile et/ou stimulant...

Ces divers travaux qui concernent la chimie à l'échelle moléculaire sont aujourd'hui pris en compte pour la modification de structures à l'échelle nanoscopique :

fonctionnalisation superficielle de nanotubes de carbone, de nanoparticules d'or, de platine, de micelles polymères, de particules de latex ou même de nanocristaux semi-conducteurs de type « boîte quantique » (dont les propriétés de fluorescence sont ajustables par le contrôle de leur taille [10]). Il est aussi possible de concevoir des macro-tensioactifs dont les propriétés peuvent être modifiées pour contrôler leur auto-assemblage en vésicules ou micelles [11].

Enfin, comme souligné par J.-F. Lutz, un autre attrait de cette chimie est la possibilité de réaliser facilement des « architectures polymères bioconjuguées ». En effet, le cycle triazole qui résulte de la réaction de CuAAC constitue des connexions entre motifs monomères assez comparables aux liaisons peptidiques et relativement stables dans les liquides physiologiques.

Ces divers aspects sont parfaitement illustrés par les travaux des équipes représentées à Villeurbanne par :

- Éric Drockenmuller (IMP Lyon), qui, après avoir introduit le concept de « chimie click », a décrit les divers travaux menés à Lyon : greffage « onto » par CuAAC de broches polymères [12] sur des surfaces 2D et 3D, design de glycopolymères [13], utilisation conjointe de la « chimie click » et de la synthèse itérative pour la synthèse de nouveaux oligotriazoles cycliques présentant des propriétés de chélation [14].

- Daniel Taton (Univ. Bordeaux), qui a préparé de nouveaux copolymères à blocs en combinant à la « chimie click » diverses techniques de polymérisation. Il a ainsi pu réaliser des copolymères comportant deux blocs hydrophiles, l'un étant constitué de polyméthacrylate de 2-(diméthylamino)éthyle et l'autre d'un polypeptide. De tels copolymères présentent la particularité d'être sensibles à la fois à la température et au pH, paramètres qui contrôlent leur organisation en solution aqueuse [15].

- Philippe Lecomte (Univ. Liège), qui a associé la « chimie click » à la polymérisation par ouverture de cycle pour fonctionnaliser des polymères de type poly(ϵ -caprolactone) et/ou acide polylactique [16].

- Franck D'Agosto (ESCPE Lyon), qui a abordé le difficile problème de l'introduction de fonctions polaires dans les polyoléfines en associant la « chimie click » à une polymérisation catalytique. Il en résulte des chaînes polymères de type PE-Mg-PE dont l'atome de magnésium peut être facilement transformé en une fonction « clickable » [17].

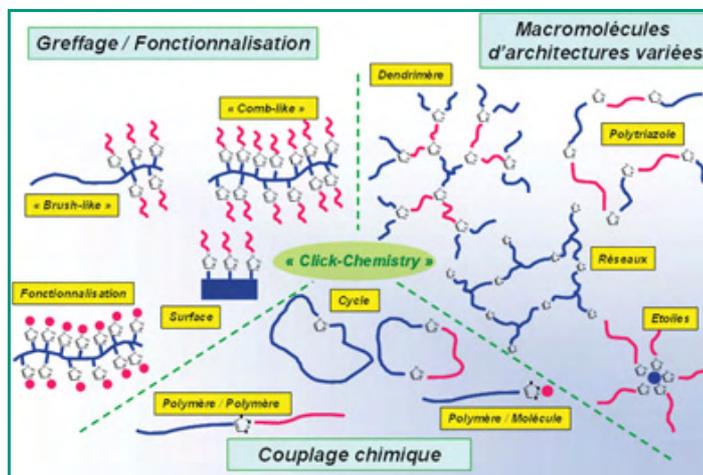


Figure 3 - Chimie click et ingénierie macromoléculaire : une chimie simple et modulable au service des polyméristes.

- Sébastien Vidal (Univ. Lyon 1), qui, grâce à la « chimie click », a pu élaborer des outils originaux pour l'étude des interactions lectine-sucre et a développé sur ce principe un dispositif de micropuce fonctionnalisée pour des applications diagnostique [18].

- Et enfin Sami Halila (CERMAV, Grenoble), qui a montré que des groupes alcyne et azoture peuvent être aisément introduits sur des sucres, permettant ainsi d'élargir, *via* la « chimie click », les possibilités de fonctionnalisation dans le domaine de la glycochimie et d'accéder par exemple à des glycopolysiloxanes à propriétés tensioactives [19].

Quelles applications industrielles pour la CuAAC ?

Malgré tous les avantages que semble présenter cette réaction chimique, il n'existe pas encore d'application ayant donné lieu à des développements commerciaux importants. La littérature des brevets montre qu'à l'exception de National Starch et de Rhodia, aucun grand groupe chimique n'a encore pris position dans le domaine. Le terrain est surtout occupé par des brevets émanant d'universités ou d'organisations académiques et par de petites sociétés s'intéressant aux biotechnologies et au secteur biomédical.

On note cependant des publications récentes [20], auxquelles sont associés des industriels, tels que Roquette Frères sur l'élaboration de polytriazoles à base de dianhydrohexitols ou Dow Chemical et Mitsubishi qui font état d'un procédé de synthèse par « chimie click » permettant d'obtenir aisément une nouvelle famille de monomères de types 4-vinyl-1,2,3 triazole et 5-vinyl-1,2,3 triazole. Certains de ces monomères pourraient être produits en gros volumes pour être associés à des monomères styréniques ou acryliques en polymérisation radicalaire, ouvrant ainsi des perspectives pour des applications industrielles de gros tonnage.

Les divers brevets publiés à ce jour concernent :

- l'ingénierie macromoléculaire, avec des procédés permettant d'accéder de façon très sélective à des polymères dendritiques [21], à des polymères ou oligomères fonctionnalisés [22] ou réticulés [23], ou à des structures hybrides (polysaccharides-polyoxyalkylènes [24] et polysaccharides-silicones [25]) ;
- la fixation de macromolécules sur des substrats polymères [26] ou minéraux [27] ;
- la bioconjugaison, c'est-à-dire la fixation covalente de biomolécules actives sur une chaîne polymère [28] ;
- la modification de biomolécules (ADN) [29].

Les applications des produits revendiqués dans ces brevets se situent le plus souvent dans le domaine biomédical, avec par exemple : des marqueurs (radioactifs, fluorescents) et sondes diverses (biotine) pour la détection ou la séparation de molécules biologiques d'intérêt (protéines, ADN), des agents de contraste pour l'imagerie médicale, la réalisation de puces de diagnostic [19], la vectorisation de principes actifs [18], des hydrogels utilisables en chirurgie plastique ou pour l'administration contrôlée de molécules à activité thérapeutique [15], et des phases stationnaires pour techniques séparatives (chromatographie liquide) [20].

C'est pour ces applications que sont proposés les quelques produits aujourd'hui commercialisés pour des usages de laboratoire : la société Molecular Probes/Invitrogen a mis sur le marché une gamme de réactifs

(sondes moléculaires) fonctionnalisés par des groupes azoture ou alcyne [30] et adaptés à l'usage des laboratoires de biologie. Cette société, qui a acquis des licences de brevets du Scripps Research Institute issus des recherches de l'équipe de Sharpless, souhaite pousser plus cette démarche en développant des réactifs de diagnostic, en particulier pour la cancérologie. En Allemagne, une start-up issue de BASF, la société Baseclick [31], propose des marqueurs pour la détection de très faibles quantités d'ADN. Enfin, la société suédoise Polymer Factory a à sa carte différents dendrons et dendrimères possédant des fonctions azoture ou alcyne [32].

Un autre domaine d'intérêt pourrait être **celui des produits d'entretien et des cosmétiques**, pour lesquels des agents de surface (tensioactifs) « hybrides » glycosylés constitués de copolymères comportant des séquences polysaccharides, d'origine non fossile, associées à des polyoxyalkylènes ou à des polydiméthylsiloxanes, semblent bien adaptés [15-16].

Il semble aussi que **des polymères riches en fonctions triazole apportent des propriétés particulières valorisables dans le domaine des adhésifs**. Les propriétés adhésives des cycles triazole ont été mentionnées dans des brevets de l'US Navy décrivant des polymères réticulés avec des groupes triazole comme liants pour des explosifs et pergols solides [33]. L'adhésion est aussi une propriété revendiquée par l'un des premiers brevets du Scripps Research Institute qui mentionne la forte complexation des métaux et notamment du cuivre par les cycles triazole et l'intérêt des revêtements organiques contenant de tels cycles formés *in situ* par CuAAC, pour leur bonne adhésion sur les surfaces métalliques [34].

Un brevet plus récent de National Starch décrit aussi des polyadduits obtenus par « chimie click » pour des adhésifs destinés au marché de l'électronique [35]. Et c'est également avec l'objectif de valoriser le potentiel apporté par le cycle triazole que l'IMP de Lyon travaille sur la synthèse de polytriazoles linéaires ou macrocycliques [36].

Enfin, on mentionnera **le domaine des matériaux polymères pour l'électro-optique**, sur lequel travaillent des équipes françaises des universités du Mans, Nantes et Bordeaux. L'utilisation d'un faisceau lumineux plutôt que d'un signal électrique pour transporter des informations permet d'en accroître le débit, mais impose l'utilisation de modulateurs électro-optiques pour assurer la transduction des impulsions lumineuses en signaux électriques. Cette transduction est réalisable grâce à l'effet Pockels observé sur les matériaux possédant des propriétés optiques non linéaires (ONL) du deuxième ordre. Les polymères incorporant des chromophores possédant de telles propriétés sont des matériaux prometteurs dans cette application du fait de leur large bande passante, de leur facilité de mise en forme, de leur coefficient électro-optique élevé et de leur faible coût de production. Leur seul point faible demeure aujourd'hui la dégradation prématurée de leurs propriétés ONL. Pour qu'un matériau présente des propriétés en ONL du deuxième ordre, son organisation ne doit pas être centrosymétrique ; cela impose d'orienter les chromophores dans la matrice polymère. Cette orientation n'est cependant pas thermodynamiquement stable : les chromophores tendent à se relaxer au cours du temps pour s'organiser de manière antiparallèle ; c'est là le principal

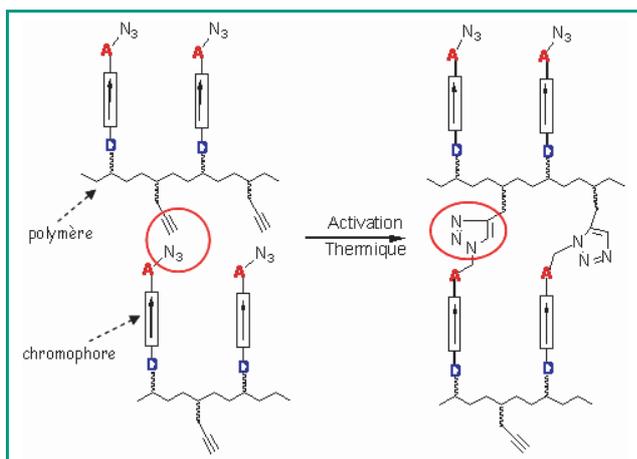


Figure 4 - Représentation schématique du système de réticulation.

verrou technologique pour l'utilisation industrielle de ces matériaux organiques.

Une première stratégie pour stabiliser la réponse électro-optique des polymères consiste à limiter la mobilité des chromophores après l'étape d'orientation en procédant à la réticulation du polymère par réaction thermique de Huisgen en l'absence de cuivre (figure 4). Les matériaux, très filmogènes, sont aisément préparés à l'échelle de la dizaine de grammes et ils présentent une excellente stabilité d'alignement des chromophores, le coefficient électro-optique (d_{33}) restant stable jusqu'à 140 °C [37].

La « chimie click » avec catalyse au cuivre a été aussi utilisée pour la post-fonctionnalisation de polymères renfermant des groupes propargyle par un chromophore renfermant un groupe azoture et un dérivé azoture de l'adamantane, ce qui limite les interactions électrostatiques entre les chromophores et augmente la Tg des matériaux [38].

Une seconde stratégie pour stabiliser la réponse électro-optique des matériaux polymères met en œuvre des polymères hyper-ramifiés dont la topologie particulière permet de diminuer de façon significative les interactions électrostatiques entre les chromophores. Des chromophores fonctionnalisés ont été introduits en périphérie d'un polyimide hyper-ramifié par post-fonctionnalisation *via* la CuAAC, pour obtenir des matériaux dotés de coefficients électro-optiques importants ($d_{33} = 65,3 \text{ pm/V}$) et dont la réponse est stable jusqu'à 130 °C [39].

De nombreuses questions et de sérieux défis pour les industriels

Tous les industriels présents à Villeurbanne ont exprimé lors de la table ronde leur crainte devant les **dangers que présentent la préparation et la manipulation des composés comportant des fonctions azoture**. Ce point est sans nul doute un frein très important pour le développement de la CuAAC. Guy Jacob, expert à la SNPE, a rappelé que cette fonction est utilisée dans les molécules énergétiques pour son apport enthalpique (l'enthalpie de dégradation de N_3 est de l'ordre de 80 kJ/mol) et pour l'importante poussée qui résulte du dégagement rapide d'un gaz très léger, l'azote. La fonction N_3 est donc largement présente dans les matériaux énergétiques (plastifiants et polymères pour formulation de propergols) et dans les explosifs primaires. Néanmoins, des industriels comme la société SNPE possèdent la maîtrise de production de tels matériaux organiques qui peuvent contenir jusqu'à 50 %

d'azote. C'est le cas du diazidohexane, qui est par ailleurs une molécule assez utilisée par la communauté des polyméristes sans que son caractère explosif et sa dangerosité ne soient réellement pris en compte lors de manipulations.

Guy Jacob a rappelé qu'au niveau de la réglementation (Cf. « Système général harmonisé de classification et d'étiquetage des produits chimiques » (SGH) [40]), REACH prévoit seize classes de dangers et que les azotures se rangent soit dans la catégorie des « liquides inflammables », soit dans celle des « matières et objets explosibles ». Six « divisions de risques » (classées de 1 à 6) ont été définies pour les matières explosives, selon des critères qui tiennent compte des effets de souffle ou de rayonnement thermique issus de l'explosion. Le positionnement d'une matière explosive dans ce classement s'effectue en utilisant un logigramme très strict et des essais de stabilité normés que la SNPE et d'autres organismes sont habilités à mettre en œuvre.

Outre la stabilité des azotures eux-mêmes, il existe également des **risques non négligeables liés à l'acide azothydrique (HN_3)**, sous-produit de la dégradation ou de la fabrication des azotures organiques. Ce composé détonne à l'état condensé (il est liquide à 37 °C) et s'avère cent fois plus toxique que l'acide cyanhydrique. Même à de très faibles concentrations dans l'atmosphère, il peut causer des problèmes sérieux aux opérateurs. Il est donc important de savoir le détecter (par réaction avec FeCl_3), de connaître les méthodes de destruction (par neutralisation avec une base) et surtout d'éviter les situations à risques potentiels comme les contacts avec les sels et ions métalliques lourds, les contacts avec des outils métalliques et la distillation des azotures organiques qui peuvent donner lieu à la formation de HN_3 . L'azoture de sodium lui-même est relativement stable en solution aqueuse mais ne l'est plus en solution acide où il y a formation de HN_3 . Il est aussi hautement toxique par ingestion et inhalation.

Malgré toutes ces difficultés, la manipulation de l'azoture de sodium et des azotures organiques reste néanmoins envisageable. Mais cela doit se faire selon des protocoles expérimentaux rigoureux et avec des installations adéquates. Une analyse des risques doit par ailleurs être engagée tout au long des procédés de synthèse mettant en œuvre ces composés avec une vérification par des laboratoires accrédités, de la sensibilité à l'explosivité ou à l'inflammabilité des molécules à faible rapport C/N, et une prise en compte de la présence de sous-produits également dangereux. Cette démarche est bien sûr impérative pour une installation industrielle traitant de gros volumes et a une incidence notable dans l'évaluation du coût du procédé et de son intérêt industriel. Elle explique l'« azidophobie » de nombre d'industriels. Mais elle ne doit pas être négligée par des chercheurs trop « azidophiles » dans les laboratoires qui, à tort, se croient souvent en sécurité en raison des très faibles quantités d'azoture qu'ils manipulent. Des accidents graves ont été enregistrés dans des laboratoires suite à des manipulations avec des spatules métalliques, des opérations dans des évaporateurs rotatifs ou lors de la synthèse de composés possédant des rapports C/N < 1.

Les effets de la présence de cuivre, associée à la réaction CuAAC, ont été eux aussi largement débattus lors de la table ronde. Le cuivre peut en effet entraîner des réactions de dégradation de polymères sensibles à l'hydrolyse,

comme cela a été souligné par Philippe Lecomte, par exemple dans le cas de la synthèse de copolymères caprolactone/lactide. La toxicité de certains sels de cuivre est aussi très limitative pour les applications visant le domaine pharmaceutique et biomédical. Toute trace de cuivre doit être éliminée pour les usages *in vivo*. L'élimination du cuivre est donc bien souvent un problème associé à l'usage de la CuAAC. Cela nécessite des post-traitements par des séquestrants du cuivre (résines échangeuses) ou de travailler dans des solvants particuliers qui facilitent l'extraction du cuivre, solutions qui contribuent à alourdir et renchérir le coût des procédés.

On a fait remarquer lors de la discussion que le cuivre n'est nécessaire que si la régiosélectivité de la réaction est recherchée, ce qui n'est pas toujours le cas. Par ailleurs, en l'absence de cuivre, la réaction de cyclisation peut être éventuellement activée thermiquement, mais on peut alors rencontrer d'autres problèmes, en particulier lorsque l'on opère sur des biomolécules très fragiles vis-à-vis de la température.

L'équipe de Sharpless a montré que la réaction de cycloaddition peut être aussi catalysée par des complexes de ruthénium [41], mais cela semble apporter plus d'inconvénients que d'avantages en ce qui concerne la toxicité des matériaux résultants.

Enfin, si dans le cas des applications pharmaceutiques avec un usage *in vivo* de produits issus de la CuAAC, des avantages peuvent être attribués à la présence de rotules 1,2,3 triazole, plus stables vis-à-vis de l'hydrolyse que les liaisons peptidiques, **des interrogations existent encore sur la biocompatibilité de ces groupes 1,2,3 triazole**, notamment sur la façon dont ils sont métabolisés [5].

Quelques faits récents qui méritent considération

Si la réaction CuAAC est toujours considérée comme la réaction de référence pour la « chimie click », d'autres réactions qui relèvent de la même approche sont de plus en plus étudiées et des solutions sont proposées pour les rendre plus performantes ou plus versatiles [42]. Parmi elles, il convient de signaler plus particulièrement :

- Une réaction de cycloaddition mettant en jeu un azoture et une cyclooctyne difluorée (DIFO) qui contient une fonction alcène disposée sur un cycle tendu à huit carbones, au voisinage d'un groupe difluoré très électro attractif (figure 5). Ce groupe réactif, issu des travaux de C. Bertozzi, semble conduire sans aucune trace de cuivre à une addition aussi rapide et aussi sélective que

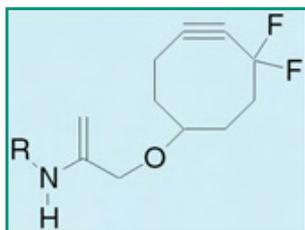


Figure 5 - Dérivé du DIFO utilisé par Bertozzi *et coll.* [43].

la CuAAC conventionnelle [43]. Selon certaines informations [44], des discussions seraient engagées avec des partenaires pour développer commercialement des molécules à base de cyclooctynes substitués.

- Les réactions thiol-ène (figure 6) ou thiol-yne, dont l'attrait semble aujourd'hui croître très fortement dans la communauté des polyméristes. Ces réactions mettent en jeu un processus radicalaire activé thermiquement ou par irradiation UV. Elles sont rapides, insensibles à l'oxygène et peuvent être mises en œuvre dans un solvant ou en absence de solvant.

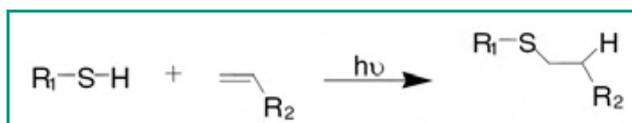


Figure 6 - Réaction d'addition thiol-ène.

Elles sont couramment utilisées en polymérisation pour des applications en lithographie, pour la création de revêtements photoréticulables, ou encore dans le prototypage rapide. Plusieurs publications récentes ont montré le regain d'intérêt pour cette réaction afin de fonctionnaliser ou d'élaborer des architectures macromoléculaires de manière simple et efficace.

Par exemple, Hawker *et al.* ont ainsi réalisé dans des conditions extrêmement douces, la synthèse rapide et efficace de dendrimères à base polythioéther ainsi que la fonctionnalisation de différentes architectures macromoléculaires portant des fonctions « ène » [45] ; ceci avec d'excellents rendements et des conditions opératoires largement modulables. Une autre équipe américaine a préparé pour la première fois des polymères en étoile en associant cette réaction au procédé de polymérisation radicalaire contrôlée de type RAFT [46]. On citera aussi une très récente publication qui décrit la synthèse de réseaux polymères en mettant en œuvre des réactions thiol-ène et thiol-isocyanate séquentielles ou simultanées [47].

Quelles conclusions ? Quelles perspectives d'avenir ?

La réaction CuAAC est extrêmement attrayante pour la chimie des polymères en raison des possibilités qu'elle offre pour réaliser, dans des conditions très douces, des architectures complexes et pour fonctionnaliser des macromolécules de façon efficace, spécifique et quasi quantitative. À ce titre, elle a rapidement rencontré un grand succès et suscite toujours un fort engouement parmi les chercheurs universitaires.

Cependant, il est clair que malgré toutes les applications qui peuvent être envisagées, de nombreux obstacles restent à franchir afin d'adapter cette réaction aux réalités industrielles. Ainsi, les problèmes de sécurité liés à la manipulation d'azoture, surtout pour des productions de gros volumes, sont réels et imposent la plus grande prudence avant de s'engager.

La présence du cuivre utilisé comme catalyseur peut également s'avérer extrêmement gênante, en particulier pour toutes les applications touchant à la pharmacie et au biomédical qui sont parmi les plus attrayantes. Le catalyseur n'est cependant indispensable que si la régiosélectivité de la réaction est recherchée et, dans ce cas, il est possible d'envisager le traitement du milieu réactionnel avec des résines chélatantes. Dans le cas contraire, il faut souligner que cette réaction de cyclisation 1,3 dipolaire peut être activée thermiquement à des températures relativement basses (> 100 °C cependant).

Les problèmes de sécurité associés à cette réaction sont réels et doivent être sérieusement pris en compte ; mais les compétences existent dans l'industrie chimique pour les surmonter et on peut raisonnablement penser que s'ils trouvent des cibles technico-économiques attrayantes, certains industriels seront tentés par le développement d'un procédé faisant appel à cette technologie.

Enfin, il convient de souligner que la situation actuelle est loin d'être figée. La « chimie click » est un concept général

encore récent qui s'attache à développer des procédés simples mais efficaces. L'examen de la littérature montre clairement que sur ce concept se développe aujourd'hui une relecture de la chimie à laquelle il est important d'être attentif. Cette démarche commence déjà à proposer des pistes pour tourner les diverses difficultés rencontrées et notamment faciliter le passage de la recherche au stade du développement industriel.

Références

- [1] Lucas R., Zerrouki R., Krausz P., *L'Act. Chim.*, **2009**, 335, p. 5.
 [2] Kolb H.C., Finn M.G., Sharpless K.B., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, p. 2004.
 [3] Huisgen R., *1,3-Dipolar Cycloadditional Chemistry*, Wiley, **1984**.
 [4] Tornøe C.W., Meldal M., Peptidotriazoles: copper(I)-catalysed 1,3-dipolar cycloadditions on solid-phase, *Peptides, Proc. Am. Pept. Symp.*, **2001**, M. Lebl, R.A. Houghten (eds), American Peptide Society and Kluwer Academic Publishers, **2001**, p. 263.
 [5] Sharpless K.B. et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, p. 2596 ; Meldal M. et al., *J. Org. Chem.*, **2002**, 67, p. 3057.
 [6] Hawker C.J., Wooley K.L., *Science*, **2005**, 309, p. 1200 ; Lutz J.-F., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, p. 1018 ; Binder W.H., Sachsenhofer R., *Macromol. Rapid Commun.*, **2008**, 29, p. 1097 ; Meldal M., *Macromol. Rapid Commun.*, **2008**, 29, p. 1016.
 [7] Hein C.D., Liu X.-M., Wang D., *Pharm. Res.*, **2009**, 25, p. 2216.
 [8] Sumerlin S.B., Tsarevsky N., Louche G., Lee R.Y., Matyjaszewski K., *Macromolecules*, **2005**, 18, p. 7540.
 [9] Ladmiral V., Legge T.M., Zhao Y., Perier S., *Macromolecules*, **2008**, 18, p. 6728.
 [10] Fery-Forgues S., Ibanez A., Dubertret B., Micro- et nanocristaux luminescents : ce qui change avec la taille, *L'Act. Chim.*, **2008**, 317, p. 42.
 [11] "Click chemistry in polymer science", *Macromolecular Rapid Communications (special issue)*, **2008**, 29, p. 943.
 [12] Ostaci R.V., Damiron D., Grohens Y., Leger L., Drockenmuller E., *Langmuir*, **2010**, 26(2), p. 1304.
 [13] Bernard J., Save M., Arathoun B., Charleux B., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2008**, 46, p. 2845 ; Tizzotti M., Labeau M.P., Hamaide T., Drockenmuller E., Charlot A., Fleury E., *J. Pol. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2010**, 48, p. 2733.
 [14] Binauld S., Hawker C.J., Fleury E., Drockenmuller E., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48(36), p. 6654.
 [15] Agut W., Agnaou R., Lecommandoux S., Taton D., *Macromolecular Rapid Commun.*, **2008**, 29, p. 1147.
 [16] Lecomte P., Riva R., Jérôme C., Jérôme R., *Macromolecular Rapid Communications*, **2008**, 29, p. 982.
 [17] Briquel R., Mazzolini J., Le Bris T., Boyron O., Boisson F., Delolme F., D'Agosto F., Boisson C., Spitz R., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, p. 9311.
 [18] Chevotot Y., Bouillon C., Vidal S., Morvan F., Meyer A., Cloarec J.P., Jochum A., Praly J.P., Vasseur J.J., Souteyrand E., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, p. 2398.
 [19] Halila S., Manguian M., Fort S., Cottaz S., Hamaide T., Fleury E., Driguez H., *Macromolecular Chemistry and Physics*, **2008**, 209, p. 1282.
 [20] Besset C., Binauld S., Ibert M., Fuentes P., Pascault J.-P., Fleury E., Bernard J., Drockenmuller E., *Macromolecules*, **2010**, 43, p. 17 ; Besset C., Bernard J., Fleury E., Pascault J.-P., Cassagnau P., Drockenmuller E., Williams R.J.J., *Macromolecules*, **2010**, 43, p. 5672 ; Thibault R.J. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 37, p. 12084 ; Talizawa K., Hawker C.J. et al., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2008**, 46, p. 2897 ; Feldman K.E. et al., *Macromolecules*, **2009**, 42(22), p. 9072.
 [21] Br. WO 2007011967 (A2), 18/07/2005, Scripps Research Inst. ; Br. US 2009069561 (A1), 31/12/2008, Scripps Research Inst. ; Br. WO 2006005046 (A2), 26/04/2007, Univ. Queensland.
 [22] Matyjaszewski K. et al., Br. US 2007244265 (A1), 07/03/2007 ; Br. US 2009054619 (A1), 24/08/2007, Michigan State Univ. ; Br. WO 2007125429 (A3), 26/04/2007, CNRS.
 [23] Br. WO 2008031525 (A1), 11/09/2006, Fidia Farmaceutici ; Br. WO 2008016371, 07/02/2008, Columbia University.
 [24] Br. WO 2009063082 (A1), 16/11/2007, Rhodia.
 [25] Br. WO 2007132005 (A2), 15/05/2006, Rhodia.
 [26] Br. CA 2614049 (A1), 06/07/2005, M. Shoichet.
 [27] Br. CN 101274272 (A), 10/01/2008, Dalian Inst. of Chemistry ; Br. CN 101274271 (A), 10/01/2008, Dalian Inst. of Chemistry ; Br. CN 101152624 (A), 02/04/2008, Dalian Inst. of Chemistry ; Br. WO 2007048924 (A1), 27/10/2005, CEA.
 [28] Br. US 2009110662 (A1), 30/04/2007, Intezyne Technologies Inc. ; Br. WO 2006067376 (A2), 22/12/2004, Hammersmith Imanet Ltd ; Br. US 2009018646 (A1), 10/07/2007, J. Zao.
 [29] Br. WO 2008052775 (A2), 31/10/2006, Baseclick GmbH.
 [30] <http://probes.invitrogen.com/media/pis/mp10180.pdf>
 [31] www.baseclick.de
 [32] www.polymerfactory.com
 [33] Br. US 6103029 (A), 23/07/1997, US Navy ; Br. US 6872266 (B1), 30/10/2003, US Navy.
 [34] Br. US 2008311412 (A1), 22/07/2004, Scripps Research Inst.
 [35] Br. WO 2008048733 (A1), 17/10/2006, National Starch.
 [36] Binauld S., Boisson F., Hamaide T., Pascault J.P., Drockenmuller E., Fleury E., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2008**, 46, p. 5506 ; Binauld S., Damiron D., Fleury E., Hamaide T., Pascault J.P., Drockenmuller E., *Chem. Commun.*, **2008**, p. 4138.
 [37] Scarpaci A., Blart E., Montebault V., Fontaine L., Rodriguez V., Odobel F., *Chem. Commun.*, **2009**, p. 1825, "Hot article", *Chem. Commun.*, **2009**, www.chemie.de/news/e/98315 ; Scarpaci A., Odobel F., Blart E., Fontaine L., Br. FR 0852630, **2008** ; PCT/FR 2009/050720, **2009**.
 [38] Scarpaci A., Cabanetos C., Blart E., Montebault V., Fontaine L., Rodriguez V., Odobel F., *J. Polym. Sci. A: Chem.*, **2009**, 47(21), p. 5652.
 [39] Scarpaci A., Blart E., Montebault V., Fontaine L., Rodriguez V., Odobel F., *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2009**, 1, p. 1799.
 [40] www.unece.org/trans/danger/publi/ghs/presentation_e.html
 [41] Br. WO 2007041451 (A2), 30/09/2005, Scripps Research Inst.
 [42] Becer C.R., Hoogenboom R., Schubert U.S., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, p. 2.
 [43] Baskin J.M., Prescher J.A., Laughlin S.T., Agard N.J., Chang P.V., Miller I.A., Lo A., Codelli J.A., Bertozzi C., *C.R. Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2007**, 104, p. 16793.
 [44] www.bionity.com/news/e/73025_2/11/2007.
 [45] Killops K.L., Campos L.M., Hawker C.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, p. 5062 ; Campos L.M., Killops K.L., Sakai R., Paulusse J.M., Damiron D., Drockenmuller E., Messmore B.W., Hawker C.J., *Macromolecules*, **2008**, 41, p. 7063.
 [46] Chan J.W., Yu B., Hoyle C.E., Lowe A.B., *Chem. Commun.*, **2008**, p. 4959.
 [47] Shin J., Matsushima H., Comer C.M., Bowman C.N., Hoyle C.E., *Chem. Mater.*, **2010**, 22(8), p. 2616.



J.-P. Pascault



J. Bernard



E. Drockenmuller



E. Fleury



L. Fontaine



J.-C. Daniel

Jean-Pierre Pascault est professeur émérite et **Julien Bernard** chargé de recherche CNRS, Laboratoire des matériaux macromoléculaires (LMM/IMP), INSA Lyon¹.

Éric Drockenmuller est maître de conférences à l'Université Claude Bernard Lyon 1, Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP)².

Étienne Fleury est professeur à l'INSA de Lyon³.

Laurent Fontaine est professeur et directeur de l'UMR, LCOM Chimie des polymères, Université du Maine⁴.

Jean-Claude Daniel (auteur correspondant) est conseiller scientifique au Groupe français d'études et d'applications des polymères (GFP)⁵.

¹ LMM/IMP, UMR CNRS 5223, INSA, Bât. Jules Verne, 20 av. Albert Einstein, F-69621 Villeurbanne Cedex.

Courriels : julien.bernard@insa-lyon.fr, Jean-Pierre.Pascault@insa-lyon.fr

² IMP, UMR CNRS 5223, 15 bd Latarjet, F-69622 Villeurbanne Cedex.

Courriel : eric.drockenmuller@univ-lyon1.fr

³ Courriel : etienne.fleury@insa-lyon.fr

⁴ LCOM - Chimie des Polymères, UCO2M - UMR CNRS 6011, Université du Maine, Av. Olivier-Messiaen, F-72085 Le Mans Cedex 09.

Courriel : laurent.fontaine@univ-lemans.fr

⁵ Courriel : jeanclaude.daniel3@free.fr

21-23 septembre 2010



JCO 2010

Journées de chimie organique

Palaiseau

- http://www.ldorganisation.com/produits.php?langue=french&cle_menus=1238915340&cle_data=1238740752

22-24 septembre 2010

Advanced aromatic heterocyclic chemistry

Nice

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

23 septembre 2010



Journée du Club Histoire de la chimie

Paris

Autour du fonds imprimé de la Maison de la Chimie : la chimie allemande face à l'affirmation d'une industrie française concurrente à la veille de la Seconde Guerre mondiale.

- danielle.fauque@u-psud.fr

26 septembre-1^{er} octobre 2010

61th Annual meeting of the International Society of Electrochemistry

Nice

- <http://event10.ise-online.org>

27-28 septembre 2010

Large-volume CO₂ recycling to fuels and materials

Lyon

- <http://CO2forum.cpe.fr>

1-2 octobre 2010

XVIII International conference on bioencapsulation

Porto (Portugal)

- http://impascience.eu/bioencapsulation/2010_Porto/index100.html

3-6 octobre 2010

7^e Congrès de lipidomique

Anglet-Biarritz

- <http://www.cbmn.u-bordeaux.fr/GERLI/index.php?tab=1&lang=fr>

3-7 octobre 2010

WCPEE'10

World congress on power and energy engineering

Alexandrie (Égypte)

- <http://www.infomesr.org/WCPEE10.html>

5-9 octobre 2010

ISEAC 36

International symposium on environmental analytical chemistry

Rome (Italie)

- <http://www.iseac36.it>

6-8 octobre 2010

Foldamers

Design, synthesis and applications

Bologne (Italie)

- <http://www.eng.unibo.it/PortaleEn/Research/Foldamers.htm>

7 octobre 2010

Salon national des ingénieurs et des scientifiques de France

Paris La Défense

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

12-14 octobre 2010

Congrès mondial de l'émulsion

Lyon

- <http://www.cme-emulsion.com>

14-15 octobre 2010

SupraBio

Bordeaux

- <http://www.ifr66.u-bordeaux2.fr/SupraBio.html>

17-21 octobre 2010



JFJPC11

Journées francophones des jeunes physico-chimistes

Autrans

- <http://jfjpc11.ujf-grenoble.fr>

18-22 octobre 2010



Matériaux 2010

Nantes

- <http://www.materiaux2010.net>

20 octobre 2010



Journée du Club Histoire de la chimie

Paris

Il y a 150 ans : le congrès de chimie de Karlsruhe.

- danielle.fauque@u-psud.fr

23-26 octobre 2010



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

Reims

- <http://www.udppc.asso.fr/national/index.php/component/content/article/25/57-reims-2010>

25-29 octobre 2010

SFIS 2010

6^e Congrès de la Société Française des Isotopes Stables

Toulouse

- <http://www.sfis2010.com>

27 octobre 2010

Innovations en chimie du végétal

Paris

- <http://www.chimieduvegetal.com/detail-actualite.asp?card=1083>

27 octobre-3 novembre 2010

K 2010

Salon mondial de l'industrie des matières plastiques et du caoutchouc

Düsseldorf (Allemagne)

- <http://www.k-online.de>

28-29 octobre 2010

SIMO'10

Molécule, procédés, processus et systèmes

Toulouse

- <http://inpact.inp-toulouse.fr/SIMO10>

14-16 novembre 2010



Biomass derived pentoses

From biotechnology to fine chemistry

Reims

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

17-19 novembre 2010

Algues : filières du futur !

Romainville

- <http://www.colloque.algues.adebiotech.org>

18-20 novembre 2010

4th International conference of the European Society for the History of Science

Circulation of science and technology

Barcelone (Espagne)

- http://taller.iec.cat/4iceshs/entrada.asp?epigraf_contingut=1

22-24 novembre 2010

Colloquium on catalysis science at the dawn of the 21st century

23^e Entretiens Jacques Cartier

Lyon

- http://www.ens-lyon.fr/CHIMIE/EJC_CatalysisColloquium2010

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

Assemblée générale ordinaire de la Société Chimique de France

L'Assemblée générale statutaire de la SCF s'est tenue au siège social de l'association le 28 juin dernier. Une vingtaine de participants étaient présents, mais par le renfort des pouvoirs adressés au président Olivier Homolle et à plusieurs participant(e)s, elle a représenté 407 adhérents.

- Dans son rapport moral*, le président a évoqué les faits marquants de l'année écoulée :
 - l'élection d'un nouveau Conseil et d'un nouveau Bureau dès le 4^e trimestre 2009, dans le but de donner au nouveau Conseil ainsi qu'au nouveau Bureau tous les moyens nécessaires pour assurer efficacement et avec continuité la préparation de l'Année internationale de la chimie en 2011 ;
 - le déménagement à la Maison de la Chimie de différents services, dont la Direction générale et *L'Actualité Chimique*. Seuls le siège social et le service des adhésions et abonnements sont restés domiciliés rue Saint-Jacques. Ce déménagement au sein d'un lieu hautement symbolique de la chimie française a d'ores et déjà permis de renforcer et faciliter nos liens avec les autres groupes liés à la chimie ;
 - la mise en ligne du nouveau site web de l'association ; son design et son architecture ont fait l'objet d'un travail collectif au sein du groupe communication de la SCF et des améliorations sont en cours. Une nouvelle plaquette, qui sera mise à jour tous les ans, est disponible en ligne ainsi qu'un dépliant présentant de manière synthétique les raisons de rejoindre la SCF et ce qu'elle apporte ;
 - une forte implication dans l'organisation de la journée de mobilisation « La chimie, une ambition pour la France et l'Europe » qui a eu lieu le 18 mai 2009 à la Maison de la Chimie, dont le but était de rassembler tous les acteurs de la chimie (chercheurs, enseignants, industriels) pour adresser aux instances politiques un message d'union et de mobilisation très fort. Le Comité Ambition Chimie a été mis en place pour veiller au respect de cet engagement commun et émettre des propositions d'actions communes.
- Dans son rapport financier, le trésorier a présenté les résultats de l'exercice 2009 qui dégage un résultat bénéficiaire de 17 507,33 € à comparer à un résultat également positif de 70 962,07 € au titre de l'exercice précédent. Cette diminution s'explique par les coûts induits par le déménagement d'une grande partie des services vers la Maison de la Chimie et les travaux au siège social, et par la réalisation du nouveau site Internet. Par ailleurs, les entités opérationnelles ont eu une activité marquée non compensée par les rentrées escomptées.

Le montant total du bilan au 31 décembre 2009 est sensiblement au même niveau que celui constaté à la fin de l'exercice précédent : 3 422 k€ à comparer à 3 360 k€. Les immobilisations corporelles et financières (2 820 k€) sont supérieures aux fonds associatifs (2 432 k€), ce qui confirme des finances saines. Il est donc proposé de soumettre à l'Assemblée générale l'affectation suivante du bénéfice au compte « fonds associatifs sans droit de reprise » pour un montant, conformément aux statuts, de 6 192,05 €, et au compte « report à nouveau » le solde, soit 11 315,28 €.

Enfin, le trésorier présente le compte de résultat prévisionnel de l'exercice 2010 qui dégage un bénéfice de 22 663 €. Après avoir donné quitus de leur mandat aux membres du Conseil d'administration, l'Assemblée générale a adopté les deux autres résolutions relatives à l'affectation du bénéfice et au budget prévisionnel 2010.

Le Bureau de la SCF

*Pour lire l'intégralité du rapport moral du président : www.societechimiquedefrance.fr/IMG/pdf/2010-Rapport-moral-president.pdf

Grands prix SCF 2010

Prix Le Bel

Le jury a récompensé deux personnalités présentant des mérites incontestables, quoique de natures différentes, dans des domaines éloignés que sont la chimie organique et la chimie analytique :

• Guy Bertrand



Après ses études à l'ENSC Montpellier et l'obtention de son doctorat en 1979 à Toulouse, Guy Bertrand est chargé de recherche au Laboratoire de chimie de coordination (LCC) en 1981, directeur de recherche en 1988, puis « visiting professor » à l'Université d'Utah et à l'ETH de Zurich en 1998. Il est nommé en 2001 directeur de recherche de classe exceptionnelle à l'Université Paul Sabatier, puis rejoint Riverside University (CA, États-Unis), où il enseigne et dirige le Joint Laboratory (UMI 2759 CNRS).

Ses thématiques tournent essentiellement autour de la chimie de synthèse, en insistant plus particulièrement sur les liaisons s^* et p^* et la chimie des organophosphorés. Il a été le premier à préparer un carbone stable et les premiers di-radicaux singulets isolables. Ses travaux, qui ont ouvert la voie à des outils puissants en chimie de synthèse, ont eu un fort retentissement. Les applications à la catalyse, la chimie de l'or, la formation de nombreuses molécules, dont les allènes, sont citées.

Auteur ou co-auteur de 340 publications et de 22 brevets, il a dirigé 45 thèses et donné plus de 100 conférences dans des congrès internationaux. Vice-président de l'European Chemical Society (1995-2000), membre de l'Académie des sciences depuis 2004 et de plusieurs académies européennes, il appartient au comité éditorial de plusieurs journaux dont *Nature comm.* et *EurJOC*.

Ses travaux lui ont valu de prestigieuses distinctions : Médaille d'argent du CNRS (1998), Prix franco-allemand Van Humbolt (1994), Senior Humbolt Research Award (2010). La SCF le

récompense cette année pour ses contributions importantes à la chimie organique et ses responsabilités toulousaines et californiennes.

• Marie-Claire Hennion



Professeure à l'ESPCI et directrice du laboratoire Environnement et Chimie analytique (UMR 7121 CNRS-ESPCI-UPMC), Marie-Claire Hennion a fait ses études à l'ENS de Cachan. Après une maîtrise de chimie physique à Orsay (1974), elle passe son doctorat en 1982 à Paris 6. Assistante à l'ESPCI (1975-1982), maître de conférences jusqu'en 1993, elle est nommée professeure, puis professeure de 1^{ère} classe en 1997.

Ses thématiques de recherche touchent en particulier la chromatographie appliquée à l'analytique. Elle a développé la technique sur silices greffées et carbone poreux et ses applications à l'analyse des traces, spéciations, micropolluants, bioanalytique... Sa renommée dans cette technique est

internationale et particulièrement appréciée par les pétroliers. Depuis plusieurs années, elle développe la miniaturisation analytique (microchips, micro-capteurs et micro-analytique).

Auteur ou co-auteur de 151 publications, elle a encadré 25 thèses et donné de nombreuses conférences dans des congrès nationaux et internationaux*. Responsable durant treize ans des TP de chimie analytique à l'ESPCI, elle y dispense depuis 1995 les cours d'environnement et de chimie analytique, en master de chimie analytique. Membre du Comité national du CNRS (2000-2008), elle est à ce jour membre du Conseil scientifique de l'INRS (2008-2012), du département Chimie du CNRS (2006-2010) et de plusieurs comités d'organisation de colloques ou symposiums. Elle appartient au comité éditorial de plusieurs journaux dont *Analytica Acta*.

Elle a reçu la Jubilee Medal Royal Chromatography Society UK, et se voit récompensée cette année par la SCF pour sa contribution majeure aux applications de la chromatographie, à la chimie analytique et à la formation de nombre d'analyticiens.

*Elle a publié récemment l'article « Chimie analytique et société » dans le numéro thématique « Chimie et développement durable. L'engagement des écoles de la Fédération Gay-Lussac » (*L'Act. Chim.*, 2010, 338-339, p. 55).

Prix Süe

• Bruno Chaudret



Après ses études à l'ENSCP (1975) et un PhD à l'Imperial College de Londres, Bruno Chaudret obtient son doctorat en 1979 à Toulouse. Chargé de recherche au CNRS jusqu'en 1988, il est nommé en 2008 directeur de recherche de classe exceptionnelle.

Ses travaux de recherche ont d'abord été tournés vers la synthèse de composés de coordination riches en hydrogène et la chimie organique des liaisons C-H et Si-H. Plus récemment, il s'est illustré par la synthèse originale de nanoparticules par voie organométallique dont il contrôle la taille et la surface.

Il a ainsi pu mettre en évidence des propriétés physiques nouvelles (électroniques, optiques, magnétiques) susceptibles d'applications.

Auteur ou co-auteur de près de 360 publications* et de 15 brevets, il a dirigé ou co-dirigé 47 thèses et donné de nombreuses conférences dans des congrès nationaux et internationaux.

Membre du Comité national et du Conseil scientifique du département Chimie du CNRS, il dirige depuis 2007 le Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC) de Toulouse et monte un nouveau laboratoire pluridisciplinaire à l'INSA de Toulouse.

Membre de plusieurs comités éditoriaux de journaux internationaux, il est rédacteur en chef de *Oil and Gas Science Technology* et préside le Conseil scientifique de l'IFP.

Médaille d'argent du CNRS (1997), lauréat du Prix de la division Chimie de coordination (1982) et du Prix Humbolt (2006), Lectureship Wilkinson de la Royal Society of Chemistry (2008), il est membre de l'Académie des sciences depuis 2005. Le prix Süe lui est décerné pour ses contributions importantes à la chimie des organométalliques et originales à la nanochimie.

*En 2005, il a publié deux articles dans *L'Act. Chim.* : « Chimie organométallique et nanoparticules » (290-291, p. 33) et « Synthèse organométallique de nano-objets magnétiques aux propriétés physiques contrôlées » (283, p. 19).

Prix internationaux 2010

• **Le Prix franco-allemand** a été attribué à **Markus Antonietti**, professeur et directeur de l'Institut Max Planck de chimie colloïdale de Postdam, pour ses travaux remarquables et variés dans le domaine de la chimie douce et de la chimie des matériaux, ainsi que pour ses collaborations suivies avec la communauté française.

Polymériste à ses débuts et spécialiste de l'assemblage des copolymères, M. Antonietti s'est orienté vers la chimie des sols gels et la modélisation de la formation des nano- et mésocritallites, puis vers la chimie des colloïdes et la conversion de la biomasse, le carbone colloïdal, la photosynthèse artificielle.

Auteur ou co-auteur de 480 publications et de 22 brevets, il a donné près

de 300 conférences dont plus de 100 dans des congrès internationaux et est membre du Comité éditorial de plusieurs journaux dont *New Journal of Chemistry*, *Chemistry of Materials* et *Macromolecular Journal*. Il a collaboré avec plusieurs équipes françaises notamment à Bordeaux et Paris, est très actif dans le réseau européen Matériaux dirigé par J. Étourneau et est le coordonnateur de l'axe fort CNRS-Max Planck sur les nanocristaux.

• La lauréate du **Prix franco-espagnol** est **Carmen Najera**, professeure de chimie organique à l'Université d'Alicante, pour ses travaux originaux en chimie de synthèse et ses collaborations avec la communauté des organiciens français.

Ses thèmes sont ceux de la synthèse en chimie organique – chimie des sulfones, synthèse asymétrique, complexes chiraux et réactions énantio-sélectives. Directrice du département de Chimie à l'Université d'Alicante, elle y a fondé la start up Medachemy.

Auteur de près de 240 publications et de 4 brevets, elle a dirigé ou co-dirigé 29 thèses et donné une centaine de conférences. Membre de plusieurs comités éditoriaux – *EurJOC*, *Letter in Organic Chemistry*, *Synlett*, *Synthesis* –, elle a collaboré ou collabore encore avec nos collègues chimistes de Strasbourg et de l'ENSCP.

• La Società Chimica Italiana vient de décerner le **Prix italo-français SCI-SCF 2010** à **Mir Wais Hosseini**, professeur à l'Université de Strasbourg, directeur du Laboratoire de tectonique moléculaire du solide (UMR CNRS 7140) et directeur adjoint de la Fondation FRC (Centre international de recherche aux frontières de la chimie). Comme l'a récemment fait en France Gabriele Centi, lauréat 2009 du Prix SCF-SCI, M.W. Hosseini présentera en trois lieux ses travaux primés par la SCI.

• Pour en savoir plus : www-chimie.u-strasbg.fr/~lcco/perso/Wais/CV_fr.html

* Hosseini M.W., « Tectonique moléculaire : des simples tectons aux réseaux moléculaires complexes », *L'Act. Chim.*, 2005, 290-291, p. 59.



Le président de la SCF élu président de l'UIC



Le 21 juin, l'Assemblée générale de l'Union des Industries Chimiques a élu à l'unanimité **Olivier Homolle** à la présidence de l'UIC pour un mandat de deux ans. Président de BASF France depuis 2002 et du Business Center Europe Ouest (qui couvre les activités de BASF en Belgique, France et Pays-Bas) depuis 2004, il succède à Bernard Chambon, président de Rhodia Chimie, dont le mandat arrivait à échéance.

Dans un message adressé aux membres du Conseil d'administration de la SCF, Olivier Homolle a clairement signalé que s'il était élu à la présidence de l'UIC, il continuerait à être aussi engagé dans la présidence de la SCF. Lors du Conseil d'administration de juin dernier, les membres du Conseil lui ont renouvelé sa confiance.

Prix des divisions 2010

Chimie de coordination

• Rinaldo Poli



Rinaldo Poli est responsable de l'équipe « Ligands chiraux, complexes et catalyse » au Laboratoire de Chimie de Coordination de Toulouse et professeur à

l'ENSIACET.

Son parcours scientifique commence en Italie, à Pise, dans les années 80, avec une solide formation en chimie organométallique sur la synthèse des composés métallo-carbonyles sous la direction de Fausto Calderazzo, l'un des pionniers de la discipline. Puis dans le cadre de sa thèse, il part un an à Londres pour travailler sur les métallo-alkyles avec Geoffrey Wilkinson. De retour à Pise, il termine son doctorat à l'École normale supérieure (1985) et part deux ans en stage post-doctoral à l'Université de Texas A & M (College Station), sous la direction de F.A. Cotton. Là, il utilise d'abord avec succès les composés carbonyles préparés dans sa thèse pour engendrer des composés bimétalliques du Mo(II) à liaison quadruple, mais ne va pas se limiter à ce métal et, avec Cotton, il va publier 19 articles en deux ans (dont quatre au *JACS*) sur les systèmes polymétalliques à liaison multiple. Il prend alors son indépendance scientifique et commence sa carrière académique aux États-Unis en 1987 comme assistant professeur à l'Université de Maryland, où il deviendra professeur titulaire en 1995.

Durant cette période, il est l'un des spécialistes mondiaux de l'étude des composés organométalliques à couche ouverte, et le « modèle de Poli » devient alors « la référence » pour l'étude de ces composés. Recruté en 1996 comme professeur à l'Université de Bourgogne, où il restera sept ans, il aborde un nouveau projet sur la catalyse de polymérisation. Il est détaché au LCC en tant que directeur de recherche en 2003 et nommé professeur à l'Institut national polytechnique de Toulouse en 2005. Au LCC, grâce à sa large culture scientifique et à son charisme, il parvient à fédérer plusieurs équipes et faire travailler ensemble avec succès des chercheurs venus d'horizons différents, intégrant en particulier un groupe d'enseignants chercheurs localisés sur l'IUT de Castres. Rinaldo Poli développe actuellement cinq projets bien ciblés au LCC : l'étude des

complexes hydrides et des réactions de transfert de proton (en collaboration avec E. Shubina à l'INEOS de Moscou) ; une chimie « verte » des complexes du molybdène dans l'eau, en relation avec la catalyse d'oxydation (avec C. Romao au Portugal et M. Peruzzini à Florence) ; la chimie de coordination de ligands hybrides bifonctionnels appliquée à la catalyse asymétrique (un premier exemple de catalyse asymétrique du couplage de Suzuki-Miyaura avec des ligands NHC vient d'être publié) ; la catalyse d'hydroamination des oléfines non activées ; la compréhension du rôle des complexes de coordination en polymérisation radicalaire contrôlée – son activité personnelle favorite.

Actuellement chairman de l'Editorial Board d'*EurJIC**, conférencier international reconnu, auteur d'environ 270 publications, co-organisateur de deux conférences internationales (19th EuCOMC, Toulouse, 2011 et 18th ISHC, Toulouse, 2012), coordonnateur de cinq réseaux de recherche, professeur invité dans de nombreux pays (lauréat de la Fondation Humboldt), investi dans les sociétés savantes (ACS, SCF, SCI), plusieurs fois récompensés pour ses travaux, Rinaldo Poli est guidé par sa passion, son métier de chercheur et d'enseignant.

• Pour en savoir plus :

www.lcc-toulouse.fr/equipe_g/pages/poli/index.html

* Il a publié cette année avec Max Malacria un article consacré à *EurJIC* et *EurJOC* : « Qu'est devenu le *Bulletin* de la Société Chimique de France ? (*L'Act. Chim.*, 337, p. 5, téléchargeable librement sur le site).

Chimie physique

Prix d'instrumentation

• Christophe Pecheyran



Chercheur au Laboratoire de Chimie analytique bio-inorganique et environnement (IPREM UMR 5254, Université de Pau et des Pays de l'Adour), Christophe

Pecheyran est récompensé pour son travail sur le développement et les applications de l'ablation laser en régime femtoseconde, haute cadence de tir (10 kHz) et balayage rapide du faisceau pour l'analyse directe des éléments traces par spectrométrie ICPMS.

L'analyse des éléments traces dans les solides étant une préoccupation grandissante dans de nombreux secteurs industriels et de l'environnement, l'ablation laser couplée à une détection par spectrométrie de masse à plasma induit (AL/ICP-MS) se positionne comme un outil de choix de par les nombreux avantages qu'elle présente : analyse directe,

grande sensibilité, résolution spatiale à l'échelle micrométrique. Cependant, les lasers utilisés délivrent des impulsions nanosecondes suffisamment longues pour générer des effets thermiques dans l'échantillon. Ceci se traduit par une évaporation sélective des éléments et la formation de grosses particules difficilement atomisables dans le plasma ICP, altérant ainsi la justesse des analyses.

En intégrant une source laser à impulsions brèves (femtoseconde) et à haute cadence de tir (Amplitude Systèmes/Novalase Sa) associée à un scanner galvanométrique 2D, une approche différente a été proposée. Tout d'abord, la durée d'impulsion très courte permet de limiter considérablement les effets thermiques et donc la justesse d'analyse. Par ailleurs, la cadence de tir portée à 10 000 Hz (contre 10-20 Hz avec les sources conventionnelles), combinée au balayage rapide du faisceau à la surface de l'échantillon est un aspect fondamental du concept car il permet par exemple d'augmenter la sensibilité du couplage LA/ICPMS (en concentrant temporairement le volume d'échantillon introduit dans le spectromètre), de mettre en œuvre une quantification par dilution isotopique directement dans la cellule d'ablation ou d'ablater les échantillons selon des trajectoires complexes en deux dimensions.

Cette technique a d'ores et déjà été mise à profit pour la détection en ultra-traces de métalloprotéines, la lutte contre la prolifération nucléaire, la détermination de traceurs inorganiques dans des huiles brutes et kérogènes, la datation de l'expulsion des huiles dans des réservoirs pétroliers, l'étude de la migration des poissons...

Le prix lui a été remis le 3 juin dernier lors du salon Mesurexpo.

Prix Jeune chercheur

• Marc Baaden



Chercheur au Laboratoire de Biochimie théorique (IBPC, Paris), Marc Baaden développe une approche pluridisciplinaire combinant les simulations moléculaires et les

techniques issues de la réalité virtuelle. On peut ainsi observer en temps réel les mouvements qui animent les molécules durant la simulation. Le chercheur peut les saisir, les allonger et les manipuler de manière interactive, pour étudier à la fois leur déformation et leur agencement. Cela permet de mettre en lumière les dysfonctionnements à l'échelle moléculaire qui donnent

naissance à des maladies.

En complément à ces approches de « nouvelle génération », le calcul intensif permet d'explorer le comportement d'assemblages complexes comme des protéines membranaires dans leur environnement lipidique à des échelles de temps plus importantes. La simulation du canal GLIC, un homologue bactérien du récepteur nicotinique, à l'échelle de la microseconde, a permis d'établir l'hypothèse d'un mécanisme « domino » où la fermeture du canal se propagerait rapidement de sous-unité à sous-unité. De tels systèmes biologiques présentent à la fois un intérêt physico-chimique, biologique et médical.

Prix de thèse

• Ali Abou Hassan



Après son master 2 de chimie (spécialité Molécules et Matériaux inorganiques), Ali Abou Hassan a préparé sa thèse sur la « contribution au développement de microréacteurs pour la synthèse de nanoparticules inorganiques à base d'oxydes de fer » à l'Université Paris 6, sous la direction d'Olivier Sandre et Valérie Cabuil.

Son travail concernait d'une part l'apport de la microfluidique et des synthèses en microréacteurs pour le contrôle des caractéristiques de nanoparticules colloïdales à base d'oxydes de fer, et d'autre part la possibilité d'utiliser un dispositif microfluidique pour explorer la cinétique des processus de nucléation/croissance impliqués dans la synthèse de nanoparticules d'oxydes par condensation de précurseurs aqueux.

Dans un premier temps, un microréacteur coaxial a été fabriqué et des simulations numériques confrontées à des études expérimentales par microscopie confocale utilisées pour cartographier le pH – paramètre de grande importance pour des réactions de coprécipitation en milieu alcalin dans ce microréacteur. Puis, en utilisant ce microréacteur et les simulations, il a été établi expérimentalement la possibilité de produire d'une manière continue des nanoparticules magnétiques, et notamment d'effectuer

les réactions d'enrobage de ces nanoparticules dans une série couplée de microréacteurs et en quelques secondes par rapport aux synthèses classiques en solution. Concernant la nucléation et la croissance, la séparation de ces deux étapes a pu être observée grâce à la microfluidique dans le cas d'un hydroxyde d'oxyde de fer (la goethite), et pour comprendre d'une manière plus fondamentale ces deux étapes dans le cas général des oxydes de fer, un dispositif microfluidique a été conçu et couplé à la diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS) sur la ligne SWING du synchrotron SOLEIL.

Ali Abou Hassan effectue actuellement un postdoctorat en Allemagne à l'Institut Max Planck pour les colloïdes et interfaces de Potsdam, avec D. Wang et H. Moehwald, sur les nanostructures à base de nanoparticules d'or.

• Frédéric Biscay



Frédéric Biscay a préparé une thèse CIFRE-IFP au Laboratoire de Thermodynamique des interactions moléculaires (UMR 6272, Université Clermont-Ferrand 2) sur la

« modélisation moléculaire d'interfaces et prédiction de la tension interfaciale », sous la direction de P. Malfreyt.

La connaissance du comportement des équilibres de phase des hydrocarbures étant primordiale pour la plupart des applications dans le domaine pétrolier, de nombreux projets tels que la réinjection des gaz acides (H_2S , CO_2) nécessitent d'avoir une parfaite maîtrise des propriétés interfaciales des systèmes impliqués. La tension interfaciale est donc une propriété indispensable à connaître pour assurer la sûreté du stockage géologique de ces gaz. Les propriétés interfaciales dépendent de plusieurs facteurs (température, pression et composition des fluides en présence) et sont délicates à mesurer dans les conditions thermodynamiques proches de celles caractéristiques des gisements ou des puits. De plus, l'acquisition de données pour des systèmes contenant CO_2 ou H_2S sous pression est difficile en raison des caractères corrosifs et/ou toxiques de

ces gaz, et cela entraîne un déficit de données expérimentales de tension interfaciale pour de nombreux systèmes qui peut être pallié grâce à la modélisation moléculaire pour la prévision des propriétés interfaciales à des températures et pressions élevées.

Après une étude méthodologique sur les paramètres de simulation qui peuvent influencer le calcul de la tension interfaciale, la dépendance de la tension interfaciale avec la température pour des interfaces liquides-vapeurs d'hydrocarbures purs (alcane linéaires, alcanes ramifiés, cycloalcanes et aromatiques) et avec la pression pour le mélange binaire H_2O-CH_4 a été établie.

Dans le cadre de l'application au stockage géologique de gaz acides, le comportement de la tension interfaciale en fonction de la pression pour les systèmes H_2O-CO_2 et H_2O-H_2S a été également reproduit, ces résultats s'accompagnant d'une description moléculaire des interfaces et de la composition des différentes phases.

Depuis cette année, Frédéric Biscay est chercheur associé dans la même UMR à Aubière et ses travaux portent sur la simulation de systèmes hétérogènes et d'interfaces.

Ils nous ont quittés

C'est avec tristesse que nous avons appris en juin dernier le décès de **Claude Jeanmart** qui fut un serviteur très actif de la Société Française de Chimie de 1989 à 1996 – nombre de personnes qui l'ont connu en ses fonctions de secrétaire général et de vice-président se souviennent de sa gentillesse et de sa compétence pour trouver la meilleure solution aux multiples problèmes que rencontre une société savante –, et de **Marc Julia**, l'une des personnalités les plus marquantes du développement de la chimie organique en France, qui fut président de la SCF de 1994 à 1998 (voir l'hommage qui lui est adressé p. 63).

Le Bureau de la SCF et la rédaction de *L'Actualité Chimique*, au nom de toutes celles et ceux, collègues, amis et membres de notre association qui les ont connus, présentent leurs plus sincères condoléances à leurs épouses, familles et amis respectifs.

L'histoire industrielle des polymères en France sur le site de la SCF !

Jean-Marie Michel a généreusement offert la version électronique de sa « contribution à l'histoire », fruit d'un travail de recherche de plusieurs décennies, à la SCF et au Groupe Français des Polymères (GFP) afin qu'elle soit accessible à tous. Mis en pages par Anne-Sophie Bressy, Jean-Claude Daniel et Marie-Claude Vitorge, l'ensemble représente un volume considérable, avec de nombreuses annexes. Cet historique va de l'invention du cellulose en 1872 jusqu'aux années 80. Allez vite le découvrir !

• www.societechimiquedefrance.fr/fr/documentations-scientifiques/contribution-a-l-histoire-industrielle-des-polymeres-en-france

2011 : Année internationale de la chimie

La SCF et l'AIC

La Société Chimique de France s'implique très fortement dans la célébration de l'Année internationale de la chimie (AIC).

Au plan matériel, le site Internet de l'AIC a été conçu et réalisé sous sa responsabilité. Les membres de la SCF sont présents dans les différents comités de l'organisation générale et dans les projets régionaux ou nationaux – dont 101 ont déjà été labellisés à la date du 22 juillet.

Au plan national, la SCF envisage trois projets, dont un « concours pour les jeunes » (16-23 ans). Déjà labellisé, ce projet donne lieu à un partenariat fort avec l'Union des professeurs de physique et de chimie (UdPPC) et requiert le concours de l'Éducation nationale et de la Conférence des professeurs d'universités (CPU).

L'European Chemistry Thematic Network Association (ECTN) sera également sollicitée.

Le « concours pour les jeunes »

Ce concours s'adresse aux jeunes lycéens des classes de première et de terminale, aux étudiants de premier cycle universitaire ou de classes préparatoires, et aux jeunes de première année d'écoles d'ingénieurs. Les participants devront imaginer un support médiatique (affiches, BD, dessins, vidéos...) présentant l'apport de la chimie dans la résolution d'un problème sociétal (eau, énergie...) et déposer leur projet sur Internet sur un espace dédié*.

Ils pourront constituer une équipe en faisant appel aux moins jeunes de leur choix (enseignants, connaissances, professionnels...).

L'appel à concours national sera lancé en janvier 2011, lors de la cérémonie d'ouverture de l'Année internationale à Paris. Le jury sera composé pour moitié de professionnels de la chimie et pour l'autre moitié du grand public. Les professionnels seront amenés à donner leur

classement des projets fin juin 2011, et le grand public votera pour le ou les projets de son choix *via* Internet.

Les trois ou quatre meilleures réalisations participeront à un concours similaire organisé au niveau européen. Le grand public sera encore sollicité pour voter, mais cette fois-ci pour des projets émanant de tous les pays participants.

Le ou les projets lauréats seront présentés lors de la cérémonie de clôture de l'AIC à Bruxelles et diffusés.

*www.chimie2011.fr

L'AIC, c'est aussi :

Trois dates à retenir

- 27-28 janvier 2011 : *Cérémonie d'ouverture* à l'UNESCO (Paris).
- 29 janvier 2011 : *Célébration du centenaire de l'attribution du prix Nobel de chimie à Marie Curie* à la Sorbonne (Paris).
- 1^{er} décembre 2011 : *Cérémonie de clôture* à Bruxelles.

Et de nombreux projets à découvrir !

www.chimie2011.fr
www.chemistry2011.org



Ecole d'ingénieur reconnue par l'État, diplôme habilité par la CTI, Commission des Titres d'Ingénieur

DES INGENIEURS POUR UN MONDE NOUVEAU

Ecole d'ingénieur spécialisée en Chimie - Génie des Procédés

Une formation fortement ouverte sur l'international, dans un environnement de recherche de haut niveau, avec de nombreux partenariats entreprises

Centre de Formation Continue
 12 Domaines de compétences
 281 Stages / An

www.cpe.fr

Marc Julia (1922-2010)

Marc Julia nous a quittés au début de l'été, le 26 juin dernier. Au-delà des formules traditionnelles de circonstance accompagnant la disparition d'une personnalité scientifique d'une telle envergure, nous souhaitons ici rendre un respectueux et affectueux hommage à celui qui a tant contribué au rayonnement de la chimie française et européenne, qui a formé et inspiré tant de chimistes, acteurs du secteur public ou privé, en France ou à l'étranger.

Faire partager aux plus jeunes son enthousiasme pour les sciences en général et pour la chimie – organique – en particulier, faire progresser la connaissance et la compréhension des phénomènes qui, à l'échelle moléculaire, régissent le monde du vivant pour en tirer, en coopération avec le secteur industriel, des applications pour le bien-être de tous, assurer la diffusion au meilleur niveau des travaux de recherche effectués par les scientifiques français, tels sont les principaux objectifs que Marc Julia s'était fixés et qui ont jalonné l'exceptionnel parcours scientifique que nous nous efforçons de retracer.

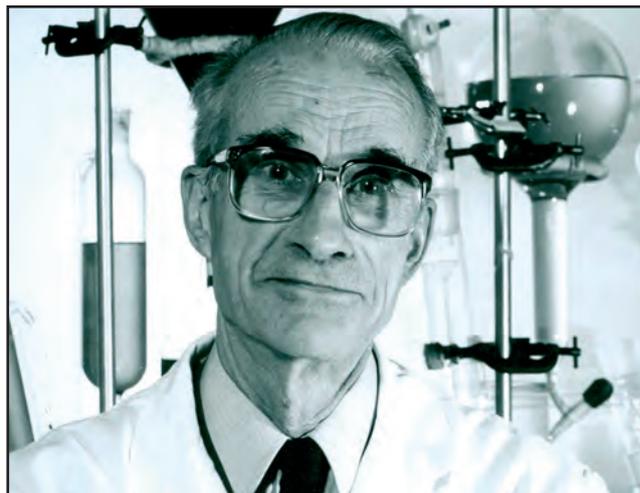
Marc Julia est né le 23 octobre 1922 à Paris du mariage de Gaston Julia, l'un des plus éminents mathématiciens français du XX^e siècle, et de Marianne Chausson, elle-même fille du compositeur Ernest Chausson.

Après des études à l'École Normale Supérieure (ENS) et l'obtention d'une agrégation de sciences physiques en 1946, il part avec une bourse CNRS pour l'Imperial College à Londres, où il soutient un PhD sous la direction de Ian Heilbron. De retour à l'ENS comme agrégé préparateur, il y prépare une thèse sous la direction de Georges Dupont, directeur du laboratoire de chimie ; la soutenance a lieu en novembre 1949 devant un jury prestigieux : Gustave Vavon, Charles Prévost et... Alfred Kastler.

Conséquence d'une activité intense et d'une reconnaissance grandissante, Marc Julia est amené à prendre, entre 1950 et 1970 et en parallèle, des responsabilités pédagogiques et scientifiques à l'École polytechnique (1950-1959), à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris (1955-1970) et à l'Institut Pasteur (1957-1970). À la même époque, il devient maître de conférences à la Faculté des sciences de Paris (1955), puis professeur avec chaire en 1963 dans cette même Faculté qui, en 1971, devient l'Université Pierre et Marie Curie (UPMC).

En 1970, il prend la direction du département de chimie de l'ENS, département qu'il anime jusqu'à son départ officiel à la retraite en 1992. En tant que professeur émérite à l'UPMC, il y poursuit des travaux pendant cinq ans encore. Si les séjours effectués dans ces institutions prestigieuses ont à coup sûr orienté son parcours scientifique, il est tout aussi certain que Marc Julia y aura laissé son empreinte : le souvenir indéfectible d'un chercheur passionné et infatigable, doublé d'un enseignant brillant.

Marc Julia a été, dans la France de la seconde moitié du XX^e siècle, l'une des personnalités les plus marquantes du développement de la chimie organique, qu'il a contribué à porter au meilleur niveau international. Ses domaines de prédilection sont nombreux : chimie des produits naturels et



© CNRS Photothèque/Alain MURIOT.

notamment des terpènes, méthodologie de synthèse puis synthèse totale, réactivité fondamentale d'espèces organiques ou organométalliques..., avec un objectif prioritaire constant : produire le plus simplement possible des molécules utiles à l'homme et à son environnement.

Ainsi, ses résultats les plus marquants ont été la mise au point de méthodes d'accès aux dérivés cyclopropaniques avec une synthèse originale de l'acide chrysanthémique, le développement d'une chimie organique radicalaire donnant accès à des cycles pentagonaux et des molécules polycycliques par cyclisation intramoléculaire, l'utilisation du groupe sulfonyle en synthèse, avec en particulier l'application à l'élaboration d'alcènes (réaction de Julia) ou de polyènes, les réactions de prénylation inspirées des mécanismes biologiques, l'utilisation de catalyseurs à base de nickel, de palladium, mais aussi de cuivre et de fer en synthèse organique, l'exploitation des propriétés électrophiles des carbénoïdes...

Il a, de façon permanente, associé la découverte de nouvelles réactions à l'objectif de synthèse totale de molécules naturelles complexes. Ses synthèses de l'acide chrysanthémique, de la psilocine des champignons hallucinogènes, de l'acide lysergique de l'ergot de seigle, de la frédéricamycine ou de dérivés de l'avermectine sont autant d'exemples de réussite de cette stratégie.

Son engagement, sa détermination à relever un défi scientifique ont toujours été associés à une réflexion sur les applications possibles, de préférence dans le domaine de la santé : « *si cela peut être utile, c'est mieux* » disait-il souvent. C'est ce qui l'a conduit à mettre en place une coopération active avec le secteur industriel à une époque où les relations entre recherche publique et privée n'étaient pas aussi clairement encouragées qu'aujourd'hui. Il a agi en de très nombreuses occasions comme consultant où l'homme, tout autant que le chimiste ingénieux doté d'une connaissance quasi encyclopédique de la bibliographie, était très apprécié : une recommandation figurant dans une note interne à Rhône-Poulenc dit clairement qu'« *il faut utiliser les services de Marc Julia car il prépare très soigneusement ses réponses et est d'un caractère très agréable* ». C'est d'ailleurs avec cette société,



Marc Julia et sa femme Élisabeth lors de la remise de la Médaille d'or du CNRS en 1990.
© CNRS Photothèque/Nicole TIGET.

dans le cadre d'une collaboration longue et fructueuse, que Marc Julia a développé son résultat le plus spectaculaire : un nouveau procédé de production industrielle de la vitamine A fondé sur ses travaux sur les sulfones.

On ne saurait évoquer les travaux scientifiques de Marc Julia sans mentionner la proximité de Sylvestre Julia, dont le travail élégant et méticuleux a beaucoup apporté au domaine de la méthodologie de synthèse et de la réactivité, notamment des espèces organosoufrées. Les deux frères ont travaillé, parfois ensemble – le partage en 1961 du prix Raymond Berr de l'UIC et la SCF illustre cette coopération fructueuse –, parfois en parallèle, mais toujours en harmonie.

Tout au long de sa vie, et au-delà de la fonction de professeur d'université, Marc Julia s'est attaché avec passion à motiver les plus jeunes, à leur faire découvrir la beauté et les enjeux de la science, à leur faire comprendre que la chimie était une science majeure, offrant des défis sociétaux mais aussi intellectuels, dignes des cerveaux les plus affûtés, message qu'il s'est efforcé de porter auprès de nombreuses promotions de normaliens !

Son petit ouvrage *Mécanismes électroniques en chimie organique*, publié en 1959 et plusieurs fois réédité, a fait date dans l'enseignement de la chimie organique : en rationalisant la rupture et la création des liaisons chimiques par un formalisme cohérent, satisfaisant pour l'esprit – et pour la mémoire ! –, ce livre a indiscutablement contribué à populariser la chimie

organique auprès des étudiants qui ne connaissaient que la chimie « au lasso » enseignée jusqu'alors.

Enseignant dynamique, il savait mobiliser l'attention et stimuler la réflexion de ses étudiants qui parfois redoutaient les interpellations dont ils pouvaient être la cible !

Il a dirigé plus de 140 thèses, et bon nombre de ses élèves, thésards ou post-docs, occupent ou ont occupé des fonctions importantes dans la recherche académique ou industrielle. Tous sont restés impressionnés par l'étendue de ses connaissances, sa rigueur scientifique, sa grande honnêteté intellectuelle et son enthousiasme communicatif pour la recherche.

Convaincu qu'il fallait développer l'intérêt des générations montantes pour les sciences dès le plus jeune âge, il a pris une part active à l'opération *La main à la pâte*, lancée en 1996 par l'Académie des sciences à l'initiative de Georges Charpak, à destination des enfants des écoles primaires.

Artisan infatigable de la promotion de la chimie, de son image et de son rayonnement, Marc Julia a œuvré pour le rapprochement des communautés de chimistes et le renforcement de la Société Chimique de France qu'il a toujours soutenue. Président de cette société de 1994 à 1998, il a alors contribué à son rapprochement avec la Fédération européenne des sociétés chimiques, devenue EuChemS en 2004. Pour donner une meilleure

visibilité à la recherche française et européenne, il a joué un rôle important dans la refonte des périodiques de chimie et la création des journaux européens : *Chemistry*, *a European Journal* voit le jour en 1995, *EurJOC* et *EurJIC* sont lancés deux ans plus tard.

Il n'est pas surprenant que ce parcours exceptionnel et multifacettes lui ait valu de nombreux témoignages de la reconnaissance de ses pairs et de la nation. Marc Julia a été élu membre de l'Académie des sciences en 1977 ; il était également membre de plusieurs académies étrangères. Il a reçu de nombreux prix scientifiques français et étrangers, dont la Médaille d'or du CNRS en 1990. Il était chevalier des Palmes académiques, officier de la Légion d'honneur et commandeur de l'Ordre national du Mérite. À ces distinctions officielles s'ajoutent le respect et l'admiration que lui témoignent tous ceux qui ont eu la chance d'avoir été, comme nous, l'un de ses élèves, ou seulement même de l'avoir côtoyé. Que cet hommage soit la marque d'une profonde reconnaissance de notre communauté à l'homme, au professeur et au scientifique.

**Jean-Claude Chottard, Jean-Yves Lallemand,
Daniel Mansuy et Jean-Noël Verpeaux**

*Voir également la biographie de Marc Julia dans *Itinéraires de chimistes, 1857-2007, 150 ans de chimie en France avec les présidents de la SFC*, L. Lestel (coord.), EDP Sciences, 2007, p. 283-287.

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

- La chimie mène l'enquête (juin-juillet-août 2010) : 32 €
- Chimie et développement durable. L'engagement des écoles de la Fédération Gay-Lussac (fév.-mars 2010) : 32 €
- Adolphe Pacault, un acteur majeur dans la renaissance de la chimie physique en France (décembre 2009) : 24 €
- Électrochimie & Art, Environnement, Santé, Nanosciences... (fév.-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-juil. 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) : 15 €
- La photochimie pour mieux vivre (mai-juin 2007) : 15 €
- 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 2008 ; 20 € à partir de 2008

(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 et diffusés par EDP Sciences

- La chimie et l'art (juin 2010) : 24 €
- La chimie et la santé (janv. 2010) : 19 €
- La chimie et la mer (sept. 2009) : 24 €
- Radiation chemistry (mai 2008) : 59 €

À commander chez votre libraire
ou directement sur <http://livres.edpsciences.org>



Bon de commande

Nom Prénom Fonction
Adresse (pour les particuliers, préciser l'adresse personnelle)
Code Postal Ville Pays
Tél Fax Courriel

Montant total de la commande :

Mode de règlement

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

France Société Générale Paris Seine Amont, 03081/00037265820/87 CCP Paris 30041 Compte 070786U020/90
Étranger IBAN FR7630003030810003726582087 Swift.Sogefrpp

- par carte bancaire (Visa, Eurocard Mastercard) Validité
- Cryptogramme visuel (les trois derniers chiffres du numéro imprimé au dos)

L'Actualité Chimique

SCF, service abonnements, 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris. Tél. : 01 40 46 71 66 - Fax : 01 40 46 71 61.
adhesion@societechimiquefrance.fr - <http://www.lactualitechimique.org>

INCONTOURNABLE !

 www.materiaux2010.net

MATÉRIAUX 2010 :
Le rendez-vous
des spécialistes
des matériaux,
destiné aux chercheurs,
industriels et doctorants

La conférence fera le point sur les principales préoccupations de la science des matériaux dans des secteurs essentiels pour le futur : habitat, énergie, transport, développement durable et santé.

Des thématiques plus spécifiques seront également abordées : nouveaux procédés d'élaboration, nanomatériaux, surface et interfaces, propriétés thermiques, mécaniques et fonctionnelles, matériaux poreux, techniques d'assemblage.

Véritable carrefour d'échanges lors de la Conférence, une **EXPOSITION** se tiendra au cœur des colloques.

Riche de l'expérience et du succès des précédentes éditions, **MATÉRIAUX 2010** est l'événement **INCONTOURNABLE !**

SECRETARIAT DE LA CONFÉRENCE

FFC - Tél. : +33 (0)1 53 59 02 18
Courriel : materiaux@materiaux2010.net

CONTACT EXPOSITION :

Tél. : +33 (0)1 53 01 90 30
gweltaz.hirel@vide.org

AVEC LE SOUTIEN DE :



Centre National de la recherche scientifique



UNIVERSITÉ DE NANTES
Université de Nantes



Nantes
Métropole
COMMUNAUTÉ URBAINE



LOIRE
ATLANTIQUE
Département solide
Conseil général
Conseil Général
de Loire Atlantique



Région
PAYS DE LA LOIRE
Conseil Régional
Pays de la Loire



Institut des Matériaux
de Nantes



Pôle
EMC2



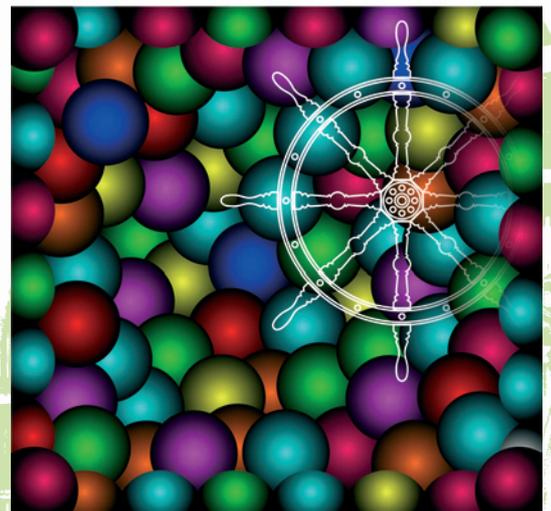
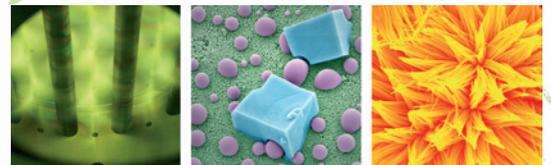
La Cité Internationale
des Congrès de Nantes

MATÉRIAUX

2010

18 - 22 OCTOBRE

Nantes



Conception/Réalisation : LINEAZ



FÉDÉRATION
FRANÇAISE
DES MATÉRIAUX