



Année internationale de la  
**CHIMIE**  
2011

# L'actualité chimique

Mensuel - Mars 2011 - N° 350

## La chimie s'expose

Après la cuisine moléculaire, la cuisine note à note ?  
Quand l'imagination fait évoluer la science...



Société Chimique de France





Le LCP est une unité mixte de l'Université Paris-Sud 11 et du CNRS (UMR 8000). Le Laboratoire, reconnu comme interdisciplinaire au niveau du CNRS, dépend de l'Institut de Chimie, mais rassemble aussi des chercheurs des Instituts de Physique et des Sciences Biologiques. Le LCP contribue à plusieurs thèmes du RTRA «Triangle de la Physique», et du PRES «UniverSud-Paris». Il regroupe 29 enseignants-chercheurs, 21 chercheurs CNRS, 6 chercheurs émérites/bénévoles, 40 ingénieurs, techniciens et administratifs, 28 doctorants, 12 post-doctorants, et des stagiaires de master et de licence. En moyenne et compte-tenu des non-permanents, entre 120 et 140 personnes travaillent au LCP.

Le LCP abrite le Centre ELYSE-CLIO, serveur européen de faisceaux pulsés d'électrons et de lumière, aux caractéristiques de pointe.

## Les missions du LCP

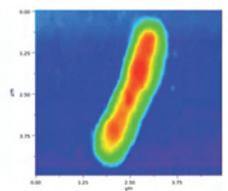
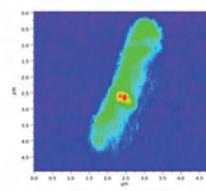
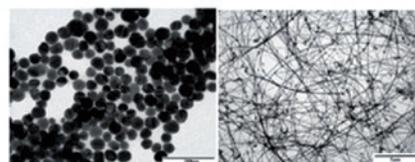
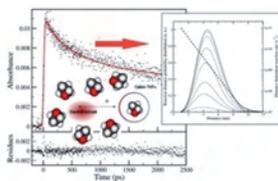
- Mener des recherches fondamentales dans différents domaines de la chimie physique en phase condensée ou en phase gazeuse, ainsi qu'en physico-chimie du vivant ;
- Développer des méthodologies innovantes, aussi bien expérimentales que théoriques ;
- Assurer le fonctionnement du Centre méso-instrumental ELYSE-CLIO ;
- Contribuer l'enseignement de la chimie-physique à l'Université Paris-Sud 11.

## La structure du LCP

Les chercheurs enseignants-chercheurs sont organisés en quatre groupes scientifiques :

- **Biologie Chimie Physique**, 9 enseignant-chercheurs, 5 CNRS, 1 Emerite
- **Ions en Phase Gazeuse**, 4 enseignant-chercheurs, 3 CNRS
- **Transfert d'Electrons en Milieu Condensé (TEMiC)**, 7 enseignant-chercheurs, 5 CNRS, 4 émérites/associé
- **Théorie et Simulation**, 8 enseignant-chercheurs, 6 CNRS, 2 associés

Le LCP dispose de plusieurs instruments permettant l'accueil d'expériences de scientifiques extérieurs au laboratoire : le Centre ELYSE-CLIO : le laser à électrons libres de CLIO produit un faisceau laser de forte puissance et accordable dans une large gamme infrarouge ; ELYSE fournit un faisceau pulsé d'électrons avec une résolution picoseconde et comprend un laser femtoseconde.



## 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. Verdaguer, 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](mailto: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](mailto:edition@edif.fr), <http://www.edif.fr>  
 Index des annonceurs : p. 1

© SCF 2011 - Tous droits réservés

Dépôt légal : mars 2011

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

## TARIFS 2011 - 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](mailto:adhesion@societechimiquedefrance.fr)

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



<b>Éditorial</b>	<b>2</b>
L'ouverture de l'AIC : la chimie communique, par <b>P. Rigny</b>	2
<b>Chroniques</b>	<b>3</b>
<i>Polémiques</i>	
Encore un coup de grisou..., par <b>J.-C. Bernier</b>	3
<b>Chimie des aliments et du goût</b>	<b>5</b>
De quelles connaissances manquons-nous pour la cuisine « note à note » ?, par <b>H. This</b>	5
<b>Recherche et développement</b>	<b>10</b>
Déjouer le terrorisme chimique : l'apport des nanotechnologies et des détecteurs de gaz toxiques, par <b>S. Clavaguera, M. Toure, A. Carella et J.-P. Simonato</b>	10
La synthèse de Fischer-Tropsch : une réaction à deux mécanismes limites, par <b>B. Voillequin et F. Luck</b>	16
<b>Enseignement et formation</b>	<b>26</b>
L'effet Jahn-Teller : retour sur cette notion « basique » faussement simple, par <b>X. Assfeld et F. Volatron</b>	26
Carte conceptuelle, schéma d'implication et simulation : des outils pour développer des compétences pour l'optimisation d'une séparation chromatique, par <b>J. Randon</b>	35
<i>Les travaux pratiques</i>	
L'hydrogénation catalytique sélective des alcynes : utilisation du catalyseur de Lindlar en travaux pratiques, par <b>O. Perraud, F. Laibe et C. Valmaile</b>	41
<b>Histoire de la chimie</b>	<b>46</b>
Les expériences de pensée : leur rôle dans l'évolution de la chimie physique, par <b>F. Thévet</b>	46
<b>Un point sur</b>	<b>51</b>
Les cristaux liquides, par <b>P. Le Barny</b>	51
<b>En bref</b>	<b>53</b>
<b>Livres et médias</b>	<b>55</b>
<b>Agenda</b>	<b>57</b>
<b>Actualités de la SCF</b>	<b>58</b>
<b>2011 : Année internationale de la chimie</b>	<b>59</b>
<b>Hommage</b>	<b>62</b>
Alain Foissy : une vie au service de la chimie	62



## Couverture :

À la demande de l'Union des Industries Chimiques qui souhaitait marquer le lancement de l'Année internationale de la chimie, l'artiste plasticienne Marie-Hélène Richard a créé « *Rosae Plasticae* ». Près de 8 000 sacs plastiques ont été « recyclés » en cette œuvre éphémère qui illustre ainsi la transformation de la matière à l'infini dans le cadre d'une économie circulaire (voir p. 60). Photo : SCF/S. Bléneau-Serdel.

## Index des annonceurs

CultureSciences-Chimie	p. 45	Laboratoire de Chimie	
EDIF	p. 25	Physique-CNRS	2 <sup>e</sup> de couv.
EDP Sciences	p. 4	Total	4 <sup>e</sup> de couv.
EuCheMS	encart	UCBL - Lyon 1	p. 15

*Nous rappelons à nos lecteurs que depuis une dizaine d'années, L'Actualité Chimique a confié sa régie publicitaire aux éditions d'Île-de-France (EDIF). À ce titre, seule la société EDIF est habilitée à prendre les contacts avec les annonceurs potentiels. Il doit être bien clair qu'aucune autre démarche publicitaire ne peut se prévaloir d'une mission de notre part. Les organismes (laboratoires ou industries) qui le souhaiteraient peuvent bien sûr prendre contact avec la Rédaction pour précisions.*



**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](mailto:edition@edif.fr) - <http://www.edif.fr>



## L'ouverture de l'AIC : la chimie communique

Les 27 et 28 janvier derniers ont eu lieu à Paris au siège de l'UNESCO, puis le 29 janvier à la Sorbonne, les cérémonies d'ouverture de l'Année internationale de la chimie (AIC). La chimie était au complet : chercheurs scientifiques, industriels, experts des « grands problèmes de la planète », tous ont voulu montrer qu'ils étaient fiers de leur discipline et des spectaculaires changements qu'elle traverse, et que la chimie refuse d'être si mal comprise dans nos sociétés qui pourtant la sollicitent tellement. Cette occasion unique de communiquer ainsi devant un parterre très international et très intergénérationnel n'a pas été manquée.

Sûre des étonnants progrès qu'elle connaît dans notre génération, **la science chimique** ne pouvait qu'ouvrir le bal. Les conférences scientifiques ont su convaincre ceux qui l'auraient ignoré, que la science chimique est sortie de ses frontières traditionnelles et ouvre des horizons conceptuels et pratiques immenses. Très impressionnantes, en particulier par les perspectives d'une nouvelle ère scientifique qu'elles évoquent, celles de Jean-Marie Lehn (« La chimie : créer la matière, créer la vie ») et de Ada Yonath (« Cet intriguant ribosome et ses petits ennemis : d'où vient-il ? ») ont déclenché des notes d'enthousiasme. Vive la recherche fondamentale !

**L'industrie chimique** : signe de notre XXI<sup>e</sup> siècle, la communication est un grand chantier et qui est pris très au sérieux par les industriels ! Leur discours est « bien au point » et délivré avec talent. On rappelle les bienfaits de la chimie, on impressionne par les progrès qui se préparent (matériaux, énergie, santé). Également, on explique que la mentalité du « développement durable » est maintenant intégrée par tous les chimistes en Europe, conscients de la santé de l'homme et de l'environnement et convaincus de rompre avec la non-transparence. Évidemment, puisqu'on voudrait faire changer les mentalités, cela aurait été un signe fort de faire participer des associations de protection de l'environnement à des débats contradictoires, mais... trop risqué... ce sera pour une autre fois.

Cela dit, l'opération « l'art en la matière »<sup>(1)</sup> présentée à La Défense à l'occasion de l'ouverture de l'AIC par l'Union des Industries Chimiques (UIC) fut remarquable : quatre œuvres d'artistes de premier plan offertes pour quatre jours, respectivement à Paris, Marseille, Lyon et Lille. Nul doute que les médias intrigués par l'événement auront été séduits : l'occasion de faire passer les messages.

**Les problèmes de société** (changement climatique, ressources en eau, nutrition, énergies nouvelles) n'ont pas été oubliés – ils attendent tellement de la chimie ! –, mais bien présentés avec un sérieux et une solennité qui ne déparent pas à l'UNESCO.

L'AIC avait aussi prévu de célébrer **le centenaire de la remise du prix Nobel de chimie à Marie Curie**. La force de cette célébration a pu surprendre. Qu'a-t-on « appris » sur Marie Curie ? Peut-être rien vraiment qu'on n'ait jamais su, mais l'ensemble : son génie

scientifique, sa volonté si peu commune. On a réappris l'extraordinaire dévouement de son effort de guerre : mettre la jeune radiographie sur le champ de bataille au service des blessés, son pouvoir de conviction pour obtenir la création des Instituts du radium de Paris et de Varsovie ; puis, plus tard, s'il s'agit de développer la médecine nucléaire, son parrainage de la grande souscription auprès des femmes américaines – remarquable campagne de comm' (dans le langage actuel) impliquant tournée à travers les États-Unis, conférences de presse et remise par le président lui-même DU gramme de radium voulu (1921). Elle qu'on décrit pourtant comme réservée et timide ! On a aussi réappris la force de sa relation avec Pierre Curie qui a su l'aider à s'imposer comme la grande scientifique qu'elle était, elle qu'on voulait croire confinée à un rôle accessoire. Et on a réentendu, avec une surprise et une honte toujours présentes, la force des oppositions qu'elle a rencontrées à tous les échelons des institutions masculines auxquelles elle a été confrontée. Mais la science à laquelle Marie Curie a donné naissance – la radiochimie – est maintenant maîtrisée ; les conséquences éloignées en sont devenues enjeux industriels (la production d'électricité nucléaire) ou médicaux (la médecine nucléaire). Et pourtant la ferveur exprimée conjointement par les officiels polonais et français, reprise par toute l'audience, était extraordinaire<sup>(2)</sup>. La vie si difficile de cette femme émigrée est encore plus proche qu'on ne le croyait. Ce sont des témoins qui en ont parlé : des élèves d'élèves pour rappeler ses découvertes, et nulle autre que sa petite fille pour évoquer la vraie personne qui aime et qui souffre et vouloir que cette grande scientifique soit autre chose qu'une icône. Pourquoi cette émotion ? Marie Curie n'était pas exceptionnelle que comme scientifique ; elle l'était aussi par sa vie. **La place des femmes dans la science** est un thème explicite de cette année internationale de la chimie associée à Marie Curie. Certainement aujourd'hui, où les femmes acceptent de moins en moins l'inégalité qui leur est appliquée (pourtant tellement plus feutrée que celle dont Marie Curie a pu souffrir), elle apparaît avec sa force, sa pugnacité, son intelligence, comme un incomparable porte-parole de leur lutte. C'est tout le monde de la recherche qui, à l'occasion de ces hommages, s'est retrouvé derrière ses combats.

Les journées d'ouverture seront suivies tout au long de l'année 2011 de centaines de manifestations en tout genre, très souvent auprès des jeunes et dans tous les pays, à l'initiative de centaines de chimistes, d'enseignants et de laboratoires. Il s'agit de montrer qu'on aime la chimie, qu'on veut la faire connaître, qu'on veut des vocations<sup>(3)</sup>. Tous ensemble, les chimistes sauront convaincre public et médias pour communiquer sur leurs enthousiasmes et les faire partager.

**Paul Rigny**  
Rédacteur en chef

(1) Voir p. 60.

(2) *L'Actualité Chimique* reviendra prochainement sur ces évocations.

(3) Pour ce qui concerne les manifestations organisées en France, voir [www.chimie2011.fr](http://www.chimie2011.fr)

Des difficultés nous empêchent de joindre à ce numéro l'encart initialement prévu du nouvel épisode de la BD « Les vies de Marie Curie ». Nous nous en excusons auprès de nos lecteurs. *Paul Rigny*

## Polémiques

## Encore un coup de grisou...

On connaissait depuis longtemps l'ennemi juré des « gueules noires » : le grisou, gaz inflammable redouté des mineurs des mines de charbon. Les « Ch'tis » se rappellent la catastrophe de Liévin en décembre 1974 qui fit 42 morts. L'explosion d'une poche de grisou, souvent suivie d'un « coup de poussière », est mortelle dans une galerie de mines comme on le voit encore actuellement dans certaines régions de Chine qui exploitent le charbon.

Or depuis l'an passé, nombre de publications rapportent que le grisou fait maintenant partie de la classe plus générale des gaz non conventionnels (GNC) à côté des gaz de schiste (« shale gas ») exploités de façon plus intensive aux États-Unis. Ces gaz seraient l'énergie du XXI<sup>e</sup> siècle car ils sont présents non seulement dans les veines de houille, mais dans toutes les roches sédimentaires compactes.

Quelle est la composition du grisou ? Il est constitué en grande partie de méthane (95 %), d'éthane (1 à 2 %), de quelques traces d'hydrogène et d'un complément d'azote et de gaz carbonique, d'où une inflammabilité explosive avec une teneur de 6 à 12 % dans l'atmosphère. Le gaz de schiste, à la différence du gaz naturel qui est confiné dans des poches de craie ou de grès très imperméables, est absorbé et réparti dans des roches sédimentaires argileuses compactes. Sa composition est le plus souvent riche en méthane (90 %), mais pour certains gisements (ouest du Canada), des quantités importantes de CO<sub>2</sub> et d'azote imposent une purification avant qu'il soit mis dans les circuits classiques de gaz. La disposition géologique particulière du « shale gas » a longtemps interdit l'exploitation de ces gisements. Il a fallu

les grands progrès des forages horizontaux pratiqués par les pétroliers et la fragmentation des roches pratiquée en géothermie pour que la combinaison des deux permette d'aller faire diffuser ces gaz dans des veines de roches horizontales fracturées sous pression hydraulique jusqu'au puits vertical.

On sait qu'au rythme actuel de consommation (de l'ordre de 2 800.10<sup>6</sup> m<sup>3</sup>/an), et sauf nouvelles découvertes importantes, les réserves mondiales permettent d'avoir environ soixante-dix ans d'utilisation devant nous. Or les gaziers américains, qui explorent les ressources du gaz de schiste aux États-Unis depuis les années 1990 et les exploitent depuis les années 2000, estiment les réserves américaines à 90 trillions de m<sup>3</sup> (90 x 10<sup>12</sup>), comparables aux réserves de gaz naturel de la Russie. L'estimation mondiale, compte tenu du nombre de bassins argileux sédimentaires sur la planète, se monterait à 280 trillions de m<sup>3</sup>, soit l'équivalent des réserves mondiales de gaz naturel.

Les compagnies américaines, qui disposent d'à peu près les 2/3 des techniques de forage au monde, se sont lancées à fond, soutenues par Washington, dans l'exploitation des GNC. Alors qu'ils ne représentaient en 2000 que 1 % de leur production, en 2010, c'est plus de 12 % (quelques centaines de milliards de m<sup>3</sup>) ! La fièvre grisouteuse va-t-elle enflammer l'Europe ? En Indonésie et en Chine, les projets d'exploitation des « shale gas » et du gaz de houille se multiplient. En Europe, les zones les plus favorables se situent dans le nord de l'Allemagne et en Pologne. Le consortium européen GASH (dans lequel on trouve l'IFP) cartographie les zones. En France, Total et GDF Suez ont obtenu

des permis de prospection dans le sud-est (Ardèche, Cévennes, Drôme). Cependant, compte tenu d'une industrie pétrolière et parapétrolière moins développée qu'aux États-Unis, d'une densité de population plus élevée et de contraintes environnementales plus sévères, il faut s'attendre à des coûts de production moins compétitifs qu'en Amérique du Nord. Car comment se passe l'exploitation ?

Les forages se font de façon classique comme pour le gaz naturel jusqu'à une profondeur de l'ordre de 1 500 à 3 000 m ; en dessous, ils se font à l'horizontale dans la roche sédimentaire. On injecte alors de l'eau sous une pression de l'ordre de 100 bars, chargée de sable, qui va fracturer la roche, et on y ajoute moins de 1 % de surfactant, de fluidifiant et de biocides. Il faut de 10 000 à 15 000 m<sup>3</sup> d'eau par forage, dont la moitié est récupérée et purifiée par floculation en surface. Une fois la veine fracturée, le gaz sous pression remonte vers la tête de puits qui évacue le gaz via un gazoduc par exemple.

Malgré cette source d'énergie plutôt plus propre que le charbon et le pétrole – le gaz émet respectivement 42 % et 23 % de moins de CO<sub>2</sub> que ces deux ressources –, les associations écologistes et les conseils généraux en France se soucient de l'impact environnemental de ces exploitations, d'autant que ce n'est que depuis 2010 que les compagnies américaines font preuve de plus de transparence sur leurs procédés.

Ce qui soucie les associations et les élus locaux, c'est : la *ressource en eau* car les veines horizontales demandent plusieurs forages au km<sup>2</sup>, le traitement des *boues de forage*, les *fuites de gaz*, la *pollution* éventuelle des *nappes phréatiques*.

Composé	Rôle	Quantité	Autres usages
eau	fracture sous pression	90 %	
sable	maintien les fractures ouvertes	9 %	
polyacrylamide anionique	fluidifiant	600 ppm	traitement des eaux (PAM)
polyacrylamide non ionique	surfactant	850 ppm	détergents
dibromoacétonitrile	biocide	300 ppm	désinfectant
dibromopropionamide	bactéricide	300 ppm	anti-algues (DBNPA)
polyacrylate	complexant du Ca	160 ppm	
triméthylidiamine ou MBT	inhibiteurs de corrosion	100 ppm	eaux d'échangeurs
HCl	acidifiant, stabilisant du pH	700 ppm	

Composition type du fluide aqueux utilisé pour la fracturation.

Grâce aux enquêtes de l'Agence américaine de protection de l'environnement, on connaît quelques compositions types du fluide aqueux utilisé par les compagnies pour la fracturation (voir *tableau* p. 3).

Les ajouts chimiques représentent environ 0,3 % et la crainte des élus et des associations est que ces composés qui restent dans les roches puissent atteindre les nappes phréatiques. Les géologues ont fait remarquer que les aquifères sont en général en surface ou à une profondeur de 10 à 100 m et que les couches visées et fracturées sont au-dessous de 2 000, voire 3 000 m. Reste la crainte de fuite de gaz au niveau de la tête du puits, confortée par un incident de défaut de cimentation sur un puits en Pennsylvanie, popularisé par une séquence du film *Gasland* (2010, Josh Fox) tournant sur Internet où l'on voit un riverain ouvrir le robinet d'eau de

sa cuisine et y mettre le feu avec un briquet (d'où l'expression « l'eau dans le gaz à tous les étages »...).

La polémique enfle bien sûr dans le sud-est, et pourtant dans le nord, depuis l'arrêt des charbonnages, à Avion, Divion et près de Valenciennes, le gaz des anciennes veines de charbon du bassin du Nord-Pas-de-Calais est exploité. L'entreprise Gazonor, reprise en 2008 par le groupe austrolien European Gas Limited, produit près de 80 millions de m<sup>3</sup> par an, valorisant 12 TWh par an (équivalent à la consommation de 60 000 particuliers). Un gisement potentiel de 100 milliards de m<sup>3</sup> sommeillerait dans les mines désaffectées du bassin lorrain ; des demandes d'exploitation sont en cours. L'environnement industriel du Nord-Pas-de-Calais et de la Lorraine est évidemment plus propice à cette activité de reconversion, qui est d'ailleurs moins polluante que celle des gaz de

schiste, et l'implantation dans la Drôme ou dans le Larzac d'une telle activité aurait sur la population, faut-il le dire, un petit parfum de provocation.

En fait, il est clair que l'indépendance énergétique nationale doit passer par toutes les possibilités : nucléaire, éolien, photovoltaïque, hydraulique, charbon, biomasse et gaz. Chacune a ses avantages et ses inconvénients, ses partisans et ses détracteurs, encore faut-il que la balance avantages /risques soit établie en toute transparence et en pleine objectivité.



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

## Collection L'Actualité Chimique-Livres

**À paraître prochainement :**  
*La chimie et l'habitat*

Avril 2011  
978-2-7598-0426-9  
208 pages - 24 €

Janvier 2010  
978-2-7598-0488-7  
182 pages - 19 €

Juin 2010  
978-2-7598-0527-5  
228 pages - 24 €

Octobre 2010  
978-2-7598-0762-4  
244 pages - 24 €

Janvier 2011  
978-2-7598-0598-9  
264 pages - 24 €

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

Titre (s)	Prix - 5 %	Quantité	Total
La chimie et le sport	22,80 €	x .....	= ..... €
La chimie et l'alimentation	22,80 €	x .....	= ..... €
La chimie et l'art	22,80 €	x .....	= ..... €
La chimie et la santé	18,09 €	x .....	= ..... €
La chimie et la mer	22,80 €	x .....	= ..... €
<b>TOTAL GÉNÉRAL</b>			= ..... €

**BON DE COMMANDE**  
à renvoyer à :  
EDP Sciences  
17, avenue du Hoggar - BP 112  
91944 Les Ulis Cedex A  
www.edition-sciences.com

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

Préférence de livraison :  par chèque (l'ordre d'EDP Sciences) (à joindre à la commande)  par carte bancaire  VISA  Eurocard  American Express  Mastercard

N° de carte : \_\_\_\_\_  
 Date d'expiration : \_\_\_\_\_ / \_\_\_\_\_ (CVV (3 derniers chiffres au dos de la carte) : \_\_\_\_\_)

# De quelles connaissances manquons-nous pour la « cuisine note à note » ?

Hervé This



Mille-feuilles de chèvre frais au siphon : ici, il y a, quand même, du chèvre frais, et des composés purs, notamment des agents foisonnants, qui s'ajoutent à du vrai fromage. Photo : H. This.

Militant, après Louis Pasteur, Antoine-Laurent de Lavoisier et bien d'autres, pour que l'on ne confonde pas la science et la technologie, et donc que l'on n'assimile pas la science chimique, d'une part, et d'autre part, les « arts chimiques » que sont la pharmacie, la cosmétique, la parfumerie, etc., je m'efforce toujours, dans cette rubrique de *L'Actualité Chimique*, de n'évoquer que des questions de chimie. Pour autant, je ne dis pas qu'il n'y a pas de relations entre la science et la technologie (ce serait idiot), et je ne vois pas la science au-dessus de la technologie, mais à côté. Bien sûr, de l'innovation technologique et technique peut (doit ?) résulter de l'utilisation des connaissances nouvelles produites par la science chimique, mais ne peut-on également penser que de la science chimique peut (doit ?) se faire à partir de questions venues des champs techniques et technologiques ? Je ne crois pas que cette science-là serait une « science de l'ingénieur », mais cela est encore une autre affaire.

Ce mois-ci, je propose d'examiner un cas remarquable, parce qu'il est à cheval sur les domaines de la science, de la technologie, de la technique, de l'art et de l'enseignement : la « cuisine note à note ». Il s'agit d'une forme d'application de la science, mais avec des conséquences qui justifient, me semble-t-il, sa présentation ici.

## Après la cuisine moléculaire : la cuisine note à note

Commençons par quelques définitions que je sais indispensables, notamment parce qu'il existe une confusion entre cuisine et gastronomie. Je serai bref, toutefois, car je donne plus de précisions dans le numéro de juin [1].

La *gastronomie moléculaire*, pour commencer, est une branche de la chimie physique qui explore les phénomènes survenant lors des transformations culinaires. À la limite, cette discipline scientifique ne s'intéresse pas à l'activité culinaire et cherche seulement, dans cet « art chimique », des « découvertes » : phénomènes ou mécanismes.

La « *cuisine moléculaire* », elle, est une tendance culinaire définie ainsi : « utilisation en pratique culinaire de nouveaux ustensiles, ingrédients, méthodes ». Par « nouveau », on entend « ce qui n'était pas présent dans la cuisine d'un Paul Bocuse », par exemple, et l'on se souviendra que, dans cette même revue, il y a plusieurs années, nous avons fait la proposition de transposer en cuisine l'ensemble (ou presque) des matériels présents dans les laboratoires de chimie : évaporateurs rotatifs, sondes à ultrasons, azote liquide, ampoules à décanter, filtres, trompes à vide...

Cette tendance culinaire qu'est la cuisine moléculaire est aujourd'hui « mondiale », en ce sens que pas un jour ne s'écoule sans que les alertes Google ne montrent un nouveau cuisinier conquis par l'indispensable rénovation technique que nous avons proposée dès 1980. Ici, on le voit, il s'agit d'une application de la science à la technique. Et il faut sans doute préciser que nous espérons depuis longtemps que la cuisine moléculaire mourra bientôt (pas la gastronomie moléculaire, bien sûr !) : ce sera en effet la preuve que la transition technique est faite, que l'activité culinaire est enfin modernisée.

La « *cuisine note à note* », maintenant ? Elle fut initialement proposée en 1994, dans un article publié dans la revue *Scientific American* avec mon vieil ami Nicholas Kurti. Alors que nous présentions la gastronomie moléculaire, j'avais trouvé très audacieux de faire figurer le paragraphe suivant en conclusion : « *La loi interdit aux fabricants de vins et de spiritueux d'améliorer le goût de leurs produits en ajoutant des composés chimiques, mais le consommateur est libre de s'amuser à utiliser des résultats scientifiques pour transformer les produits qu'il consomme. Il peut, notamment, ajouter des extraits de vanille liquide dans les alcools trop jeunes (deux ou trois gouttes par bouteille suffisent). Ce type d'expériences pourrait être généralisé à de nombreuses boissons ou plats préparés à domicile. Les livres de cuisine du futur contiendront-ils des instructions telles que « Ajoutez à votre bouillon deux gouttes d'une solution dans l'alcool de benzylmercaptan à 0,001 % » ? La proposition n'est pas insensée : depuis toujours, les cuisiniers et cuisinières modifient le goût de leur plat en ajoutant des épices et des herbes aromatiques, qui ne sont en fait que des conditionnements particuliers de mélanges de molécules aromatiques. »*

Kurti avait accepté ce paragraphe, mais je peux assurer que nous considérons alors ma proposition comme une audace exorbitante. Quoi ? Des « composés chimiques » dans les aliments !



Royale de sous-bois, blanc-manger au parfum de truffe et bouillon légèrement mousseux : il y a des albumines pour la coagulation de la royale, du 1-octèn-3-ol pour l'odeur de sous-bois et sept composés dissous dans l'huile pour le parfum de truffe. Photo : H. This.

Aujourd'hui, je n'écrirais évidemment pas la chose comme alors, d'abord parce que j'ai montré ailleurs que l'expression « composés chimiques » est fautive : un composé est un composé, et il est extrait d'un produit naturel ou synthétisé ; il ne devient « chimique » que s'il est utilisé ou étudié par un chimiste. L'eau, par exemple, n'est pas un « composé chimique », sauf si elle fait l'objet d'études de chimie, pas quand nous la buvons.

D'autre part, j'avais écrit « s'amuser à utiliser », mais il ne s'agit pas seulement d'un amusement : oui, quelques gouttes de vanilline – de synthèse ou d'origine naturelle, peu importe : c'est bien la même molécule, avec les mêmes effets sur les récepteurs sensoriels – donnent de la rondeur à des alcools jeunes, pour des raisons inconnues à ma connaissance. Cette proposition, il faut le préciser, est fondée sur le fait que, lors du vieillissement des eaux-de-vie, la lignine du bois qui réagit avec l'éthanol produit, à l'issue d'une chaîne de réactions, divers composés tels que le syringaldéhyde et les aldéhydes sinapiques ou vanilliques. Il est donc « évident » pour un amateur d'eaux-de-vie de faire de tels ajouts quand il n'a pas les moyens de payer des produits ayant été immobilisés pendant de longues années, dans un chai. Enfin, je crois que même si le benzylmercaptan est un bon choix du point de vue physiologique – en solution, à faible concentration, il a des notes d'oignon, d'ail, de raifort, de menthe et de café –, il risque d'effrayer nombre de collègues qui savent que les mercaptans sont des composés... sulfureux.

Quoi qu'il en soit, en 1999, j'ai considéré que la proposition d'ajouter des composés à des aliments était très insuffisante : pourquoi ne pas plutôt constituer les aliments à partir de composés ? C'est cela la « cuisine note à note ». Son principe s'apparente à celui de la musique par synthétiseur : par compositions d'ondes sonores élémentaires, on peut produire n'importe quel son. En cuisine, l'ordonnement de composés bien choisis permet de produire n'importe quel aliment possible, ce qui impose de construire la forme générale, l'aspect, les couleurs, la microstructure des parties constitutives, leurs odeurs, saveurs, actions trigéminales (le piquant, le frais...), etc.

Certes, on peut penser qu'une telle cuisine est « plus difficile » que celle qui fait usage de produits végétaux ou animaux, mais cette même observation qui avait été faite pour la musique – on avait dit qu'il serait très compliqué de

ne pas utiliser des instruments ayant un timbre déjà formé – n'a pas tenu face à l'imagination des compositeurs et des musiciens modernes. Oui, la construction complète, note à note, d'un mets risque d'être longue, mais pourquoi ne pas trouver des « raccourcis » qui ne soient pas les aliments classiques ? Après tout, les parfums sont précisément cela, tout comme les compositions et extraits variés (huiles essentielles, résinoïdes, extraits au dioxyde de carbone supercritique...) de l'« industrie des arômes ».

## Des questions

La cuisine note à note fait peur : et la nutrition ? Et la toxicité ? Et la consistance ? Et la production agricole ? Tous les arguments sont bons pour justifier que nous conservions notre « cuisine traditionnelle », faite de cassoulet, de pot-au-feu, de choucroute... aliments auxquels on prête des « vertus » nutritionnelles avec beaucoup de mauvaise foi, pour peu qu'on les aime ! Ne va-t-on pas jusqu'à observer la présence de quelques milligrammes de potassium dans le chocolat, alors qu'il est majoritairement composé de graisses et de saccharose, pas nécessairement réputés pour leur intérêt nutritionnel ? Ne va-t-on pas jusqu'à cuire les viandes au barbecue, ce qui les charge de 2 000 fois plus de benzopyrènes qu'il n'en est admis dans les produits fumés par l'industrie, alors que ces composés sont notoirement cancérigènes ?

Bref, notre « néophobie alimentaire » nous conduit à décréter comme « bons » les aliments que nous avons consommés dans notre enfance et à craindre les aliments nouveaux. Et notre cerveau humain, non content de rejeter les aliments nouveaux comme le feraient simplement des primates non humains, nous pousse même à parer les aliments anciens de toutes les vertus qu'ils n'ont pas, et à dénigrer les aliments nouveaux. Pour les aliments anciens, notre mauvaise foi nous conduit à des comportements très critiquables. Alors même que leurs qualités ne sont pas établies, nous les disons sûrs sous prétexte qu'ils n'ont pas tué nos ancêtres. Mauvais argument : les produits fumés ont été légitimés par le temps, mais les épidémiologistes voient bien aujourd'hui leur danger, par l'incidence des cancers du tractus digestif chez les peuples du nord de l'Europe, qui en consomment beaucoup.

Toutefois notre mauvaise foi fondée sur la néophobie alimentaire n'est pas une raison suffisante pour ne pas nous interroger sur l'intérêt de la cuisine note à note. Pourquoi abandonner la cuisine traditionnelle pour la cuisine note à note ? Pourquoi adopter la cuisine note à note ? D'ailleurs, il faut aussi se demander si l'alternative proposée – abandonner la cuisine traditionnelle ou rejeter la cuisine note à note – est bien juste : ne pourrions-nous, comme pour la cuisine moléculaire, ajouter la cuisine note à note à la cuisine traditionnelle ? Conserver la cuisine traditionnelle, ajouter la cuisine note à note, et produire des hybrides ?

## La question technique

La première des questions à se poser ici est la nature des composés utilisables. Le monde culinaire utilise déjà des « composés » très purs, tels l'eau, le chlorure de sodium, le saccharose, la gélatine... Le public ignore souvent que ces composés ont fait l'objet de préparations industrielles : extraction, purification, modifications technologiques variées (des agents antimottants\* pour les poudres par exemple)... Bien d'autres composés pourraient être préparés – divers

saccharides, acides aminés, glycérides... –, notamment parce que l'industrie alimentaire les prépare déjà pour les introduire dans des formulations. Par exemple, l'industrie des additifs alimentaires produit des colorants, des vitamines, des agents de conservation, des polysaccharides gélifiants ou épaississants... Certes les additifs ne sont pas réglementés comme des ingrédients alimentaires pour l'instant, mais ne pourraient-ils pas l'être dans un futur proche ?

D'autre part, la question de la pureté des composés utilisables incite – comme cela a été signalé pour la musique par synthétiseur – à élargir la palette des produits utilisables à des mélanges simples, ce que fait déjà l'industrie, notamment avec le craquage du blé ou du lait. La « gélatine », par exemple, n'est pas « pure », au sens de « formée de molécules d'une sorte », car il y a une forte dispersion en masse des chaînes polypeptidiques provenant de l'extraction du collagène des tissus animaux. De même, l'amidon n'est pas pur, puisqu'il est fait de deux composés majoritaires : l'amylopectine et l'amylose (on devrait dire les amyloses, puisqu'ici encore, il n'y a pas d'homogénéité moléculaire absolue). En passant, n'oublions pas que, puisque l'amidon tombe ainsi dans la liste des produits utilisables pour la cuisine note à note, les techniques de la pâtisserie sont récupérables pour la composition des mets note à note.

Revenons toutefois à la question du craquage des produits végétaux ou animaux, ce que l'on pourrait aussi nommer pour partie du fractionnement. Du blé, l'industrie extrait des polysaccharides, des protéines et acides aminés, des tensioactifs... Du lait, elle récupère des acides aminés, des peptides, des protéines, des glycérides... Ne pourrait-on faire de même à partir des tissus végétaux et animaux ? Ne pourrait-on de même utiliser des procédés de séparation, à l'aide d'osmose inverse, de distillation sous vide, etc., pour obtenir des fractions « raisonnablement » pures, utilisables ensuite pour la cuisine note à note ?

De nombreux groupes de recherche technologique s'activent autour de cette idée, et des collègues de l'INRA de Montpellier ont ainsi mis au point une technique à base d'osmose inverse pour récupérer la fraction phénolique totale du jus de raisin. Il est intéressant de signaler à ce propos que cette fraction diffère (évidemment) du tout au tout selon que le produit de départ est un jus de raisin de type Syrah ou Pinot par exemple : la diversité des ingrédients initiaux n'est pas plus gommée par le procédé que la cuisson n'oblitére l'origine des viandes que fait griller le cuisinier.

Cette question des « ingrédients » ayant été évoquée, il faut considérer celle de leur « assemblage ». Cette fois, on n'oubliera pas que les aliments classiques sont des systèmes matériels majoritairement colloïdaux, avec souvent une proportion d'eau prépondérante. Or de nombreux composés ont une solubilité réduite dans un tel milieu : l'émulsification doit donc être considérée comme la première des opérations nécessaires à la constitution des mets note



Profondeur iodée de poule et saint-pierre, écume et transparence de spaghettis aux cèpes : dans ce plat, il y a de la poudre d'eau de mer, de l'agar-agar, de l'amylopectine... et hélas un vrai cèpe. Photo : H. This.

à note, mais ce n'est pas la seule, et toutes les techniques de dispersion trouveront leur usage.

Lors de cet assemblage, les diverses propriétés biologiques des aliments devront être considérées ; certes le contenu nutritif est important, mais ce serait une erreur d'oublier que les aliments doivent stimuler des récepteurs sensoriels variés : visuels, olfactifs, sapictifs, trigéminaux, tactiles, thermiques... Se posent là d'innombrables questions sans réponse aujourd'hui. Par exemple, si l'on sait déterminer le spectre d'absorption lumineux d'un mélange de pigments dont on connaît les spectres individuels, on ne sait pas prévoir la couleur exacte du mélange. Quand on mélange des composés odorants en des proportions voisines de leur limite de perception, des odeurs imprévisibles sont obtenues. Pis encore, le mélange de seulement deux composés odorants n'est pas une affaire réglée : engendrent-ils un accord, ou une fusion ?

Du point de vue des saveurs, la chose est encore plus grave, parce que l'on ignore même les récepteurs et leurs substrats, et que l'on connaît depuis une petite décennie seulement l'existence de récepteurs des acides gras insaturés à longue chaîne dans les papilles, ce qui laisse présager d'autres découvertes d'importance capitale pour le champ gustatif. En attendant, on n'hésitera pas à utiliser des acides citrique, tartrique, malique, acétique... ou encore des saccharides comme le glucose et le fructose, à côté de ce saccharose qui est notre quotidien ancien.

Pour les effets trigéminaux, quelques composés frais ou piquants sont connus, tels l'eugénol (composé odorant du clou de girofle, mais également avec une action trigéminal), le menthol (un de ses énantiomères seulement est frais), la pipérine (un des piquants du poivre), la capsaïcine (un des nombreux composés piquants des piments), l'éthanol, le bicarbonate de sodium...

Du point de vue des consistances, là encore des travaux technologiques passionnants sont à effectuer, car la réalisation de matières colloïdales, « molles », reste très insuffisamment étudiée. La réalisation de « simples » émulsions multiples est réputée difficile, mais plus généralement, il serait bien abusif de penser que la question de la texturation des produits formulés a été résolue par la mise au point des surimis et autres systèmes analogues. Qui réalisera une consistance analogue à celle d'une pomme ou d'une poire ? Non seulement la question d'un prototype n'est pas réglée, mais celle d'une production régulière reste très éloignée.

Bref, il y a beaucoup à faire, beaucoup à étudier, pour la science et la technologie. Terminons toutefois ce paragraphe sur une observation importante, à savoir qu'il serait bien peu intéressant de « reproduire » des ingrédients alimentaires qui existent déjà. De même que le synthétiseur peut faire des sons de piano ou de violon, la cuisine note à note pourrait évidemment reproduire des vins, des vins cuits, des carottes, de la viande, mais à quoi bon, à part pour des applications particulières, telle la composition de mets à



Une framboise véritable dépare (!) ce dessert note à note... Photo : H. This.

connotation familière pour des astronautes qui voyageraient longtemps ? Non, il vaut bien mieux explorer cet immense continent de mets qui n'ont jamais été réalisés.

Un simple calcul montre que le terme « immense continent » n'est pas usurpé. Supposons que le nombre d'ingrédients alimentaires classiques soit de l'ordre de 1 000 et qu'une recette classique fasse usage de dix ingrédients classiques : le nombre de combinaisons possibles est alors 1 000 à la puissance 10, soit 10 à la puissance 30. En revanche, si l'on suppose que le nombre de composés différents présents dans les aliments est de l'ordre de 1 000, et que le nombre de composés qui seront utilisés dans un plat note à note est de l'ordre de 1 000, alors le nombre de possibilités est de l'ordre de 10 à la puissance 3 000... sans compter que, dans ce dernier cas, la concentration de chaque composé peut varier, ce qui signifie en réalité que le nouveau continent est infiniment plus grand que l'ancien. À quoi bon alors reproduire notre petit monde ?

## La question nutritionnelle

Ici, il faut commencer par signaler que l'alimentation classique n'est pas une garantie de bonne santé : la preuve en est dans la pandémie actuelle d'obésité ! Évidemment, quelques-uns observeront que c'est le régime alimentaire moderne, déséquilibré, qui est responsable de ces maux, mais il serait sans doute plus juste de penser que c'est plutôt l'abondance alimentaire, inédite dans nos générations actuelles, qui met l'être humain dans une position alimentaire pour laquelle il n'est pas préparé. En effet, l'espèce humaine a surtout dû faire face à des alternances d'abondance et de pénurie, et la nutrigénétique ne cesse de découvrir les mécanismes physiologiques qui ont assuré la survie et la propagation de l'espèce, tel par exemple le fait qu'un apport excessif conduit non pas à l'élimination augmentée, comme on pourrait le souhaiter dans une société d'excès alimentaire, mais au contraire à un meilleur stockage des graisses (en vue d'une pénurie prochaine).

La question de la cuisine traditionnelle étant ainsi réglée, passons à celle de l'intérêt nutritionnel de la cuisine note à note. Cette question s'apparente à celle de l'allègement, posée par l'industrie alimentaire depuis quelques décennies. L'utilisation d'édulcorants intenses conduit-elle à la surconsommation compensatrice ? La consommation d'aliments allégés (par de l'air, de l'eau) provoque-t-elle des compensations ? Les travaux déjà effectués seront un bon

départ pour l'étude de l'influence à long terme de la cuisine note à note.

Évidemment, il y a aussi la question des vitamines, des oligo-éléments et de tous les nutriments en général, bien explorée par la science de la nutrition. Ce serait naïf de croire qu'elle est résolue, car une étude européenne prospective de supplémentation en vitamine E (le nom par lequel on désigne collectivement un groupe de composés hydrophobes ayant des activités antioxydantes particulières), par exemple, a été arrêtée en raison d'une incidence supérieure de décès dans le groupe supplémenté (chez les fumeurs, certes). Là encore, des études scientifiques et technologiques sont nécessaires.

## La question toxicologique

Ce qui nous conduit à la question toxicologique. Oui, nous ne connaissons pas bien les mécanismes des composés dans l'organisme, et la nutrition découvre régulièrement des effets extraordinaires, tel le polymorphisme des cytochromes P 450 ou, tout récemment, le transfert de gènes de bactéries qui colonisent les algues vers les bactéries intestinales des personnes qui consomment ces mêmes algues. Sans compter qu'on ne comprend pas pourquoi l'estragole (ou para-allyl-anisole) est un composé toxique (par son dérivé hydroxylé), alors qu'on ne dépiste pas de surmortalité chez les populations qui consomment beaucoup de basilic (où l'estragole est abondant).

Pour autant, la cuisine note à note ne fera pas différemment de la cuisine classique, laquelle emploie des ingrédients végétaux ou animaux dont on n'a pas testé l'innocuité. Car c'est un des paradoxes de l'alimentation moderne que les aliments nouveaux fassent l'objet d'une réglementation bien plus stricte que les aliments anciens, dont beaucoup seraient interdits à la vente s'ils ne bénéficiaient pas de leur ancienneté.

La cuisine note à note pourra, elle, très simplement, éviter les benzopyrènes... en ne les ajoutant pas. Elle évitera la myristicine toxique de la noix de muscade, l'estragole de l'estragon et du basilic, les glycoalcaloïdes des pommes de terre et des tomates, certains glucosinolates des choux, certains composés phénoliques des tissus végétaux, etc. en ne les utilisant pas, ce qui nécessitera des études, au moins si cette cuisine est destinée à la vente puisque le public, lui, peut faire ce qu'il veut (des barbecues, fumer...).

La question de la réglementation des ventes de produits alimentaires sera ainsi analogue à celle de la vente d'azote liquide aux cuisiniers « moléculaires », à la vente de sondes à ultrasons, à l'emploi de résistances chauffantes à circulation d'eau pour la cuisson à basse température... L'évolution des pratiques imposera des réglementations spécifiques, tout comme l'introduction du gaz ou de l'électricité à tous les étages ont imposé des normes de sécurité spéciales. Et il faut sans doute s'attendre à des accidents, non pas que la cuisine note à note soit plus dangereuse que l'usage d'un couteau de cuisine, mais surtout parce que le monde culinaire (domestique, commercial) contient sa proportion habituelle d'inconscients et d'imprudents qui sauront, comme un jeune Allemand avant l'été, négliger les précautions et se faire exploser les mains et le bas du ventre à l'aide d'azote liquide conservé dans une bouteille thermos hermétiquement fermée !

Surtout, ce que je propose de retenir pour ce paragraphe, c'est que la question scientifique et technologique est à nouveau posée. Nous devons mieux apprendre l'effet des composés sur l'organisme. Il serait temps !

## La question artistique

La notion d'art est complexe, mais je propose, pour faire bref, que l'on admette ici que l'art culinaire, comme la peinture, la musique, la sculpture et les autres arts, vise la création d'émotions. Les artistes n'ont cessé d'introduire du nouveau dans leurs œuvres, et les gourmands sont en quête de sensations nouvelles. La cuisine note à note a de quoi satisfaire ces groupes, en raison du nombre considérable de possibilités nouvelles qu'elle permet.

En revanche, la production d'œuvres note à note s'est déjà révélée difficile, parce que les cuisiniers qui s'y sont livrés, ne connaissant pas l'alphabet gustatif des composés, ont dû l'apprendre avant de former des mots qui aient du sens. Car la cuisine note à note est déjà en route. J'ai voulu que le cuisinier français Pierre Gagnaire (qui a des restaurants à Paris, Londres, Tokyo, Dubaï, Hong Kong, Moscou, Courchevel, Berlin, Las Vegas et Séoul) soit le premier de l'histoire de la cuisine à produire un plat entièrement note à note, et après plusieurs mois de travail, il a présenté un tel plat lors d'un repas de presse à Hong Kong. Puis lors de l'été 2010, les cuisiniers alsaciens Hubert Maetz et Aline Kuentz ont réalisé un plat qu'ils ont montré lors des journées scientifiques franco-japonaises à Strasbourg. Plus récemment, des professeurs de cuisine de l'école Le Cordon Bleu, à Paris, ont créé un menu note à note pour un groupe restreint. Enfin, la veille du lancement à l'UNESCO de l'Année internationale de la chimie, Jean-Pierre Biffi et son équipe de la société de traiteur Potel et Chabot ont réalisé un repas note à note pour plus d'une centaine de personnes.

Dans chaque cas, les cuisiniers se sont procuré des produits qu'ils ne connaissaient pas, et ils ont appris à composer ces produits afin de réaliser des œuvres parfois remarquables, aux goûts inédits, pour les convives et pour eux-mêmes.

Un mot pour ceux qui craignent de voir disparaître leur pot-au-feu, cassoulet ou choucroute natal : en matière d'art, il n'y a pas de remplacement, mais il y a ajout et choix augmenté. Debussy n'a pas fait disparaître Mozart ni Bach ; Picasso ou Buffet ne nous ont pas empêchés de continuer à admirer Rembrandt ou Brueghel. De même, la cuisine moléculaire n'a pas fait disparaître la nouvelle cuisine, ni la cuisine fusion, ni la cuisine classique, haute ou de terroir... et la cuisine note à note sera seulement un ajout artistique.

## La question économique

À combien reviendra la cuisine note à note ? Sera-t-elle plus coûteuse que la cuisine actuelle ? Cette fois, la question énergétique doit être prise en compte, parce que l'augmentation attendue du coût de l'énergie sera peut-être la clé du succès de la cuisine note à note. Aujourd'hui, pour réduire du vin ou du bouillon en vue de produire une sauce, il faut principalement évaporer de l'eau. En supposant une réduction telle que les professionnels la pratiquent (par exemple des deux tiers), on calcule une quantité d'énergie de 0,417 kWh, soit un coût de 0,05 euros par sauce.

Plus généralement, la question de l'énergie a été très peu posée par la cuisine classique, qui n'hésite pas à porter des viandes à des températures atteignant 200 °C afin de produire des composés qui pourraient être immédiatement accessibles par la cuisine note à note, quitte à être produits en masse, à des coûts bien inférieurs aux coûts individuels (cela revient au même coût de rôtir dix poulets ou un seul dans un four !).

D'autre part, il ne sera pas nécessaire de synthétiser les composés utilisés, et, bien souvent, il sera préférable de les extraire de produits végétaux. Les chimistes savent bien qu'il a fallu des centaines de chimistes-ans pour synthétiser la vitamine B12, de sorte qu'en l'absence d'une synthèse efficace, l'agriculture et l'extraction restent des procédés économiquement privilégiés. Cette observation conduit à signaler que la cuisine note à note n'a pas vocation d'utiliser simplement des produits de synthèse, mais seulement des composés. Ce qui nous conduit à...

## La question politique et sociale

Les premiers essais de cuisine note à note ont inmanquablement suscité la crainte, fondée sur l'idée fantasmagique que cette cuisine ferait « manger de la chimie ». Là, comme pour les OGM par exemple, des idées politiques se mêlent confusément à des idées variées, et la cuisine note à note ne s'imposera que si des éclaircissements sont bien donnés et si l'argument d'autorité est mis en œuvre, comme l'avait bien compris Augustin Parmentier quand il fit manger des pommes de terre au roi.

Cela étant, au-delà de la volonté d'imposer la cuisine note à note, pour toutes les raisons préalablement évoquées, ne doit-on pas craindre, comme pour les OGM, des conséquences pour les systèmes classiques d'organisation humaine ? Que deviendraient les agriculteurs dans l'hypothèse bien improbable où toute la cuisine serait note à note ? Ce sont là des questions qui dépassent de beaucoup le cadre de *L'Actualité Chimique* (quoi que...), mais qui appellent notamment la réponse suivante : de même que les vignerons gagnent de la valeur en produisant du vin plutôt que du raisin, des individus – et pas seulement des industries – peuvent s'enrichir en produisant des fractions à partir des produits végétaux ou animaux classiques, aujourd'hui trop bon marchés pour qu'ils puissent en vivre, parfois.

Finalement, au terme de cet examen des questions posées par la proposition de la cuisine note à note, il reste la question scientifique. Nous avons vu plusieurs fois que la cuisine note à note pose à la science des questions nouvelles. Cela n'est pas nouveau dans l'histoire de la chimie, laquelle s'est souvent développée à partir des « arts chimiques ». Une nouvelle occasion se présente.

\* Les agents antimottants évitent la formation d'agglomérats dus à l'humidité. Par exemple, pour rester sous forme de poudre fine et dispersée, le sucre glace est additionné de quelques pourcents d'amidon de pomme de terre ou de maïs.

[1] This H., Dix ans de gastronomie moléculaire, *L'Act. Chim.*, 2011, 353-354, numéro spécial « La chimie prépare votre avenir - Volume 2 » à paraître.

[2] This H., La gastronomie moléculaire, *L'Act. Chim.*, juin-juillet 1995, p. 42.



**Hervé This**

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

\* Équipe de gastronomie moléculaire, UMR 1145, INRA/Institut des sciences et industries du vivant et de l'environnement (AgroParisTech), 16 rue Claude Bernard, F-75005 Paris.  
Courriel : herve.this@paris.inra.fr  
<http://sites.google.com/site/travauxdehervethis>

# Déjouer le terrorisme chimique

## L'apport des nanotechnologies et des détecteurs de gaz toxiques

Simon Clavaguera, Momar Toure, Alexandre Carella et Jean-Pierre Simonato

**Résumé** L'avènement du terrorisme international implique de se prémunir au mieux des attaques potentielles, et notamment de celles utilisant des composés chimiques mortels tels que les composés organophosphorés. L'utilisation de toxiques chimiques peut induire une déstabilisation sociale et politique, avec des effets psychologiques profonds et un impact médiatique fort comme en témoigne la tristement célèbre attaque au sarin dans le métro de Tokyo en 1995. La détection rapide de gaz de combat nécessite l'existence de capteurs possédant une fonction d'alerte extrêmement efficace et idéalement spécifique du type de gaz utilisé, afin de pouvoir déclencher immédiatement les procédures adéquates de protection et d'intervention. Cet article décrit certaines des techniques commercialisées aujourd'hui pour la détection d'agents neurotoxiques organophosphorés, et quelques axes de développement, basés notamment sur les nanotechnologies, qui pourraient apporter des avancées décisives en regard des techniques existantes.

**Mots-clés** **Capteur, toxiques de guerre, sarin, nanotechnologies, agents neurotoxiques.**

**Abstract** **Nanotechnologies and nerve gas sensors against chemical terrorism**  
Organophosphorus compounds represent one of the most important and lethal classes of chemical warfare agents. The ease of manufacturing organophosphorus compounds based on inexpensive starting materials makes them a weapon of choice for terrorist attacks. As a consequence, the rapid detection of these nerve agents requires highly sensitive and selective sensors in order to alert and launch adequate safety procedures. Some commercially available sensors for organophosphorus nerve agents are presented in this article, as well as promising approaches based on nanotechnologies that should give rise to advanced sensors highly competitive when compared to current technologies.

**Keywords** **Sensor, warfare agents, sarin, nanotechnologies, nerve agents.**

La première utilisation d'armes chimiques remonte certainement au temps des chasseurs-cueilleurs qui trempaient les pointes de leurs flèches dans des venins de scorpions, de serpents ou d'extraits végétaux toxiques. De célèbres descriptions mythologiques illustrent ce point, notamment les flèches enduites du poison de l'Hydre de Lerne qui permirent à Héraclès de tuer Nessos<sup>(1)</sup>. Depuis les Grecs et les Romains, de nombreux récits rapportent l'utilisation sporadique d'armes chimiques sans que jamais, jusqu'à la Première Guerre mondiale, une utilisation massive et systématique n'en soit faite. Ainsi, c'est au cours du XX<sup>e</sup> siècle que la grande majorité des armes chimiques a été découverte, produite et utilisée à des fins militaires par de nombreux pays. En 1993, la convention sur l'interdiction des armes chimiques (CIAC) a été signée afin d'exclure l'utilisation de telles armes. Mais même si cela reste un élément majeur dans l'évolution du droit international, certains pays n'ont toujours pas ratifié cette convention. De plus, la situation géopolitique a fortement évolué et l'utilisation de toxiques chimiques par des organisations terroristes devient désormais un risque majeur. Cela s'est notamment concrétisé lors d'attentats perpétrés par la secte Aum Shinrikyo, dont la tristement célèbre et meurtrière attaque au sarin dans le métro de Tokyo en 1995 [1].

Parmi les armes chimiques, on distingue différentes familles selon leurs modes d'actions (agents suffocants, vésicants, hémotoxiques ou neurotoxiques – voir *tableau I*).

La fabrication relativement aisée de ces composés ainsi que leur très forte toxicité en font des armes de choix pour les organisations terroristes ; c'est pourquoi le développement de capteurs capables de détecter *rapidement* et *sélectivement* ces agents est devenu un enjeu prioritaire. Cet article ne pouvant être exhaustif, nous nous intéresserons particulièrement aux composés neurotoxiques tels que le sarin, qui sont particulièrement problématiques car assez facilement accessibles et extrêmement toxiques.

### Étude des composés organophosphorés neurotoxiques

La découverte des agents neurotoxiques les plus puissants a été le fruit d'importantes recherches menées notamment en Allemagne dans les années 1930 afin d'augmenter les rendements agricoles à l'aide de nouveaux pesticides synthétiques, plus économiques et plus sélectifs. C'est ainsi que le tabun a été synthétisé en 1937 par Gerhardt Schrader. Sous sa direction, un ensemble de composés toxiques ont été développés, généralement répertoriés sous le terme d'agents G (G pour German). En 1938, les chimistes Schrader, Ambros, Rüdiger et van den Linde découvraient le sarin.

Très rapidement, la très forte toxicité de ces composés intéresse les militaires et d'importantes quantités sont produites (plusieurs milliers de tonnes). Il semble qu'ils n'aient

Tableau I - Les différents types d'armes chimiques.

Source : Bureau des affaires du désarmement des Nations unies, UNIDIR.

<b>Agent suffocant</b> ( <i>choking agent, asphyxiant</i> )	Il s'agit généralement d'un gaz ou d'un liquide très volatil qui, lorsqu'il est inhalé, provoque une irritation et de graves lésions au niveau des bronches et des poumons. Ces derniers se remplissent progressivement de liquide provenant de la circulation du sang. Ce mécanisme bloque l'arrivée d'oxygène dans l'organisme et entraîne une mort par asphyxie. Les suffocants les plus courants sont le chlore, la chloropicrine et le phosgène.
<b>Agent vésicant</b> ( <i>blister agent, vesicant</i> )	Irritant. Il s'agit généralement de liquides huileux qui provoquent des brûlures ou des cloques sur la peau quelques heures après l'exposition. Le contact avec les yeux entraîne des lésions rapides et peut provoquer une inflammation, voire la cécité. Les lésions des voies respiratoires ressemblent à celles provoquées par les suffocants. Les agents vésicants les plus connus sont l'ypérite, les moutardes à l'azote, les lewisites et l'oxime de phosgène.
<b>Agent hémotoxique</b> ( <i>blood agent</i> )	Bloque l'absorption de l'oxygène dans le sang, entraînant une mort par asphyxie. Les agents hémotoxiques entrent généralement dans l'organisme par les voies respiratoires ou la peau. Ils agissent très rapidement. Comme ils sont très instables, ils sont généralement considérés comme n'étant pas adaptés pour des opérations militaires de grande envergure. Les agents hémotoxiques les plus connus sont l'acide cyanhydrique et le chlorure de cyanogène.
<b>Agent neurotoxique</b> ( <i>nerve agent</i> )	Il s'agit d'un liquide incolore, insipide et inodore qui perturbe le fonctionnement normal des muscles et du système nerveux. Les agents neurotoxiques figurent parmi les armes chimiques les plus mortelles. Il en existe deux catégories : les agents G et les agents V. Ils regroupent plusieurs centaines de composés organophosphorés qui sont stables et très toxiques, et qui ont des effets rapides lorsqu'ils sont inhalés ou absorbés par la peau. Les principaux agents neurotoxiques sont le sarin (GB), le soman (GD), le tabun (GA) et le VX.

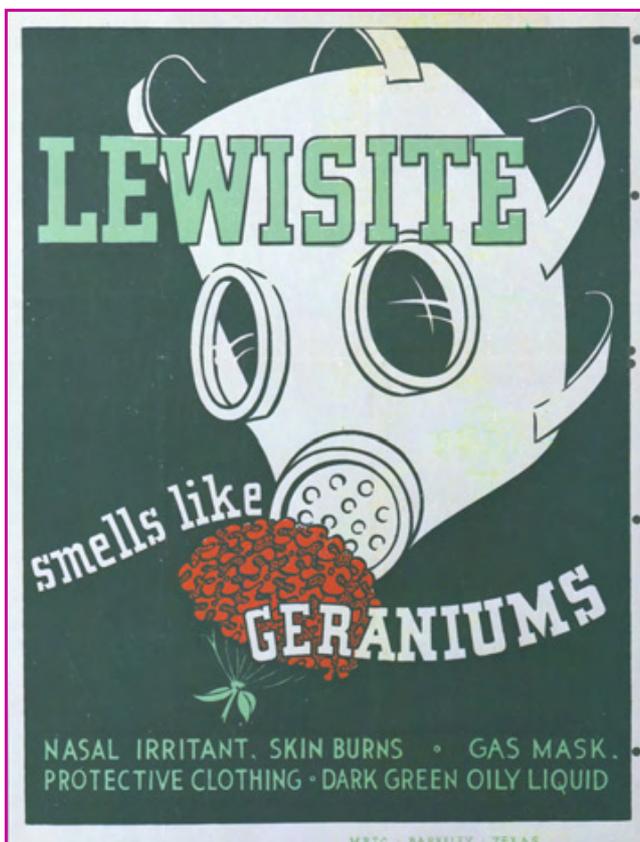


Illustration gracieusement fournie par le National Museum of Health and Medicine, Otis Historical Archives, Washington DC (<http://nmhm.washingtondc.museum/index.html>).

toutefois pas été utilisés pendant la Seconde Guerre mondiale. La période d'après-guerre ainsi que la guerre froide ont été propices à de très importantes recherches, menées notamment par les Britanniques, les Américains et les Russes. Une nouvelle génération d'agents organophosphorés a été développée, dont le VX est probablement le composé le plus connu (*tableau II*). Depuis la ratification du traité

sur l'interdiction des armes chimiques en 1997, la plupart des pays signataires se sont engagés à arrêter la production et à détruire leurs stocks d'agents neurotoxiques. Il apparaît cependant depuis une vingtaine d'années que ces composés intéressent les organisations terroristes.

Par définition, les composés organophosphorés comportent toujours un atome de phosphore, des atomes de carbone et très généralement des atomes d'oxygène et/ou d'azote. Cette catégorie comprend essentiellement deux sous-familles, les phosphates organiques et les phosphonates, qui se différencient selon les substituants de l'atome de phosphore (*figure 1*). Ce sont des esters de l'acide phosphorique dans lesquels  $R^1$  et  $R^2$  sont des substituants de nature organique et X un nucléofuge. Les substituants R peuvent être aliphatiques (alkyl- ou alkyloxy-) et/ou aromatiques (aryloxy-). Le substituant X peut être par exemple un atome de fluor, un groupement cyano ou un dérivé soufré.

Les neurotoxiques organophosphorés existent sous forme liquide à pression atmosphérique et température ambiante. Ils ne présentent généralement pas d'odeur ou de couleur particulière. Les principaux vecteurs d'intoxication sont la pénétration percutanée (phase liquide) et l'inhalation (phase gazeuse). Le mode d'intoxication dépend donc grandement des propriétés physico-chimiques de chaque molécule toxique ; par exemple, la grande volatilité du sarin le rend particulièrement dangereux par inhalation.

## Toxicité, mécanisme d'action et antidotes

Les agents neurotoxiques organophosphorés tels que les agents G (sarin, soman, tabun...) et les agents V (VX étant le plus connu) sont de puissants inhibiteurs des sérines protéases, et plus particulièrement de l'acétylcholine estérase (AChE) qui est une enzyme essentielle au fonctionnement du système nerveux central et périphérique [2]. L'AChE est responsable du métabolisme de l'acétylcholine (ACh) dans la synapse après que ce neurotransmetteur a été libéré par le neurone présynaptique (*figure 2*). L'ACh est un des seuls neurotransmetteurs dont l'activité physiologique est arrêtée après métabolisation en deux produits inactifs (acétate et

Tableau II - Propriétés physico-chimiques d'agents neurotoxiques [2].

\*Exposition par inhalation.

LCt50 (concentration létale 50) : concentration du toxique dans l'air inspiré et causant la mort de 50 % des sujets exposés.

	Agent organophosphoré			
	Tabun (GA)	Sarin (GB)	Soman (GD)	VX
Structure chimique				
Masse molaire	162,3 g.mol <sup>-1</sup>	140,1 g.mol <sup>-1</sup>	182,2 g.mol <sup>-1</sup>	267,4 g.mol <sup>-1</sup>
Volatilité (20 °C)	328 mg.m <sup>-3</sup>	16 100 mg.m <sup>-3</sup>	3 900 mg.m <sup>-3</sup> (25 °C)	10,5 mg.m <sup>-3</sup> (25 °C)
Concentration maximum dans l'air	75 ppmv	3 800 ppmv	520 ppmv	0,93 ppmv
LCt50*	400 mg.min.m <sup>-3</sup>	100 mg.min.m <sup>-3</sup>	70 mg.min.m <sup>-3</sup>	100 mg.min.m <sup>-3</sup>

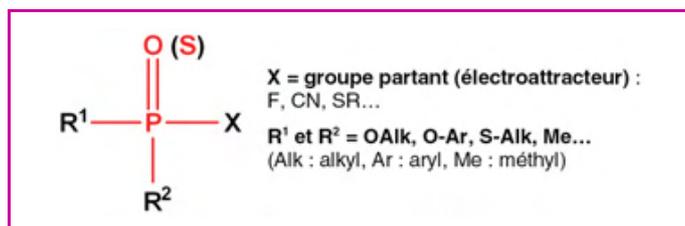


Figure 1 - Structure générale des composés organophosphorés.

Il existe des antidotes pour limiter les effets d'un empoisonnement avec des agents neurotoxiques qui agissent sur deux aspects :

- l'usage d'un antagoniste cholinergique (atropine) permet de stopper la stimulation continue des récepteurs de l'ACh lorsqu'il y a accumulation d'ACh dans la synapse ;
- l'activité enzymatique de l'AChE peut être régénérée par une déphosphorylation du résidu sérine à l'aide de nucléophiles forts à effet α (oximes tels que la pralidoxime).

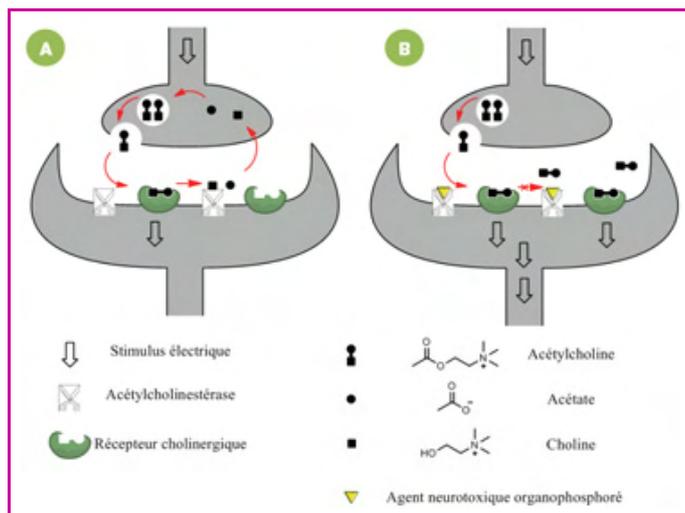


Figure 2 - Hydrolyse intrasynaptique de l'acétylcholine : A) transmission normale de l'impulsion dans la synapse cholinergique ; B) présence d'agent neurotoxique organophosphoré qui inhibe l'acétylcholinestérase et se traduit par une accumulation d'acétylcholine et par la stimulation continue des récepteurs cholinergiques.

choline) plutôt que par recapture par le neurone présynaptique.

Les agents neurotoxiques présentent une réactivité vis-à-vis des nucléophiles. C'est cette réactivité chimique qui leur confère leur extrême toxicité en phosphorylant le groupement hydroxyle du résidu sérine du site catalytique de l'AChE, inhibant ainsi l'activité enzymatique. En conséquence, l'inhibition de l'AChE se traduit par une accumulation d'ACh au sein de la synapse qui provoque une stimulation continue des récepteurs post-synaptiques. La toxicité de certains composés comme le VX est telle que la dispersion de quelques microlitres sur la peau peut entraîner la mort.

## Moyens de détection commerciaux de composés neurotoxiques organophosphorés

La capacité à détecter rapidement, et idéalement à identifier, les agents toxiques chimiques en général et les organophosphorés en particulier est d'une importance cruciale, aussi bien sur les terrains d'interventions militaires que pour la sécurité des populations civiles. Un grand nombre de paramètres sont à prendre en compte pour évaluer la pertinence de chacune des techniques possibles ainsi que leur adaptabilité selon les conditions d'utilisation visées. Les facteurs principaux sont par exemple la sélectivité, la sensibilité, le temps de réponse, le taux de faux positifs et la facilité d'utilisation. Il existe à ce jour un certain nombre de dispositifs basés sur différentes technologies chimiques, enzymatiques ou physiques permettant de détecter la présence de composés organophosphorés. Parmi ces techniques, on peut citer la spectroscopie de mobilité ionique, la photométrie de flamme, les spectroscopies infrarouge et Raman, les capteurs à fluorescence, les indicateurs colorimétriques, les détecteurs à semi-conducteurs, etc. Un état de l'art complet ne peut être présenté ici, mais une revue récente des détecteurs commercialement disponibles aujourd'hui est accessible sur Internet [3]. Nous présentons ci-après quelques uns des dispositifs les plus utilisés actuellement pour la détection de ces agents.

### Spectroscopie de mobilité ionique

La technique de détection la plus répandue est sans doute la spectroscopie de mobilité ionique (IMS). Le principe de détection permet de distinguer des molécules ionisées selon leurs masses, charges et mobilités dans la phase gazeuse, en présence d'un champ électrique. L'arrivée des

ions sur le détecteur électrique génère un signal caractéristique qui est comparé avec une base de données pour éventuellement déclencher une alarme [3-4]. Les principaux avantages de cette technique résident en une relativement grande simplicité de fabrication et d'utilisation des appareils, notamment en raison de leur portabilité, pour un coût modéré et une sensibilité jusqu'à des concentrations de l'ordre du ppb. Néanmoins la sélectivité observée est relativement médiocre en raison du processus d'ionisation non discriminant qui conduit à des faux positifs.

### Photométrie de flamme

La photométrie de flamme par émission est particulièrement appropriée pour détecter les composés organophosphorés : les dérivés organophosphorés et soufrés contenus dans l'air émettent chacun une radiation de couleur différente après passage dans une flamme air/hydrogène. Un spectromètre appelé « appareil portatif de contrôle de la contamination » (AP2C) a été développé pour contrôler une contamination potentielle aux armes chimiques, ou pour vérifier l'efficacité d'une décontamination (figure 3). Il est capable de détecter les composés comportant un groupement phosphoré et/ou soufré à l'état de vapeur ou d'aérosol tels que les neurotoxiques organophosphorés ou l'ypérite (agent vésicant contenant du soufre). Cet appareil est très performant, mais il est relativement encombrant et sa très grande sensibilité à toute trace de phosphore peut s'avérer problématique car il existe un grand nombre de sources de phosphore et de soufre dans l'environnement (fumées d'échappement, pesticides, engrais, solvants, soufre et phosphore inorganiques...). L'AP2C détecte la présence du sarin à une concentration de  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (environ 8 ppb) en deux secondes [3].



Figure 3 - Appareil portatif de contrôle de la contamination (AP2C) ([www.mondial-defence.com/Products/Individual\\_Products/AP2C.html](http://www.mondial-defence.com/Products/Individual_Products/AP2C.html)).

D'autres techniques physiques telles que la photométrie infrarouge, la spectroscopie Raman, la chromatographie en phase gazeuse et la spectrométrie de masse donnent également des systèmes performants, mais elles sont difficilement miniaturisables et ne répondent pas aujourd'hui au cahier des charges d'un capteur nomade.

### Techniques chromogéniques (figure 4)

Le papier détecteur triple usage est également très répandu. Ce système de détection des vésicants et neurotoxiques est basé sur une technique chromogénique. Le papier détecteur de type PDF1 contient trois colorants



Figure 4 - Techniques de détection chromogéniques : A) papier PDF1 ; B) détecteur NAVD ; C) M256A1 Chemical Agent Detector Kit, US Army.

différents qui permettent de détecter la présence d'agents neurotoxiques G et V ou de vésicants. Il en est de même pour le papier de détection M8/M9, mais ce type de détecteur n'est utilisable que sur les liquides et génère de nombreux faux positifs (liquide de frein, antigel, antimoustique...).

Le procédé utilisé par le test détecteur de vapeurs neurotoxiques (NAVD) est basé sur une réaction enzymatique dont la réponse requiert plusieurs minutes. Si ce composant peut être utile, il ne réagit pas à tout et son temps de réaction est rédhibitoire pour une détection rapide. Une analyse similaire est valable pour la trousse américaine M256 qui est multi-agents (agents neurotoxiques, hémotoxiques et vésicants) mais dont le temps d'analyse est de quinze minutes. On peut également citer d'autres systèmes commerciaux tels DETINDIV, Hazcat Kit, LODITOX, etc., qui se rapprochent des techniques susmentionnées.

### Les capteurs chimiques en développement

Les détecteurs actuellement disponibles sur le marché présentant des inconvénients notables, de nouvelles méthodes de détection sont aujourd'hui à l'étude, notamment dans le cadre du développement des nanosciences et nanotechnologies.

À titre d'exemple peuvent être cités les travaux sur la détection par fluorescence de R.S. Pilato [5], J. Rebek [6], T.M. Swager [7] et A.M. Costero [8]. Les sondes présentent un fluorophore conjugué dont la fluorescence est inhibée par un mécanisme de transfert d'électron photoinduit (PET) qui implique un atome d'azote tertiaire. Les molécules sensibles contiennent un atome d'azote situé à proximité spatiale d'un alcool primaire afin de permettre deux réactions successives avec les composés organophosphorés (figure 5). Ces réactions aboutissent à des composés cycliques dont l'atome d'azote est quaternaire. Il n'y a ainsi plus de mécanisme de type PET et la fluorescence augmente fortement. Le principe de détection d'agents organophosphorés par fluorescence repose donc sur la réactivité chimique des molécules cibles. La réaction d'estérification conduit à un bon groupement partant qui favorise l'attaque nucléophile de l'azote et libère

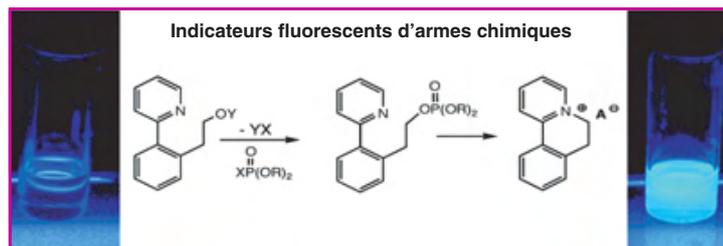


Figure 5 - Mécanisme de la réaction de la sonde organique avec les composés organophosphorés [7].

le nucléofuge phosphoré correspondant. Cette alkylation conduit à la formation de l'ammonium cyclique favorisant la fluorescence. Bien qu'intéressante, cette méthode requiert un système de détection de fluorescence difficilement miniaturisable et autonome.

Les nanomatériaux tels que les nanotubes de carbone, les nanofils ou les nanorubans de silicium sont à la base d'intenses recherches pour des applications dans le domaine des capteurs. Ils sont notamment utilisés comme matériaux semi-conducteurs dans des transistors à effet de champ ou pour la fabrication de « chemoresistors » ou « chemocapacitors ». Ces dispositifs ont démontré une extrême sensibilité à une modification électrostatique de leur environnement. Les équipes de L. Kong [9], T. Swager [10] ou de E. Snow [11] ont proposé des chemoresistors ou chemocapacitors à partir de nanotubes de carbone, mais ces systèmes pâtissent de la trop grande sensibilité intrinsèque des nanotubes qui induit de fait une sélectivité insuffisante. Les auteurs utilisent le caractère de base de Lewis du phosphonyle pour générer des liaisons hydrogène entre le matériau sensible donneur de liaison H et les composés organophosphorés accepteurs de liaison H. Les matériaux développés sont par exemple des nanotubes de carbone ou des polymères conjugués fonctionnalisés par des groupements *p*-hexafluoroisopropanol (figure 6). Dans ces méthodes de détection, la réactivité des composés organophosphorés n'est pas prise en compte, seul le caractère de base de Lewis est suivi et cela se traduit inévitablement par une faible sélectivité.

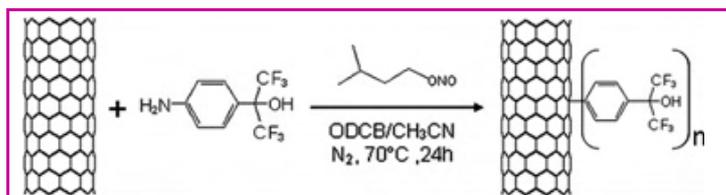


Figure 6 - Fonctionnalisation de nanotubes de carbone [9].

La fonctionnalisation de transistors à effet de champ à base de nanorubans de silicium a été réalisée avec des récepteurs organiques similaires à ceux développés par Rebek [6]. Ces nanomatériaux hybrides présentent une excellente réactivité pour les composés organophosphorés qui a été très récemment explorée [12]. Les molécules réceptrices greffées par hydrosilylation sur le nanoruban de silicium ( $\sim 3 \times 10^{14}$  récepteurs.cm<sup>-2</sup>) réagissent avec les composés organophosphorés pour produire un ammonium quaternaire. La génération de charge à proximité du nanoruban de silicium entraîne quasiment instantanément une modification des performances électriques du transistor, ce qui en fait un signal de transduction facile à utiliser (figure 7). Ces dispositifs, extrêmement sensibles, permettent la détection très rapide de molécules simulant le sarin à des concentrations inférieures au ppm. Le simulant choisi, le diphenylchlorophosphate (DPCP), est un composé organophosphoré ayant une réactivité chimique comparable à celle du sarin (liaison phosphore-halogène) mais ne possédant pas sa toxicité, probablement en raison de son encombrement stérique qui lui interdit l'accès au site actif de l'acétylcholine estérase.

Lors de l'exposition au DPCP, le courant entre la source et le drain des transistors à base de nanorubans de silicium fonctionnalisés augmente drastiquement. Ces dispositifs se montrent *a priori* bien sélectifs, le test de plus de vingt interférents potentiels n'ayant donné aucun faux positif.

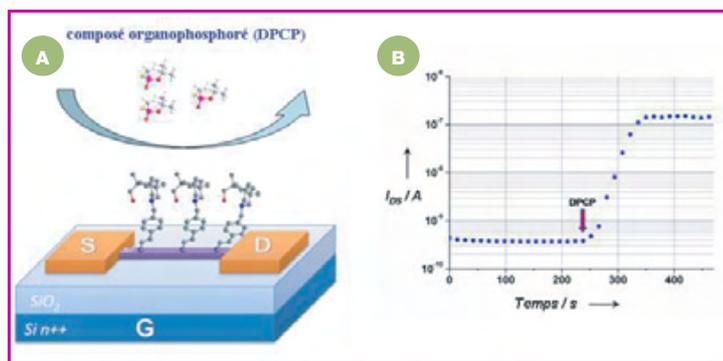


Figure 7 - A) Représentation d'un transistor à nanoruban de silicium fonctionnalisé, exposé à des molécules organophosphorées. B) Évolution de l'intensité du courant entre la source et le drain lors de l'exposition au DPCP.

L'intégration de ces dispositifs dans un démonstrateur simple possédant une électronique d'acquisition et de traitement du signal a été effectuée (figure 8). Ce démonstrateur de laboratoire permet l'étude du fonctionnement du capteur dans des situations proches de celles pouvant être rencontrées sur le terrain. Il a été démontré une sensibilité et une sélectivité comparables aux puces testées au laboratoire, et une miniaturisation plus poussée est en cours d'étude.



Figure 8 - Prototype de détection de composés organophosphorés neurotoxiques développé par les auteurs.

## Conclusion et perspectives

L'avènement du terrorisme international implique de se prémunir au mieux des attaques potentielles, et notamment de celles utilisant des espèces chimiques mortelles telles que les composés organophosphorés. Il existe aujourd'hui de nombreux dispositifs sensibles aux gaz toxiques, mais ceux-ci souffrent de certains défauts qui peuvent réduire considérablement leur intérêt selon le concept d'utilisation déterminé. De nouvelles approches en rupture avec les technologies existantes apparaissent, mais les dispositifs issus de ces techniques devront être évalués en comparaison aux matériels utilisés aujourd'hui et montrer leur supériorité ou *a minima* leur intérêt spécifique. À titre d'exemple, les dispositifs issus des nanotechnologies permettent de réaliser des dispositifs de très petites tailles ; ils pourraient donc être idéalement incorporés à des vêtements techniques (pompiers, militaires...) et/ou placés à des endroits stratégiques afin de parfaire la surveillance de lieux publics. Pour traiter rapidement l'information issue de ces capteurs, il est tout à fait envisageable de leur adjoindre une unité de communication radiofréquence afin de propager au mieux l'information d'alerte en cas de présence de toxiques chimiques. Leur faible consommation électrique estimée permet d'envisager des capteurs autonomes.

Il ne fait aucun doute que de nouveaux capteurs performants vont voir le jour dans les années à venir. La

demande en ce sens est forte et certaines (nano)technologies arrivent à maturité pour répondre aux besoins exprimés.

### Note et références

- (1) L'utilisation d'un tel poison se retourna ensuite contre Héraclès, provoquant indirectement sa mort.
- [1] D'Agostino P.A., Chenier C.L., DRDC Suffield TM 2009-027, Defence R&D, Canada - Suffield, Oct. **2009**.
- [2] De Revel T., Gourmelon P., Vidal D., Renaudeau C., Menace terroriste, Approche médicale, **2005**, Éditions John Libbey Eurotext, Esher, R.-U.
- [3] Sferopoulos R., A review of chemical warfare agent detector technologies and commercial-off-the-shelf items, Defense Science and Technology Organisation, Australia Government, **2008**, DSTO-GD-0570. Disponible sur [www.arrowtechinc.com/ap2c.htm](http://www.arrowtechinc.com/ap2c.htm)
- [4] Zimmermann S., Barth S., Baether W.K.M., Ringer J., *Anal. Chem.*, **2008**, *80*, p. 6671.
- [5] Van Houten K.A., Health D.C., Pilato R.S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, p. 12359.
- [6] Dale T.J., Rebeck J. Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, p. 4500.
- [7] Zhang S.W., Swager T.M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, p. 3420.
- [8] Costero A.M., Gil S., Parra M., Mancini P.M.E., Martinez-Mañez R., Sancenón F., Royo S., *Chem. Commun.*, **2008**, p. 6002.
- [9] Kong L., Wang J., Fu X., Zhong Y., Meng F., Luo T., Liu J., *Carbon*, **2010**, *48*, p. 1262.
- [10] Wang F., Gu H., Swager T.M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, p. 5392.
- [11] Snow S., Perkins F.K., Houser E.J., Badescu S.C., Reinecke T.L., *Science*, **2005**, *307*, p. 1942.
- [12] a) Carella A., Simonato J.-P., Brevet EP215452, 29/07/2008 ;  
b) Clavaguera S., Carella A., Caillier L., Celle C., Pécaut J., Lenfant S., Vuillaume D., Simonato J.-P., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, p. 4063.



S. Clavaguera



A. Carella



M. Toure

**Simon Clavaguera et Alexandre Carella**

sont chercheurs, **Momar Toure** a été stagiaire ingénieur (il est actuellement doctorant à l'Institut des Sciences Moléculaires de Marseille), et **Jean-Pierre Simonato** (*auteur correspondant*) est responsable du groupe CAN (Chimie Appliquée aux Nano-objets), au Département des Technologies des NanoMatériaux du Laboratoire d'Innovation pour les Technologies des Énergies Nouvelles et les nanomatériaux (LITEN) au CEA-Grenoble\*.



J.-P. Simonato

\* Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives, LITEN/DTNM/LCRE, 17 rue des Martyrs, F-38054 Grenoble Cedex 9.

Courriels : [simon.clavaguera@cea.fr](mailto:simon.clavaguera@cea.fr) ;

[alexandre.carella@cea.fr](mailto:alexandre.carella@cea.fr) ; [jean-pierre.simonato@cea.fr](mailto:jean-pierre.simonato@cea.fr)





Faculté des Sciences et Technologies  
Dpt Chimie - Biochimie



Lyon 1

**La Chimie-Biochimie de Lyon 1 c'est environ :**

- 1300 étudiants de Bac à Bac+5
- 121 Enseignants-Chercheurs
- 90 Personnels Techniques , Administratifs, Ouvriers de service
- 250 personnels CNRS
- 8 UMR-CNRS, 1 équipe d'accueil
- 1 fédération de recherche : Institut de Chimie de Lyon
- 3 écoles doctorales (Chimie, Matériaux et Sciences-Santé)

**Les formations proposées par le Département**

<p><b>Licences Sciences, Technologies, Santé</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Mention Biochimie</li> <li>- Mention Chimie</li> </ul> <p><b>Licences Professionnelles</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Transformation des métaux</li> <li>- Plasturgie et matériaux composites</li> <li>- Énergie et génie climatique (en partenariat avec le département de physique)</li> <li>- Ecoconception des Matières plastiques <i>(en préparation)</i></li> </ul>	<p><b>Masters Sciences, Technologies, Santé</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Analyse et contrôle physico-chimiques</li> <li>- Biochimie (co-habilitation INSA)</li> <li>- Chimie (partenariat CPE, INSA, ENS Lyon)</li> <li>- Matériaux (co-habilitation INSA, ECL)</li> <li>- Sciences de la matière (co-habilitation ENS)</li> </ul>
---	--

**Les formations sont adossées aux compétences des laboratoires de recherche sur les thèmes suivants :**

- Chimie pour la santé**
  - Biochimie • Biologie et chimie des protéines •
  - Reconnaissance et transduction moléculaire •
  - Infectiologie • Molécules Bioactives •
  - Chimie bio et supramoléculaire • Hydrazine •
- Chimie environnement et catalyse**
  - Catalyse • Environnement • Chimiométrie
  - Formulation • Sciences analytiques
- Chimie des matériaux**
  - Multimatériaux • Matériaux polymères •
  - Biomatériaux •

Directrice : Professeur Hélène Parrot – Bâtiment E. CHEVREUL - 6 Rue Victor Grignard,  
Université Claude Bernard Lyon1  
43, boulevard du 11 Novembre 1918 - 69622 VILLEURBANNE CEDEX  
<http://fst-chimie.univ-lyon1.fr>

# La synthèse de Fischer-Tropsch

## Une réaction à deux mécanismes limites

Baptiste Voillequin et Francis Luck

- Résumé** La question du mécanisme de la réaction de Fischer-Tropsch est épineuse. Après la présentation des principaux mécanismes postulés historiquement, cet article s'appuie sur une analyse des débats sur la question depuis 2005 à travers l'étude de trois domaines de recherche particuliers : les études mécanistiques, les calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et les modèles d'analyse cinétique. Alors que le mécanisme alkyl est toujours accepté, la voie oxygénée, bien qu'incompatible avec le premier, est elle aussi renforcée. Malgré les insuffisances qui persistent, la solution de concevoir la synthèse Fischer-Tropsch comme une réaction à deux mécanismes limites s'impose de plus en plus. À travers cette étude de cas de la réaction Fischer-Tropsch, cet article montre toute la force d'une grille de compréhension fondée sur des mécanismes limites incompatibles, approche académique largement utilisée en chimie.
- Mots-clés** **Synthèse Fischer-Tropsch, mécanismes limites, modèles cinétiques, théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), traceurs isotopiques.**
- Abstract** **Fischer-Tropsch synthesis: a reaction with two limit mechanisms**  
The question of the reaction mechanism of the Fischer-Tropsch synthesis is complex. After presenting the main mechanisms postulated historically, this article relies on an analysis of debates on the issue since 2005 by examining three specific research areas: mechanistic studies, density functional theory (DFT) calculations and kinetic analysis models. While the alkyl mechanism is still accepted, the oxygenates route, although incompatible with the first one, is also strengthened. Despite the persisting shortcomings, the solution to conceive Fischer-Tropsch synthesis as a reaction with two limit mechanisms is increasingly accepted. Through the case study of the Fischer-Tropsch synthesis, this review shows the strength of an analysis grid relying on incompatible limit mechanisms, an academic approach widely used in chemistry.
- Keywords** **Fischer-Tropsch synthesis, limit mechanisms, kinetic models, density functional theory (DFT), isotopic tracers.**

La synthèse de Fischer-Tropsch (FT) peut être définie comme la synthèse non sélective d'hydrocarbures lourds à partir du gaz de synthèse (syngas), un mélange gazeux de monoxyde de carbone et de dihydrogène. Bien que des unités Fischer-Tropsch aient fonctionné à partir des années 30 en Allemagne [1], la science de la réaction Fischer-Tropsch demeure complexe et difficile. Dans le contexte actuel d'élargissement du bouquet énergétique, cette technologie reste pourtant une voie incontournable pour convertir les matières premières de substitution (gaz, charbon, bioressources) en produits commerciaux (distillats moyens, oléfines, composés oxygénés...), et ce même dans le contexte récent de relatif relâchement de la demande en matières premières. Ainsi, on se passerait bien de ces lacunes dans la compréhension fondamentale de la technologie en jeu.

Tout comme la gamme des matières premières utilisables, la gamme des produits de cette synthèse est large : c'est une richesse pour le chimiste et pour l'industriel. Mais cela se révèle aussi être un véritable casse-tête dans une démarche de sélectivité. Les produits principaux (et généralement visés) sont les n-alcanes (alcanes linéaires) et les 1-alcènes. Cependant, les alcanes ramifiés et les composés oxygénés sont aussi produits en quantités substantielles. L'équilibre de la réaction du gaz à l'eau (« water gas shift », WGS) étant vérifié dans les conditions de

la synthèse FT, l'eau et le dioxyde de carbone constituent ses produits essentiels. Les catalyseurs actifs de FT sont quatre métaux du groupe VIII de la classification périodique : Fe, Co, Ni et Ru. Le ruthénium étant trop cher et le nickel produisant trop de méthane, seuls les catalyseurs au fer et au cobalt sont considérés en pratique comme des catalyseurs FT [2] (voir l'encadré 1 en annexe<sup>(1)</sup>).

L'une des caractéristiques déterminantes de la technologie Fischer-Tropsch est qu'elle est fortement intégrée : les trois principales étapes sont inévitablement la production de syngas, la synthèse FT elle-même et les procédés d'amélioration des produits. Même si les conditions de traitement de ces trois étapes dépendent de la charge (gaz naturel, charbon, biomasse...) et des produits commerciaux visés (cires, coupe « diesel vert », oléfines...), le défi principal pour réaliser cette synthèse, fortement exothermique, consiste à évacuer la chaleur hors du réacteur. La question du génie du procédé FT est donc décisive. Jusqu'à présent, trois types de réacteurs sont considérés comme commercialement viables : les réacteurs à lit fluidisé biphasique\*, les réacteurs « slurry »\* triphasiques et les réacteurs à lit fixe multitubulaire\*. Plus récemment, la synthèse FT a été testée avec succès à l'échelle pilote dans une configuration de type micro-/milliréacteur (voir l'encadré 2 en annexe<sup>(1)</sup>).

## Glossaire

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

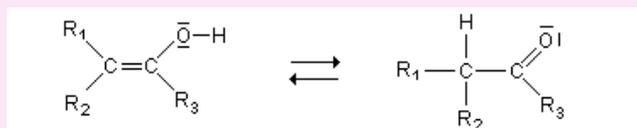
**Addition oxydante**, en chimie de coordination : réaction du métal de coordination (M) par insertion de celui-ci dans une liaison covalente X-Y.

**Alkylidène** : famille de composés comportant un carbone divalent issu d'un alcane dont l'un des carbones est privé de deux de ses atomes d'hydrogène et dont les valences sont assimilables à une double liaison,  $R_2C=$ . Les alkylidènes sont très présents en chimie de coordination, notamment dans le mécanisme de la métathèse pour lequel Yves Chauvin, Robert H. Grubbs et Richard R. Schrock ont reçu le prix Nobel de chimie en 2005.

**Élimination réductrice** : défini, en chimie de coordination, comme l'opposé de l'addition oxydante\*.

**Énol** : un carbonyle possédant un atome d'hydrogène sur son carbone en  $\alpha$ , dit énolisable, est en équilibre avec un de ses isomères de constitution, sa forme tautomère : l'énol correspondant. Généralement, cet équilibre de tautomérie\* – l'équilibre céto-énolique – n'est pas en faveur de la forme énol ; il peut cependant être déplacé dans certaines conditions.

Équilibre céto-énolique :



**Prototropie** : exemple le plus courant de tautomérie qui consiste en le déplacement d'un atome d'hydrogène au sein d'une même molécule, d'un atome vers un autre.

**Réacteur à lit fixe multitubulaire** : un réacteur à lit fixe est un réacteur continu à écoulement piston dans lequel un gaz ou/et un liquide traverse(nt) un milieu solide poreux fixe (support de catalyseur activé). Un réacteur multitubulaire est constitué de plusieurs réacteurs identiques montés en parallèle.

**Réacteur à lit fluidisé biphasique** : réacteur constitué d'un lit de particules solides qui est traversé par un fluide (gaz ou liquide).

**Réacteur à lit ruisselant ou « trickle bed reactor »** : type de réacteur catalytique triphasique dans lequel un gaz et un liquide se déplacent concurrentiellement vers le bas à travers un lit compact de particules catalytiques solides. Le liquide ruisselle sous la forme de film autour des particules du lit. Ce réacteur, adiabatique, opère à haute température et haute pression.

**Réacteur continu ou CSTR (« continuous stirred tank reactor »)** : le réacteur continu ou ouvert est l'un des trois réacteurs types usuels du génie des procédés. Il est utilisé pour décrire des réacteurs ouverts agités. Le réacteur modèle suppose un mélange parfait. Les hypothèses relatives à ce réacteur stationnaire sont une concentration et une température homogènes dans le réacteur, un volume et une densité constants, et des grandeurs de sortie (concentrations, température) identiques à celles du réacteur.

**Réacteur « slurry »** : type de réacteur catalytique triphasique gaz-liquide-solide dans lequel les particules solides sont maintenues en suspension mécaniquement par le mélange liquide-gaz.

**(Simulations) Monte-Carlo** : la méthode de Monte-Carlo, dont le nom fait allusion aux jeux de hasard pratiqués sur le rocher monégasque, est une méthode de calcul numérique utilisant une approche probabiliste. Cette méthode, largement utilisée, recouvre une série de techniques visant à résoudre des problèmes complexes, le plus souvent déterministes, par l'introduction d'échantillonnages aléatoires.

**Tautomères** : couples d'isomères de constitution interconvertibles par la réaction chimique réversible appelée tautomérisation.

**Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)** : approche de modélisation consistant à approximer la résolution de l'équation de Schrödinger à N corps (3 N variables) en ne considérant que la densité comme objet physique et paramètre du modèle.

Cette variété scientifique et industrielle apparente explique l'intérêt porté à cette voie de synthèse, mais elle révèle aussi la difficulté à maîtriser l'ensemble des tenants de cette technologie. L'avenir semble s'orienter vers une synthèse FT dirigée, adaptable aux charges et visant l'obtention de produits commerciaux bien précis. Le défi scientifique sous-jacent est de trouver le moyen d'optimiser les divers paramètres interdépendants afin d'obtenir une synthèse sélective, efficace et sûre.

Dans un tel contexte, l'incompréhension des principes fondamentaux de la réaction de Fischer-Tropsch est, selon une opinion généralement répandue, le facteur limitant du développement optimal de la technologie FT, la question des mécanismes réactionnels étant considérée comme l'un des problèmes les plus complexes à appréhender. En effet, la synthèse de FT est non seulement une réaction catalytique lente, mais les hypothèses cinétiques usuelles, invalides, sont inapplicables.

Deux facteurs gênent la compréhension de son mécanisme de polymérisation :

- Un large spectre de produits intermédiaires a été observé, mettant en œuvre diverses routes hypothétiques du mécanisme ; il s'agit alors de déterminer leur impact respectif sur le mécanisme général.
- Les monomères ne sont pas des molécules mais des fragments qui peuvent se transformer avant d'être intégrés

dans la chaîne en croissance. On n'a donc pas affaire à un mécanisme réactionnel canonique : l'émergence d'un concept tel que celui de « polymérisation de surface non triviale » créé par Schulz [3] révèle la complexité du mécanisme. Bien que quelques points soient généralement acceptés (la toute première étape moléculaire est l'adsorption de CO sur la surface du catalyseur et les chaînes croissent étape par étape), le problème fait l'objet d'un débat depuis les années 40, qui s'est particulièrement intensifié depuis 2002.

Cet article s'appuie sur une revue bibliographique couvrant la période 2005-2010 pour souligner la pertinence d'appréhender la synthèse Fischer-Tropsch comme une réaction à deux mécanismes limites incompatibles.

## Un débat qui dure

### Premières hypothèses

À la fin des années 20, Franz Fischer et Hans Tropsch ont proposé un mécanisme pour rendre compte de la réaction qui porte leurs noms [4]. Ce mécanisme, basé sur un carbure métallique catalytiquement actif, a été formulé sur trois observations principales : i) des carbures interstitiels sont actifs dans la synthèse ; ii) les carbures sont stables

thermodynamiquement dans les conditions de la synthèse ; et iii) les vitesses de formation des produits FT et des carbures métalliques sont similaires. Alors que la formalisation académique actuelle du mécanisme de polymérisation n'était pas encore disponible, les auteurs ont proposé que les hydrocarbures se forment par l'hydrogénation quantitative d'une phase métallique de carbures métalliques préformés en masse. En 1939, l'équipe dirigée par Eric K. Rideal a présenté un mécanisme relativement abouti suivant cette hypothèse des carbures [5]. Ce mécanisme non conventionnel supposait une croissance étape par étape de chaînes alkyl bidimensionnelles à la surface du carbure. Par cette approche, les étapes de rupture étaient équivalentes à un hydrocraquage des longues chaînes de surface, produisant à la fois des alcanes – si ces chaînes étaient hydrogénées – et des alcènes sinon (figure 1).

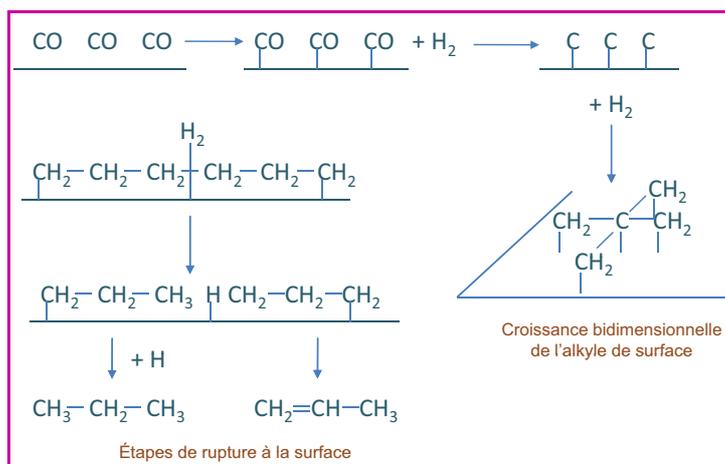


Figure 1 - Mécanisme de Craxford-Rideal (1939) (d'après [8]).

La période de relatif consensus sur le mécanisme des carbures prend fin en 1948. En s'appuyant sur une étude mécanistique de marquage isotopique, l'équipe de Paul Emmett a marqué une rupture en argumentant contre le fait que les carbures métalliques intervenaient dans le mécanisme de croissance de chaîne des hydrocarbures [6]. Le mode opératoire expérimental était bien contrôlé : l'idée était de former une phase de carbure métallique marqué au <sup>14</sup>C par l'injection de <sup>14</sup>CO sur quatre catalyseurs différents au fer ou au cobalt pendant une durée prolongée. L'hypothèse était que si les carbures métalliques intervenaient dans la croissance de la chaîne d'hydrocarbures, des hydrocarbures marqués seraient produits en utilisant ce catalyseur carbure pré-marqué, or aucun hydrocarbure marqué ne fut produit. Les faits étaient éloquentes, la preuve était faite : le mécanisme des carbures n'était plus. Des spécialistes du Bureau of Mines américain expliquent en 1951 : « Pour résumer notre discussion sur la théorie des carbures : les résultats [...] indiquent que la phase carbure intervient dans la synthèse uniquement de façon négligeable, sinon nulle » [7]. L'année 1948 marque assurément la fin de la période du « premier mécanisme carbure » et aucun consensus n'a pu émerger sur cette question difficile depuis lors.

### Une question brûlante : trois hypothèses historiques principales

Depuis le début des années 50, le mécanisme de la synthèse FT reste une question ouverte. Au lendemain du

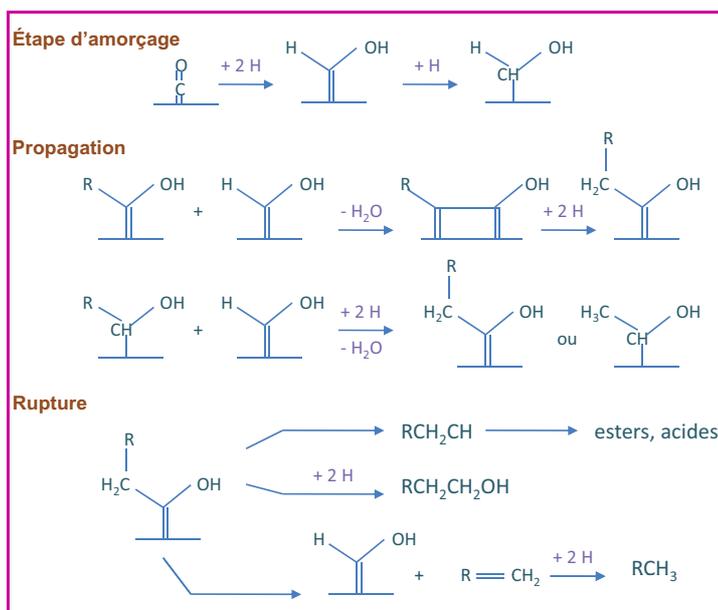


Figure 2 - Le mécanisme énol publié en 1951 (d'après [1]).

rejet sans équivoque du mécanisme carbure par ce que l'on peut clairement appeler la « preuve Emmett », les spécialistes ont dû renouveler leur appréhension du mécanisme de cette synthèse. Dans ce contexte, deux experts du Bureau of Mines ont présenté un mécanisme entièrement nouveau basé sur des routes faisant intervenir des espèces oxygénées [7]. Les innovations apportées par les auteurs sont nombreuses. La démarche analytique suivie leur permet de s'appuyer sur l'outil de distribution cinétique des produits en fonction de la longueur de chaîne (appelée distribution d'Anderson-Schulz-Flory). Ils proposent grâce à leur approche formelle un mécanisme en accord avec le type mécanistique normalisé « d'étape par étape », bâti quelques années auparavant. Et enfin, ils ripostent à la preuve Emmett et proposent un mécanisme faisant intervenir exclusivement des espèces oxygénées (figure 2). Ce mécanisme, aussi appelé « mécanisme énol » en référence à la nature du monomère et de l'initiateur de chaîne, érige les produits oxygénés et les oléfines comme produits primaires. Au contraire, les paraffines sont considérées comme des produits secondaires résultant du couplage entre alcènes et espèces énol\* de surface.

Depuis, des variantes de ce mécanisme oxygéné ont été inspirées par la chimie de coordination. Roginski est le premier à en développer l'idée [8]. En 1970, Pichler et Schulz ont été les premiers à publier un mécanisme faisant intervenir la migration de carbone sur le groupe CO [9]. En 1976, le mécanisme proposé par Henri-Olivé se réfère explicitement au formalisme des étapes de coordination de base (addition oxydative\*, élimination réductive\*, insertion et prototropie\*) [10] et en 1978, Ponoc publie l'hypothèse de la migration d'un groupe méthyle sur le groupe CO [11-12]. Parmi ces divers mécanismes, le mécanisme d'insertion (figure 3) rend compte de la formation de presque toute la gamme de produits FT ; il est de nos jours le mécanisme oxygéné le mieux accepté. La période entre 1951 et les toutes dernières années de la décennie 70 a été dominée par les hypothèses des composés oxygénés.

En 1980, la situation change de nouveau de façon marquante : la publication en 1980-1981 par Brady et Pettit d'un mécanisme faisant intervenir des espèces alkyles peut être considérée comme un événement déterminant dans

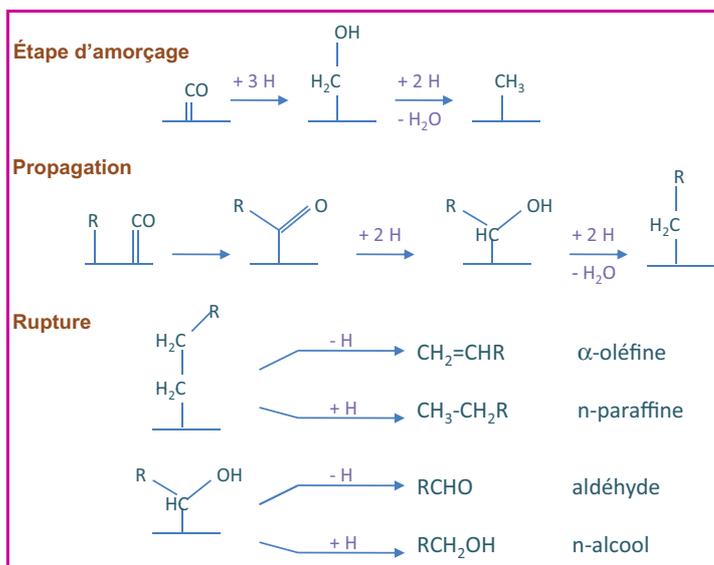


Figure 3 - Le « mécanisme d'insertion de CO » (d'après [1]).

l'histoire de la synthèse FT [13-14]. Les auteurs proposent un mécanisme entièrement nouveau se référant à une analyse chimique de la réaction du diazométhane en présence ou non d'hydrogène durant la synthèse. Selon cette hypothèse, les étapes d'initiation sont l'hydrogénation par étapes du carbure de surface en méthylène (supposé être le monomère) et en groupe méthyle (supposé être l'initiateur de chaîne). Puis la croissance de chaîne se fait par insertion des monomères du groupe méthylène dans la liaison carbone-métal entre le catalyseur et les chaînes alkyle surfaciques (figure 4). On remarque que ce mécanisme fait intervenir des espèces de carbures métalliques de surface, tout comme le mécanisme postulé par Rideal en 1939. Ainsi, l'hypothèse revendiquée par Brady et Pettit a ouvert la voie à ce que l'on appelle les « mécanismes carbure de deuxième génération ». Depuis 1980, leurs articles sont très souvent cités, les carbures de surface ont été sérieusement réexaminés et le mécanisme alkyl a eu rapidement beaucoup de succès. Cependant, ce premier « mécanisme alkyl » n'était pas complètement détaillé. D'une part, il ne rendait pas compte de la formation d'hydrocarbures ramifiés ; sur ce point, Schulz a proposé en 1988 un chemin réactionnel parallèle faisant participer les espèces alkylidène\* de surface et les groupes méthyle surfaciques [3, 15]. D'autre part, il

n'explique pas la formation des composés oxygénés, lacune qui n'est toujours pas comblée.

Depuis le milieu des années 80, P.M. Maitlis du groupe de Sheffield a développé un troisième scénario [16]. D'abord développé pour rendre compte de la formation d'alcènes, le « mécanisme alkényl » est fondé sur l'intervention des espèces vinyliques de surface (pour les initiateurs de chaînes mais aussi pour les chaînes en croissance). Ce mécanisme construit formellement sur un parallèle rigoureux avec la chimie de coordination parvient non seulement à rendre compte de la formation d'hydrocarbures ramifiés en faisant intervenir l'isomérisation entre les espèces vinyle et allyle, mais a aussi été perfectionné pour expliquer la formation primaire des n-paraffines [17]. Ce mécanisme, constamment amélioré par son auteur pendant plus de deux décennies, montre combien de tels concepts peuvent être significatifs [18].

Les différences fondamentales entre les trois familles de mécanismes invoquées montrent que la question reste ouverte. Dans cette diversité, les auteurs de référence Claeys et van Steen ont exprimé en 2004 une tendance claire : « *il est généralement admis qu'il existe, non pas un seul mécanisme réactionnel sur la surface du catalyseur durant la synthèse de Fischer-Tropsch, mais une pluralité de chemins réactionnels parallèles* » [19].

## Approches récentes

Depuis 2004, le débat est resté extrêmement vif jusqu'à aujourd'hui ([20] par exemple). La question première était de savoir comment de tels mécanismes incompatibles pouvaient être élucidés pour améliorer notre faculté à comprendre globalement le mécanisme de la synthèse de Fischer-Tropsch.

De nombreuses approches différentes ont été développées pour enrichir la compréhension de cette difficile question. Traditionnellement, les études mécanistiques se concentrent sur les premières étapes moléculaires de la réaction, alors que les études cinétiques exploitent les données macroscopiques de consommation de réactif ou de formation de produits. Les deux autres approches sont fondées sur la modélisation : les calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité\* (DFT, « density functional theory ») ont produit des données détaillées pour la comparaison des routes moléculaires apparentées, et des modèles microcinétiques tenant compte des distributions des produits ont été construits.

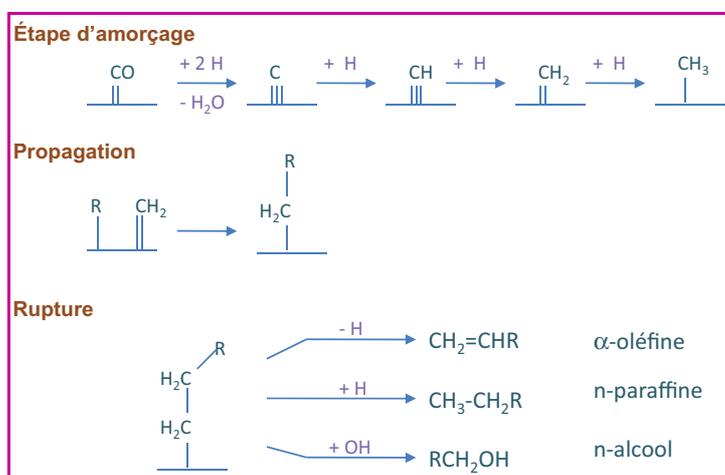


Figure 4 - Le mécanisme « alkyl » (d'après [1]).

## Études mécanistiques et calculs DFT

Les études mécanistiques expérimentales ont été développées principalement par l'usage de méthodes avec traceur isotopique, comme la méthode d'échange isotopique au deutérium [20-24], et profitent maintenant significativement des travaux de chimie théorique *via* notamment les calculs de DFT [25-28].

Trois articles publiés par l'équipe animée par Shi donnent le détail de la méthode d'échange  $\text{D}_2/\text{H}_2$  développée par ce dernier avec Davis. Le rapport paraffine sur oléfine (rapport p/o) est un paramètre essentiel pour la compréhension de la formation de différents produits FT : il permet de mettre à l'épreuve non seulement les sélectivités des différentes voies au sein d'un même mécanisme (alkyl par exemple), mais aussi les mécanismes entre eux (alkyl et éno par exemple).

Le premier article analyse l'évolution de ce rapport en fonction de  $n$ , la longueur de chaîne [20]. Le rapport  $p/o$  est supposé être caractéristique d'un catalyseur donné. En supposant que les 1-oléfines et les  $n$ -paraffines sont toutes deux des produits primaires et que la désorption est indépendante de la longueur moléculaire, le rapport  $p/o$  devrait être théoriquement une fonction constante de  $n$ . Dans cette approche, les auteurs supposent qu'il n'y a pas d'échange H/D dans les paraffines et qu'il n'y a qu'un échange limité H (ou D) dans les oléfines. Le rapport  $p/o$  dans la phase vapeur à la sortie du réacteur est considéré comme représentatif des produits primaires de la synthèse FT. Bien que par cette méthode, la vitesse observée d'augmentation du rapport  $p/o$  en fonction de la longueur de chaîne de carbone (fourchette  $C_8$ - $C_{15}$ ) soit bien plus petite que les vitesses décrites dans la littérature [29-30], elle reste surestimée. Toujours est-il qu'avec cette nouvelle méthodologie d'échange de  $H_2/CO$  par  $D_2/CO$ , l'impact de la limitation physique de la diffusion des oléfines « lourdes » – qui ont tendance à s'accumuler dans le milieu pour raisons physiques – diminue.

Deux autres articles évaluent cette méthode. Dans le premier [21], les auteurs avancent l'idée que la ré-adsorption des oléfines, phénomène qui pourrait biaiser le rapport  $p/o$  « apparent », n'a pas d'impact sur la distribution du nombre de molécules en fonction de la longueur de chaîne de référence, appelée distribution ASF, selon le nom de ses auteurs Anderson-Schulz-Flory. Malgré cela, le rapport  $p/o$  corrigé (bien plus petit que sans correction) augmente de façon exponentielle avec  $n$ . Ainsi les auteurs reconnaissent que la question n'a toujours pas de réponse : cette variation est-elle due aux limites diffusionnelles (résiduelles malgré les améliorations expérimentales), aux effets de solubilité ou aux phénomènes de physisorption ?

Le second article aborde le problème de l'impact de la pression sur la sélectivité des produits de la synthèse FT [22]. Le système considéré est un catalyseur  $Co/SiO_2$  dans un réacteur à lit fixe (FBR) étudié sur la gamme de pression allant de 0,2 à 2 MPa. Le rapport  $p/o$  décroît quand  $P$  augmente, et l'hydrogénation des oléfines diminue quand la pression partielle  $P_{CO}$  augmente. Ceci s'explique par le fait qu'étant donné que la chimisorption de CO est plus forte que celle de  $H_2$ , une élévation de  $P_{CO}$  provoque une diminution du rapport  $H_2/CO$  d'espèces adsorbées en surface : la vitesse d'hydrogénation s'en trouve donc réduite.

Conjointement, de nombreuses stratégies de recherche ont été mises en place pour tirer le meilleur parti possible des travaux expérimentaux de co-ajout : on examine l'impact sur le mécanisme de l'ajout d'une faible quantité d'une espèce chimique donnée.

Liu *et coll.* ont abordé la question par le biais de l'étude du co-ajout d'oléfines [31]. Des oléfines solvatées ont été ajoutées à un catalyseur  $Co/SiO_2$  FT dans un réacteur « trickle bed »\* ( $T = 225$  °C,  $P = 0,21$  MPa). Les résultats portent à croire que l'hydrogénation des 1-oléfines en  $n$ -paraffines est une voie réactionnelle principale. Les auteurs notent de plus que l'incorporation d'autres régioisomères dans la croissance de chaîne n'a pas été observée. On observe donc une incorporation sélective des 1-oléfines dans le mécanisme FT.

Les résultats décrits ci-dessus montrent donc que le co-ajout d'oléfines peut initier significativement la synthèse FT. Qu'en est-il du co-ajout des alcynes ? L'article publié par Zhang *et coll.* parle du cas de l'acétylène avec les deux catalyseurs [23] : au cobalt (fourni par Davis) et au fer.

L'acétylène a été introduit dans un pré-mélange de syngas (1 % acétylène, 10 % Ar, 44 % CO, 45 %  $H_2$ ). La variation de la vitesse spatiale n'a pas d'effet sur l'incorporation de l'acétylène. Différentes tendances de distribution ASF pour le cobalt et le fer montrent que l'acétylène agit uniquement comme initiateur de chaîne sur le cobalt, alors qu'il est à la fois initiateur et propagateur de chaîne sur le fer. De plus, l'addition d'acétylène marqué au  $^{14}C$  fait ressortir qu'il n'est incorporé qu'une seule fois. En abaissant la température, l'initiation acétylénique devient la réaction principale. Les auteurs soutiennent qu'une entité à deux carbones peut initier la croissance de chaîne et que l'initiation par l'acétylène (ajout de 1 % d'acétylène) peut être utilisée commercialement pour réaliser une synthèse FT à basse température.

Afin d'aborder le problème de l'impact de l'eau sur la synthèse FT, Jalama *et coll.* ont présenté les résultats de leur recherche sur l'impact de l'ajout d'éthanol sur l'activité catalytique et sur la sélectivité des produits de la synthèse FT [32]. Leur système FT consistait en un catalyseur  $Co/SiO_2$  dans un réacteur continu (CSTR)\*. D'abord, il faut noter que la vitesse de consommation de CO est réduite avec l'ajout d'éthanol. Ce résultat s'explique par l'oxydation de Co en CoO (mais pas en  $Co_3O_4$  comme l'ont prouvé les analyses par réduction de la température programmée, TPR, et diffraction des rayons X, DRX). Cette hypothèse est validée par des calculs thermodynamiques. La fraction d'hydrocarbures de faible masse moléculaire est augmentée avec l'ajout d'alcool : les auteurs font l'hypothèse que ce résultat, réversible si on extrait l'éthanol, est dû à la dimérisation de l'éthanol. Dans tous les cas, il est clair que l'éthanol est transformé dans les conditions de la synthèse FT.

Les travaux de chimie théorique ont fortement contribué à affiner la connaissance des étapes fondamentales du mécanisme alkyl. Bien que cette focalisation sur le seul mécanisme alkyl soit dans l'absolu encore une lacune, les résultats obtenus par cette approche illustrent bien cependant combien la chimie théorique peut être utile à la compréhension de mécanismes réactionnels. De nombreux articles récents en témoignent : ici, trois articles de Cheng *et coll.* parus en 2008 et un quatrième d'Iglesia *et coll.* en 2010 ont été examinés [25-28]. La méthodologie utilisée est de calculer les énergies d'activation  $E_a$  de divers actes élémentaires et de comparer les états de transition associés.

Le premier article publié par Cheng évalue le couplage  $C_n + C_1$  entre les espèces alkyles de surface [11]. Les principaux résultats des calculs montrent que :

- les espèces intermédiaires (IS) et les états de transition (TS) ont des géométries similaires avec la croissance de  $n$  ;
- $E_a(C_n + C_1)$  est constante quand  $n$  varie, à l'exception de  $n = 1$  (le couplage  $C_1 + C_1$  est radicalement différent) ;
- la ré-adsorption des oléfines est responsable de la variation du rapport  $p/o$  en fonction de  $n$ , longueur de chaîne.

Le second article publié par Cheng se concentre sur ce dernier point [25]. Les calculs DFT montrent que les barrières d'activation des réactions d'hydrogénation et de déshydrogénation sont identiques pour différentes longueurs de chaînes. Au contraire, les forces de van der Waals entre les oléfines adsorbées et le métal, et la différence d'entropie entre les oléfines adsorbées et gazeuses dépendent toutes deux de la longueur de chaîne. Ainsi, la conclusion est que la dépendance du rapport paraffine/oléfine en fonction de la longueur de chaîne est due à ces limites physiques.

Le dernier article de Chen se focalise sur le cas des catalyseurs au ruthénium et au rhodium [27]. Bien que les

catalyseurs choisis ici ne soient pas les catalyseurs FT traditionnels, la comparaison de ces deux métaux est intéressante. La dissociation de CO, le couplage C/C et les hydrogénations sont étudiés par des calculs DFT et des simulations Monte-Carlo\* (utilisant un modèle Monte-Carlo bidimensionnel). D'abord, les différences de sélectivité entre le ruthénium et le rhodium sont étudiées. Les conclusions sont que les terrasses sont riches en hydrogène pour les deux métaux, que les barrières d'activation des réactions de couplage C/C sont très similaires et que les étapes les plus lentes de la réaction d'hydrogénation en méthane sur Rh ( $C + H$  et  $CH_2 + H$ ) sont de deux ordres de grandeur plus rapides que l'étape la plus lente sur Ru ( $CH_3 + H$ ). Par conséquent, le rhodium est présumé être plus performant pour la méthanation. Finalement, l'attention est attirée sur le fait que le rhodium, contrairement au ruthénium, perd rapidement sa capacité dissociative de CO quand les sites des marches sont couverts par des espèces adsorbées qui sont en compétition (C ou CH).

Dans une seconde partie, le mécanisme de la propagation de chaîne est examiné. Les conclusions sont que le chemin  $CH + C$  qui se produit sur les sites des marches est la voie du couplage C/C la plus importante sur Ru et Rh, que le chemin  $CH_2 + CH_2R$  postulé par Brady et Maitlis n'est pas confirmé par la théorie, et que le chemin du mécanisme  $RCH + CH$  (avec CH électrophile comme monomère) n'est pas non plus validé par les calculs. Il faut cependant tenir compte du fait que ces conclusions sont relatives aux catalyseurs au ruthénium et au rhodium, qui ne sont pas des catalyseurs usuels de la FT.

L'article publié par Iglesia *et coll.* en 2010 examine les étapes élémentaires du mécanisme [28] en utilisant le code de calcul DFT DACAPO, qui implémente une approche auto-cohérente tri-périodique. Les auteurs montrent d'abord que l'adsorption de CO est l'étape cinétiquement déterminante du mécanisme et que la réaction est bien sous contrôle cinétique. Ils soulignent ainsi que l'espèce CO adsorbée est la plus représentée, et ce autant sur la surface du fer que sur celle du cobalt. Ils détaillent ensuite les différentes voies de dissociation du CO. Deux résultats très nets en ressortent : i) cette dissociation se fait quasi exclusivement par un mécanisme assisté par hydrogène adsorbé ; et ii) la situation est bien différente sur ce point entre le fer et le cobalt. Sur le fer, l'addition d'hydrogène adsorbé se fait sur le carbone (C-addition) au détriment de l'addition sur l'oxygène (O-addition) – bien que l'espèce HCO adsorbée ne soit pas le produit thermodynamique de la réaction, ce qui confirme que le contrôle est cinétique. Sur le cobalt, la situation est beaucoup moins nette : les deux chemins sont relativement équilibrés (et l'étape cinétiquement déterminante est la seconde addition d'hydrogène).

Dans une approche plus historique, Davis propose une grande série de travaux expérimentaux sur catalyseur Fe qu'il n'hésite pas à mettre dans la perspective des recherches réalisées par Emmett dans les années 40 [24]. Entre autres, son argumentaire est orienté vers la défense d'un mécanisme oxygéné :

- En ajoutant de l'éthanol marqué au  $^{14}C$ , on remarque que la fraction  $C_2$ - $C_4$  demeure constante, alors que la fraction  $C_{4+}$  diminue : l'éthylène entre en compétition avec le CO.
- Les alcools primaires marqués (donnant des n-alcanes et des n-alcènes) sont bien plus incorporés que les alcools secondaires (formant des iso-alcanes et des iso-alcènes). De plus, une stéréospécificité a été remarquée, or ce ne serait pas le cas si de l'oxygène avait été perdu lors

de l'adsorption. Par conséquent, comme on présume un équilibre entre les groupes 1- et 2-alkyles adsorbés, ce résultat pousse à préférer un mécanisme par lequel l'oxygène reste attaché au carbone jusqu'à la formation de la liaison C-C suivante.

- En ajoutant de l'éthanol partiellement deutéré ( $CD_3CH_2OH$  et  $CD_3D_2OH$ ), on constate que l'éthanol-D5 échange de façon poussée son deutérium avec l'hydrogène de la surface du catalyseur, avant d'initier la croissance d'une chaîne hydrocarbonée, et que les espèces  $C_2$  issues de l'éthanol partiellement deutéré jouent un rôle d'initiateur de la synthèse FT catalysée par le fer.

- L'hypothèse mécanistique faisant intervenir des composés oxygénés est aussi confirmée par l'ajout de  $^{14}CO_2$ . Il apparaît de plus que le niveau de radioactivité de  $C_1$ - $C_9$  est trop élevé pour que l'initiation et la propagation incorporent uniquement du CO, mais que ce niveau n'augmente pas avec n : la conclusion qui s'impose aux auteurs est que l'initiation et la propagation font intervenir des espèces de surface différentes.

- L'ajout d'alcanes marqués au  $^{14}C$  montre que ces derniers sont inertes et qu'ils ne subissent pas d'hydrogénolyse.

- Le méthanol marqué,  $^{14}CH_3OH$ , produit quantitativement du syngas.

- Enfin, des tests sur des alcools lourds montrent que les intermédiaires formiates (avec de l'acide carboxylique adsorbé) sont impliqués. Une spécificité est notée : le 1-pentanol (1-marqué) produit uniquement du  $CO_2$  marqué, alors que le 1-pentanol (2-marqué) produit uniquement du pentane marqué.

Ainsi, Davis déclare « [son] retour au mécanisme oxygéné » [24].

### Analyse cinétique et modèles microcinétiques

Une approche expérimentale opposée des choses est de considérer le problème en suivant l'évolution des paramètres externes de la réaction chimique. En effet, l'approche cinétique consiste à suivre la consommation des réactifs ou la production des produits de réaction dans le temps. Pour illustrer cette approche, nous avons focalisé notre analyse sur les études en régime transitoire [19, 33-36] et, dans une approche de modélisation [28], sur celles des modèles cinétiques [37-40].

Deux articles ont présenté les résultats obtenus avec la méthode d'analyse cinétique isotopique des états transitoires (SSITKA, pour « steady state isotopic transient kinetic analysis » : analyse cinétique par échange isotopique à l'état stationnaire). Cette méthode fine est fondée sur l'analyse de la différence d'aire entre les courbes concentration-temps normalisées des échantillons de référence et de traceur en régime permanent. Pour chaque espèce chimique  $i$ , cette aire est liée au temps de séjour moyen sur la surface,  $\tau_i$  (de l'ordre de la seconde).

Le but est d'examiner les effets des promoteurs K et Mn des catalyseurs au fer sur la croissance de chaîne et sur sa rupture. À travers cette étude, de nombreux résultats ont été montrés :

- Les promoteurs améliorent la sélectivité des oléfines en augmentant l'aire superficielle totale du catalyseur (surface spécifique BET) totale du catalyseur. Les promoteurs n'influencent ni les activités intrinsèques du site, ni la sélectivité des produits oxygénés sur les deux catalyseurs (pas de dérivés oxygénés produits), mais ils ont une influence sur

le nombre total d'intermédiaires de surface actifs (les  $\tau_i$  observés sont similaires mais l'activité est accrue). Les auteurs supposent un mécanisme basé sur le monomère  $\text{CH}_2$ .

- L'oxydation directe du CO en  $\text{CO}_2$  est défendue.
- Concernant la formation d'hydrocarbures,  $\tau_{\text{C}_n}$  augmente avec  $n$ , et  $\tau_{\text{alcène}} < \tau_{\text{alcane}}$ .
- La terminaison de chaîne est relativement plus rapide que la croissance de chaîne et que l'initiation de chaîne.

En exploitant cette même méthode SSITKA, Frøseth *et coll.* analysent l'activité à 373 et 483 K de différents catalyseurs au cobalt (avec ou sans promoteur rhénium) dans des conditions de méthanation (rapport  $\text{H}_2/\text{CO}$  élevé, basse pression) [34]. Cette approche révèle de grandes différences entre catalyseurs, notamment en ce qui concerne la vitesse de réaction de la consommation de CO et la sélectivité du méthane. Par contre, l'activité intrinsèque s'est révélée être identique. Par conséquent, les différences entre catalyseurs sont supposées être dues au recouvrement de surface différent selon les intermédiaires réactionnels et au nombre total de sites actifs différents.

L'article publié par Kruse *et coll.* aborde la question de l'hydrogénation de CO sur catalyseur au cobalt en utilisant des modèles de relaxation [41]. Le régime permanent a été étudié en forçant la pression dans la cinétique des états chimiques transitoires (CTK). Ces travaux expérimentaux d'accumulation directe et indirecte des produits transitoires mettent clairement en évidence que CO s'insère dans une liaison O-H pour former l'intermédiaire de surface majoritaire. Cependant, les données analytiques (spectrométrie de masse de désorption par champ pulsé : PFDMS pour « pulsed field desorption mass spectrometry ») montrent que les intermédiaires  $\text{CH}_x$  respectifs sont aussi détectables, en petites quantités. Finalement, les auteurs plaident pour l'étude des effets de la granulométrie du catalyseur afin de comprendre l'équilibre nécessaire entre la dissociation de CO et son insertion dans les chaînes [42-45].

Deux articles publiés par Fongarland, Schweich *et coll.* traitent du régime transitoire lors du démarrage d'un système Co- $\text{Al}_2\text{O}_3$  en réacteur CSTR\* (220 °C, 2 MPa) [35-36]. La consommation de CO et la distribution d'hydrocarbures sont supposées être indépendantes et sont donc étudiées séparément. Logiquement, la conversion du CO et la sélectivité du méthane augmentent avec l'augmentation du rapport  $\text{H}_2/\text{CO}$ .

Cette étude montre que la valeur du rapport  $\text{H}_2/\text{CO}$  a un effet important sur le comportement transitoire initial du système : si  $\text{H}_2/\text{CO}$  est bas, un plateau est atteint après une diminution rapide qui n'est pas due à une désactivation chimique mais à l'hydrodynamique du milieu. Inversement, si  $\text{H}_2/\text{CO}$  est élevé, une diminution lente et prolongée se manifeste. Et c'est clairement ici une désactivation dont la cause première semble être la quantité d'eau qui est habituellement proportionnelle à la conversion de CO. Selon les auteurs, la désactivation est due à l'oxydation du cobalt par l'eau, ce qui provoque une diminution du nombre de sites actifs. En conséquence, l'activité catalytique diminue. Notons que  $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2} = 0,6$  est la limite connue de réversibilité de la désactivation.

L'article publié en 2010 par Iglesia *et coll.* propose une analyse cinétique de la consommation du CO sur des surfaces de Fe et Co, à laquelle il couple une étude théorique [28]. Par cette approche enrichissante, il défend l'existence de deux voies réactionnelles de consommation du CO. Bien que menant toutes deux à la formation de monomères  $\text{CH}_2$ , elles diffèrent par la manière dont l'éjection de l'oxygène se fait : une première voie appelle à une dissociation de CO assistée par H

et rejette exclusivement de l'eau (et est donc une élimination au sens mécanistique) et une seconde, non assistée, rejette du  $\text{CO}_2$ . Les calculs de DFT viennent confirmer les routes préférentielles mises en évidence par le modèle cinétique.

L'approche microcinétique est une approche importante de la modélisation cinétique : elle consiste à construire étape élémentaire par étape élémentaire des mécanismes réactionnels méticuleux. Les trois articles présentés ci-après présentent tous des lacunes mais montrent combien ce domaine a évolué ces dernières années.

Visconti *et coll.* ont proposé un modèle cinétique simple sous FORTRAN pour un mécanisme alkyl sur catalyseur FT dans un réacteur piston homogène et isotherme [37]. Bien que ce modèle réponde bien et sobrement aux données expérimentales de conversion de CO, de distributions des n-paraffines et des 1-oléfines, y compris en rendant compte des écarts à la distribution ASF (anomalie  $\text{CH}_4$  positive, anomalie  $\text{C}_2$  négative), il ne rend malheureusement compte ni des distributions des composés oxygénés, ni des sélectivités dues à l'eau.

Le modèle microcinétique de l'acte élémentaire (« single event microkinetic model », SEMK) présenté par Lozano-Blanco *et coll.* fait appel à un nombre réduit de paramètres [38]. La méthode, plus complexe et ciblée, se fonde sur :

- la détermination du réseau d'étapes élémentaires de la réaction (dans ce cas, le mécanisme carbène) ;
- la représentation de chaque espèce par des matrices booléennes ;
- et le calcul de données thermodynamiques et cinétiques en se référant au concept d'acte élémentaire.

Par cette approche, le nombre de paramètres cinétiques et thermodynamiques est effectivement réduit. Le modèle donne le rendement molaire calculé pour chaque produit. Le mécanisme carbène pour la croissance de la chaîne d'hydrocarbures et un mécanisme à six étapes pour la réaction de formation du gaz à l'eau (WGS) sont considérés afin de tester le modèle à travers l'exemple du procédé FT à basse température, utilisant un catalyseur à base de fer (Fe-LTFT, « iron catalyst for low temperature FT »).

Le modèle microcinétique présenté par Storsæter *et coll.* [39] est fondé sur le modèle numérique de calcul UBIQEP (« unity bond index-quadratic exponential potential model ») qui repose sur les chaleurs d'adsorption et les énergies d'activation des étapes élémentaires  $E_a$ . La théorie des états de transition est alors mobilisée pour déterminer les facteurs pré-exponentiels des étapes élémentaires et les constantes de vitesse. Deux voies mécanistiques principales sont retenues pour la synthèse d'hydrocarbures : le mécanisme alkyl et le mécanisme d'insertion de CO, ainsi que la réaction de synthèse de gaz à l'eau. Les résultats sont intéressants : la part principale du CO converti a pour origine le mécanisme d'insertion de CO dans la croissance de chaîne, et il apparaît que les données cinétiques relatives au mécanisme carbène – comme  $E_a(\text{CO}_{\text{adsorbé}}, \text{dissociation})$  ou  $E_a(\text{C}_{\text{adsorbé}}, \text{vers CH})$  – sont trop élevées pour que le mécanisme alkyl soit acceptable. Cependant, le modèle est très sensible et des paramètres tels que les énergies d'adsorption de C-Co et de H-Co sont ajustés. Ainsi les résultats du modèle doivent être considérés avec vigilance.

### La synthèse de Fischer-Tropsch : une réaction à deux mécanismes limites ?

À travers ces approches bien différentes, un constat émerge : aucune voie mécanistique ne s'impose seule.

Malgré une amélioration de la connaissance de la voie alkyl, plusieurs auteurs, comme Davis, préconisent de plus en plus un « retour aux composés oxygénés ».

Par exemple, Sanchez-Escribano *et coll.* ont comparé trois catalyseurs connus pour avoir des comportements différents dans les conditions opératoires de la synthèse FT [46]. L'analyse a été faite par spectroscopie IR sur trois catalyseurs : Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (synthèse du méthanol), Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (synthèse du méthane) et Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (synthèse FT). Les auteurs déclarent : « Dans les trois cas, les spectres IR des espèces de surface montrent la formation d'espèces oxygénées adsorbées, en particulier, des espèces formiate et méthoxy. Les comportements des bandes [spectroscopiques IR] suggèrent que sur les trois catalyseurs, les formiates se transforment en produits méthoxy par hydrogénation. » Les groupes méthoxy sont alors présumés être : i) hydrogénés sélectivement en méthane sur le catalyseur au Ni ; ii) désorbés de manière associative pour former du méthanol sur le catalyseur au Cu ; iii) et mis en œuvre dans la croissance de chaîne pour former des hydrocarbures « lourds » (C<sub>2+</sub>) sur Co.

Mais comment défendre un « retour aux oxygénés » alors que la voie alkyl ne s'en trouve pas affaiblie ? Les auteurs concluent clairement : « il n'est pas exclu que deux types de mécanismes, via des carbures sur les particules métalliques de grande dimension, et via des espèces oxygénées à l'interface métal-support, puissent coexister et prédominer dans des conditions différentes. »

L'idée d'un mécanisme à deux voies semble faire son chemin. Une solution très détaillée a été publiée par Gaube *et coll.* en 2008 [47-48], et renforcée en 2010 [49]. En se basant sur l'examen i) de distributions ASF dans divers cas (Co, Fe avec promoteur, Fe sans promoteur), ii) d'effets promoteurs des alcalins, et iii) de travaux expérimentaux de co-ajout de diazométhane CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, d'1-alcène et d'éthylène sur Co, les auteurs proposent un mécanisme basé sur deux mécanismes incompatibles : le premier basé sur le méthylène (monomère CH<sub>2</sub>), le second sur l'insertion de monoxyde de carbone. Au premier abord, ces deux mécanismes sont considérés comme deux tendances asymptotiques des distributions ASF. Partant de ce point, les auteurs défendent un mécanisme cohérent incorporant les deux mécanismes « limites ». Deux articles parus peuvent être détaillés : le premier est une revue faisant la synthèse d'un grand nombre de données pour bâtir ce mécanisme à deux chemins limites ; le second concerne précisément l'effet promoteur des alcalins sur les catalyseurs au fer et au cobalt. Le mécanisme 1, auquel on peut associer des paramètres de distribution ASF propres (voir les définitions dans l'encadré 1 en annexe<sup>(1)</sup>), indicés 1 ( $\alpha_1, f_1$ ), est prédominant pour un petit nombre n, pour les catalyseurs au fer, à haute P<sub>H<sub>2</sub></sub>. Il permet d'expliquer la formation d'hydrocarbures ramifiés. Le mécanisme 2, auquel on peut associer les paramètres ASF indicés 2 ( $\alpha_2, f_2$ ) est prédominant pour un nombre n élevé, avec les catalyseurs au cobalt, à une haute P<sub>CO</sub> et une P<sub>H<sub>2</sub></sub> plus basse, et est considérablement renforcé par l'addition d'alcalins. Il permet d'expliquer la formation de composés oxygénés. Le mécanisme 1 fait intervenir le monomère CH<sub>2</sub> et rend compte de travaux expérimentaux de co-ajout des 1-alcènes, de la dépendance du nombre n de la fraction d'hydrocarbures ramifiés, et de la probabilité de croissance obtenue par la décomposition de CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> en présence de H<sub>2</sub>. Le mécanisme 2 comprend une étape d'insertion de CO : il rend compte de travaux expérimentaux de co-ajout avec les alcools, de la formation d'alcools et d'aldéhydes, de l'augmentation de f<sub>2</sub> avec l'augmentation de CO et de sa diminution lors d'une élévation de P<sub>H<sub>2</sub></sub>.

L'incompatibilité entre les deux chemins peut être expliquée par le fait que dans le premier mécanisme, la formation de monomère CH<sub>2</sub>, et par conséquent l'élimination de H<sub>2</sub>O, se produisent séparément de la croissance de chaîne, alors que dans le second mécanisme, cette élimination se produit au cours de la croissance de chaîne.

Ce problème décisif de l'effet de l'eau sur le système chimique FT est abordé par une modélisation cinétique réalisée par Botes, expert de la société Sasol [40]. Un mécanisme faisant intervenir les entités formiate pour la réaction du gaz à l'eau (WGS) étant supposé, trois modèles cinétiques sont comparés. Le modèle A fait intervenir des fragments de surface H<sub>2</sub>O, le modèle B préfère les groupes de surface OH, et le modèle C tient compte de l'intervention de deux types de fragments. Les résultats sont les suivants :  
- Cinétiquement, B et C s'avèrent être meilleurs.  
- La comparaison est évaluée par une fonction de l'approche de l'équilibre. Même si les modèles sont sensibles, il n'y a pas d'erreurs systématiques qui apparaissent pour les trois modèles. Le modèle B s'avère être le meilleur.  
- Enfin, le modèle B répond bien aux données expérimentales mesurées par Sasol sous diverses conditions de pression.

Ces résultats sont compatibles avec les hypothèses selon lesquelles le CO<sub>2</sub> est formé *via* des sites spécifiques à la réaction de WGS, différents des sites de la réaction FT. Alors que les sites FT sont principalement couverts de fragments CO et C<sub>1</sub>, les sites WGS sont principalement couverts de fragments H<sub>2</sub>O et OH. Pour toutes ces raisons, un mécanisme formiate est présumé pour cette réaction WGS, qui serait donc indépendante. La question de la nature des sites actifs responsables de chaque chemin demeure toujours sans réponse claire. Pour un catalyseur au fer, la magnétite semble être la phase active pour la réaction WGS, alors que les phases carbures semblent être mises en œuvre dans la synthèse FT [24]. Bien que les données montrent que la magnétite adsorbe l'eau et les fragments hydroxyle alors que la phase carbure absorbe principalement CO et les fragments C<sub>1</sub>, et semblent donc confirmer les résultats, le débat reste ouvert.

## Conclusions

Quatre points majeurs peuvent être soulignés pour conclure.

Tout d'abord, le mécanisme alkyl continue d'être amélioré. Le fait que les étapes de rupture soient bien plus rapides que les étapes de propagation et d'initiation a été confirmé par l'analyse des états transitoires [33]. Les calculs DFT ont montré que les structures moléculaires des états de transition et des états intermédiaires ainsi que le mécanisme d'incorporation de groupes méthyle dans les fragments C<sub>n</sub> sont très similaires quel que soit n (à l'exception de n = 1). De plus, une exploration considérable et détaillée des intermédiaires alkyle a été menée [47-48], les modèles cinétiques ont été améliorés pour tenir compte des écarts à la distribution ASF [28, 45, 47, 50], les étapes élémentaires modélisées ont été perfectionnées [17, 25-27, 50], les modèles d'équilibre vapeur-liquide (EVL) ont été améliorés [33], et le nombre de paramètres essentiels a été réduit [37].

En même temps, le retour aux oxygénés a été renforcé : d'abord par de nombreuses études portant sur le co-ajout d'oxygénés [24] et en démontrant que l'éthanol est transformé dans les conditions FT [32] ; ensuite, en défendant l'existence de fragments méthoxy de surface [46] et en

montrant que dans certains cas, le mécanisme d'insertion de CO décrit bien mieux les données expérimentales que le mécanisme alkyl [39, 41].

Troisièmement, les réactions secondaires ont été analysées avec succès pour une meilleure compréhension globale de la synthèse FT. D'abord, la question des oléfines reste capitale. Même si des améliorations sont encore nécessaires, des problèmes d'accumulation savent être évités [20-22, 33-34] et les modèles sont affinés [20-22]. Ainsi, on s'approche du consensus sur le fait que le rapport p/o dépende de la longueur de chaîne n et de la pression P [21-22]. De plus, l'hydrogénation des 1-oléfinas se confirme comme étant un chemin important dans les conditions de la synthèse FT [31]. La réaction du gaz à l'eau (WGS) est essentielle : elle soulève la question fondamentale de l'impact de l'eau et du CO<sub>2</sub> sur la synthèse FT. Alors cette synthèse prédomine jusqu'à 530 K, la formation de CO<sub>2</sub> par la réaction WGS devient prépondérante à des températures plus élevées [51]. Le CO<sub>2</sub> formé sous les conditions FT semble provenir principalement de l'oxydation directe du CO adsorbé (sans passage par une espèce formiate par exemple) [33]. Bien que concurrentes, les deux réactions de WGS et de FT suivent deux voies différentes et mobilisent deux sites différents sur le catalyseur actif [40, 46]. C'est ici que se pose le problème des modifications subies par le catalyseur. La désactivation par l'eau du cobalt [35-36] ne serait pas attribuable à l'effet chimique d'une oxydation métallique, mais plus probablement à des effets mécaniques liés à la taille des grains de catalyseur [42-44]. La synthèse FT a fructueusement été rapprochée à d'autres réactions. Une étude pertinente a comparé les aspects mécanistiques de la synthèse du méthanol sur un catalyseur au cuivre, la méthanation (synthèse de méthane) sur un catalyseur au nickel et la synthèse FT sur un catalyseur au cobalt [46]. Plus largement encore, des aspects communs ont été suggérés entre le rôle joué par N<sub>2</sub> dans la synthèse de l'ammoniac et celui joué par CO dans la synthèse FT [47-48].

Finalement, il apparaît qu'un mécanisme à deux chemins limites est de plus en plus admis. Selon cette approche, on considère que les mécanismes réels sont des solutions intermédiaires entre deux mécanismes limites incompatibles [41, 46-49] résumés dans la *figure 5* : le premier mécanisme, basé sur un monomère CH<sub>2</sub>, prédomine lorsque n est faible, P<sub>H<sub>2</sub></sub> est élevée et P<sub>CO</sub> est faible, alors que le second mécanisme, fondé sur un mécanisme d'insertion de CO, prédomine quand n est élevé, P<sub>H<sub>2</sub></sub> est faible et P<sub>CO</sub> est élevée. Ce mécanisme à deux chemins limites peut être lié à

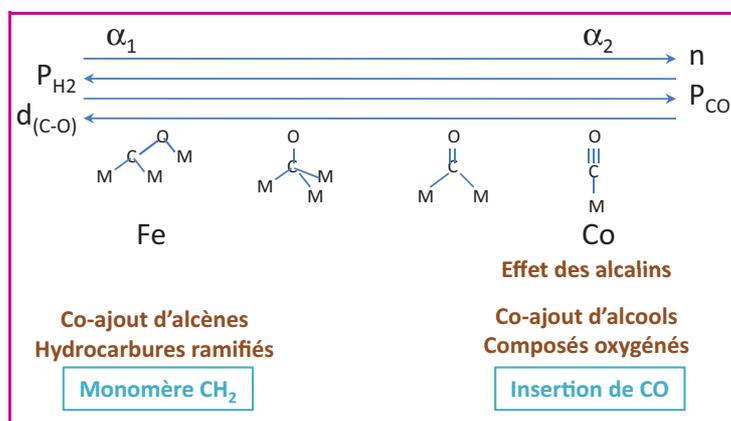


Figure 5 - La synthèse Fischer-Tropsch : une réaction à deux mécanismes limites (d'après [48]).

l'oxophilicité du métal : l'oxophilicité élevée du fer favorise la coordination de l'oxygène et affaiblit la liaison CO. Par conséquent, le premier mécanisme se produit de préférence sur le fer alors que le mécanisme d'insertion de CO est prédominant sur le cobalt. Il faut aussi se rappeler qu'un tel point de vue est compatible avec les résultats les plus récents concernant l'influence de la taille des grains de catalyseurs sur la réactivité [41-43, 52].

Enfin, le premier mécanisme explique les résultats obtenus par co-ajout d'alcènes et la formation d'hydrocarbures ramifiés, alors que le second rend compte des résultats des expériences de co-ajout d'alcools, de l'effet de la présence d'alcalins et de la formation de composés oxygénés.

La communauté des chercheurs semble pouvoir bénéficier d'un nouvel élan en développant cette approche académiquement éprouvée : cette théorie est fondée sur l'idée que deux sites distincts sont mis en œuvre sur le même catalyseur (alkyl sur particules métalliques et insertion de CO sur le support) [46, 53], ou sous sa forme affaiblie où des mécanismes distincts se produisent sur des catalyseurs différents [24]. Ainsi, cette approche permet de renforcer les complémentarités et les ponts entre la question du mécanisme de la synthèse de Fischer-Tropsch et celle, non moins incontournable, des catalyseurs Fischer-Tropsch. À l'heure de la transversalité, un rapprochement plus fort entre les spécialistes de la cinétique catalytique, de la chimie théorique et de la chimie des catalyseurs est de bon augure.

## Note et références

- \* Les annexes sont téléchargeables librement en format pdf sur [www.lactualitechimique.org](http://www.lactualitechimique.org) via la page liée à cet article.
- [1] Casci J.L., Lok C.M., Shannon M.D., *Catal. Today*, **2009**, *145*, p. 38.
  - [2] Dry M., Fischer-Tropsch Technology, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, A.P. Steynberg, M.E. Dry (eds), Elsevier, **2004**, *152*, p. 533.
  - [3] Schulz H., Beck K., Erich E., *Proc. 9<sup>th</sup> Int. Congress on Catalysis*, Vol. 2, M. Phillips, M. Ternan (eds), **1988**, p. 829.
  - [4] Fischer F., Tropsch H., *Brennstoff-Chem.*, **1926**, *7*, p. 97.
  - [5] Craxford S.R., Rideal E.K., *J. Chem. Soc.*, **1939**, *1*, p. 604.
  - [6] Kummer J.T., De Witt T.W., Emmett P.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1948**, *70*, p. 3632.
  - [7] Storch H.H., Golubic N., Anderson R.B., *The Fischer-Tropsch and Related Syntheses*, John Wiley & Sons, **1951**.
  - [8] Roginski S.Z., *Proc. 3<sup>rd</sup> Int. Congress on Catalysis*, Vol. 1, North-Holland Publishing Co., **1965**, p. 939.
  - [9] Pichler H., Schulz H., *Chem.-Ing.-Tech.*, **1970**, *42*, p. 1162.
  - [10] Henrici-Olivé G., Olivé S., *Angew. Chem., Int. Ed., Engl.*, **1976**, *15*, p. 136.
  - [11] Ponec V., *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **1978**, *14*, p. 153.
  - [12] Ponec V., *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **1978**, *18*, p. 151.
  - [13] Brady R.C., Pettit R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, p. 6181.
  - [14] Brady R.C., Pettit R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, p. 1287.
  - [15] Schulz H., Erich E., Gorre H., van Stehen E., *Catal. Lett.*, **1990**, *7*, p. 157.
  - [16] Maitlis P.M., *J. Organomet. Chem.*, **2004**, *689*, p. 4366.
  - [17] Ciobica I.M., Kramer G.J., Ge Q., Neurock M., van Santen R.A., *J. Catal.*, **2002**, *212*, p. 136.
  - [18] Maitlis P.M., Quyoum R., Long H.C., Turner M.L., *Appl. Catal.*, **1999**, *186*, p. 374.
  - [19] Claeys M., van Steen E., *Fischer-Tropsch Technology - Stud. Surf. Sci. Catal.*, A.P. Steynberg, M.E. Dry (eds), Elsevier, **2004**, *152*, p. 601.
  - [20] Shi B., Davis B.H., *Catal. Today*, **2005**, *106*, p. 129.
  - [21] Liu Y., Zheng S., Shi B., Li J., *J. Molec. Catal. A*, **2007**, *276*, p. 110.
  - [22] Zheng S., Liu Y., Li J., Shi B., *Appl. Catal. A: Gen.*, **2007**, *330*, p. 63.
  - [23] Zhang Y., Hou L., Tierney J., Wender I., *Energy & Fuels*, **2007**, *21*, p. 640.
  - [24] Davis B.H., *Catal. Today*, **2009**, *141*, p. 25 ; Gnanamani M.K., Keogh R.A., Shafer W.D., Shi B., Davis B.H., *Appl. Catal. A: Gen.*, **2010**.
  - [25] Cheng J., Hu P., Ellis P., French S., Kelly G., Lok C.M., *J. Catal.*, **2008**, *257*, p. 221.
  - [26] Cheng J., Song T., Hu P., Lok C.M., Ellis P., French S., *J. Catal.*, **2008**, *255*, p. 20.
  - [27] Chen J., Liu Z.P., *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, p. 7929.
  - [28] Ojeda M., Nabar R., Nilekar A.U., Ishikawa A., Mavrikakis M., Iglesia E., *J. Catal.*, **2010**, *272*, p. 287.
  - [29] Erkey C., Rodden J.B., Akgerman A., *Energy Fuels*, **1990**, *4*, p. 275.
  - [30] Iglesia E., Reyes S.C., Madon R.J., Soled S.L., *Adv. Catal.*, **1993**, *39*, p. 221.
  - [31] Liu X., Li X., Suehiro Y., Fujimoto K., *Appl. Catal. A: Gen.*, **2007**, *333*, p. 211.
  - [32] Jalama K., Coville N.J., Hildebrandt D., Glasser D., Jewell L.L., *Fuel*, **2007**, *86*, p. 73.

- [33] Lohitharn N., Goodwin G.J. Jr, *Catal. Comm.*, **2009**, *10*, p. 758.  
 [34] Frøseth V., Storsæter S., Borg Ø., Blekkan E.A., Rønning M., Holmen A., *Appl. Catal. A: Gen.*, **2005**, *289*, p. 10.  
 [35] Anfray J., Bremaud M., Fongarland P., Khodakov A., Jallais S., Schweich D., *Chem. Eng. Sci.*, **2007**, *62*, p. 5353.  
 [36] Bremaud M., Fongarland P., Anfray J., Jallais S., Schweich D., Khodakov A.Y., *Catal. Today*, **2005**, *106*, p. 137.  
 [37] Visconti C.G., Tronconi E., Lietti L., Zennaro R., Forzatti P., *Chem. Eng. Sci.*, **2007**, *62*, p. 5338.  
 [38] Lozano-Blanco G., Surla K., Thybaut J.W., Marin G.B., *Oil and Gas Science and Technology*, **2006**, *61*, p. 489.  
 [39] Storsæter S., Chen D., Holmen A., *Surf. Sci.*, **2006**, *600*, p. 2051.  
 [40] Botes F.G., *Appl. Catal. A: Gen.*, **2007**, *328*, p. 237.  
 [41] Kruse N., Schweicher J., Bundhoo A., Frennet A., Visart de Bocarmé T., *Top. Catal.*, **2008**, *48*, p. 145.  
 [42] van de Loosdrecht J., Balzhinimaev B., Dalmon J.-A., Niemantsverdriet J.W., Tsybulya S.V., Saib A.M., van Berge P.J., Visagie J.L., *Catal. Today*, **2007**, *123*, p. 293.  
 [43] Moodley D.J., van de Loosdrecht J., Saib A.M., Overett M.J., Datye A.K., Niemantsverdriet J.W., *Appl. Catal. A: Gen.*, **2009**, *354*, p. 102.  
 [44] Dalai A.K., Davis B.H., *Appl. Catal. A: Gen.*, **2008**, *348*, p. 1.  
 [45] Schulz H., Claeys M., *Appl. Catal. A: Gen.*, **1999**, *186*, p. 91.  
 [46] Sanchez-Escribano V., Larrubia Vargas M.A., Finocchio E., Busca G., *Appl. Catal., A: Gen.*, **2007**, *316*, p. 68.  
 [47] Gaube J., Klein H.-F., *J. Molec. Catal. A: Chem.*, **2008**, *283*, p. 60.  
 [48] Gaube J., Klein H.-F., *Appl. Catal. A: Gen.*, **2008**, *350*, p. 126.  
 [49] Gaube J., Klein H.-F., *Appl. Catal. A: Gen.*, **2010**, *374*, p. 120.  
 [50] Ge Q., Neurock M., Wright H.A., Srinivasan N., *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, p. 2826.

- [51] Pirola C., Bianchi C.L., Di Michele A., Vitali S., Ragaini V., *Catal. Comm.*, **2009**, *10*, p. 823.  
 [52] Radstake P.B., den Breejen J.P., Bezemer G.L., Bitter J.H., de Jong K.P., Frøseth V., Holmen A., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2007**, *167*, p. 85.  
 [53] Puskas I., Hurlbut R.S., *Catal. Today*, **2003**, *84*, p. 99.



#### Baptiste Voillequin

est chef de projet au Centre de Recherche Hutchinson de Chalette-sur-Loing\*.

#### Francis Luck

est responsable thématique Catalyse et Génie des Procédés à la Direction scientifique de Total\*\*.



**F. Luck**

**B. Voillequin**

\* Centre de Recherche, Hutchinson S.A., Rue Gustave Noury, BP 31, F-45120 Chalette-sur-Loing.

Courriel : baptiste.voillequin@cdr.hutchinson.fr

\*\* Total S.A., 2 place Jean Millier, La Défense 6, F-92078 Paris la Défense Cedex.

Courriel : francis.luck@total.com

**edif**  
 les éditions d'île de france

102 avenue Georges Clemenceau - 94700 MAISONS ALFORT

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

edition@edif.fr - www.edif.fr

# L'effet Jahn-Teller

## Retour sur cette notion « basique » faussement simple

Xavier Assfeld et François Volatron

### Résumé

Cet article fait le point sur la plupart des facettes de l'effet Jahn-Teller. Il est destiné principalement à un public d'enseignants, de chercheurs, de doctorants ou d'étudiants désireux de compléter leurs connaissances sur le sujet. Quelques rappels théoriques sont donnés avant d'aborder les effets Jahn-Teller du premier et du deuxième ordre. Après une présentation générale, les deux phénomènes sont illustrés par des applications sur des systèmes didactiques. Le cation du cyclobutadiène et les complexes octaédriques des métaux de transition servent d'exemples à l'effet du premier ordre. Les molécules d'ammoniac et de méthane, ainsi que le cation méthyle, sont utilisées pour détailler l'effet du second ordre. L'exemple délicat du cyclobutadiène – molécule qui viole la règle de Hund – est ensuite analysé et l'effet pseudo Jahn-Teller est défini. Enfin, les aspects statique et dynamique sont traités simplement. Trois encadrés traitant du produit direct, des vibrations moléculaires et de l'état fondamental du cyclobutadiène sont proposés afin de faciliter la lecture aux non-spécialistes.

### Mots-clés

**Effet Jahn-Teller, théorie, orbitales moléculaires, géométrie moléculaire, vibration, théorie des groupes.**

### Abstract

**The Jahn-Teller effect: a not so simple “classic” notion**

This article is intended to clarify many concepts related to the Jahn-Teller effect. It is mainly devoted to teachers, researchers or students willing to firmly assess their knowledge. Some theoretical details are recalled to help defining the first order and second order Jahn-Teller effects. After a general presentation, both effects are exemplified with genuine didactic systems. The first order effect is illustrated with the cyclobutadiene cation and octahedral transition metal complexes cases. Ammonia, methane and the methyl cation are the selected examples for the second order Jahn-Teller effect. The cyclobutadiene molecule – which violates the Hund's rule – is in depth analyzed and helps defining the pseudo-Jahn-Teller effect. Finally, the dynamic and static behaviors are sketchy explained. Three appendixes, on the direct product, the molecular vibration symmetry, and the electronic ground state of cyclobutadiene, are provided to support the non-specialist readers.

### Keywords

**Jahn-Teller effect, theory, molecular orbital, molecular geometry, vibration, group theory.**

Parmi les concepts établis en chimie théorique, l'effet Jahn-Teller fait partie de ceux qui sont très largement utilisés dans la communauté des chimistes. Son principe est – *a priori* – simple et cet effet est généralement présenté de la façon suivante : une molécule à haute symétrie qui présente une occupation partielle d'orbitales dégénérées se déforme de façon à lever la dégénérescence entre les orbitales. Cette simplicité s'estompe un peu lorsque l'on s'intéresse aux déclinaisons variées de l'effet Jahn-Teller : il peut être du premier ou du deuxième ordre, voire être pseudo, sans compter son caractère statique ou dynamique. De plus, les déformations associées à ces divers effets Jahn-Teller sont souvent présentées sans justification ; il est alors demandé au lecteur de simplement constater qu'à l'issue de la déformation, une levée de dégénérescence a bien eu lieu.

C'est dans le but de clarifier ces différentes notions que cette contribution a été rédigée. Nous avons choisi de nous limiter aux cas les plus fréquemment rencontrés par les chimistes s'intéressant à la géométrie des molécules ; les applications plus directement liées à la spectroscopie ne seront pas abordées ici et nous ne traiterons que des dégénérescences d'origine spatiale (la dégénérescence de spin – les fameux doublets de Kramer – ne sera pas considérée). L'essentiel des raisonnements présentés par la

suite nécessite une connaissance des notions de base de la théorie des groupes (représentation irréductible, réduction d'une représentation).

### Un peu de théorie

L'hamiltonien d'une molécule peut s'écrire, dans l'approximation de Born-Oppenheimer, sous la forme suivante :

$$H = T + V(Q)$$

Ici, T représente l'opérateur d'énergie cinétique et V l'opérateur associé au potentiel créé par les interactions électrostatiques entre les particules chargées. Parmi ces interactions, seules l'attraction électron/noyau et la répulsion nucléaire dépendent des coordonnées des noyaux. Nous appellerons globalement Q l'ensemble des coordonnées X, Y, Z de chaque noyau. Une déformation  $\delta Q$  autour d'une position initiale  $Q_0$  de la géométrie conduit à une variation du potentiel qui peut être exprimée sous la forme d'un développement de Taylor (avec  $\delta Q = Q - Q_0$ ) :

$$V(Q) = V(Q_0) + (\partial V / \partial Q)_{Q_0} \delta Q + \frac{1}{2} (\partial^2 V / \partial Q^2)_{Q_0} \delta Q^2 + \dots$$

On se limite ici aux termes du deuxième ordre, c'est-à-dire que l'on suppose la variation de géométrie  $\delta Q$  suffisamment

petite pour que les termes d'ordres supérieurs soient négligeables.

### Les points stationnaires

Une famille de géométries particulièrement importantes en chimie est l'ensemble des points pour lesquels la dérivée première  $(\partial V/\partial Q)_{Q_0}$  est nulle : on les appelle des points stationnaires. Dans ce cas, le potentiel est une fonction parabolique des coordonnées :

$$V(Q) = V(Q_0) + \frac{1}{2}(\partial^2 V/\partial Q^2)_{Q_0} \delta Q^2$$

On peut illustrer de façon très simple ce que sont les points stationnaires dans le cas où le potentiel dépend d'une seule coordonnée : deux possibilités sont observées selon le signe de la dérivée seconde (figure 1). Lorsque la parabole est tournée vers le haut, on a un véritable minimum sur la surface de potentiel (figure 1a). À l'inverse, lorsqu'elle est tournée vers le bas, on a un état de transition (figure 1b). La dérivée seconde  $(\partial^2 V/\partial Q^2)_{Q_0}$  est positive pour un minimum et négative pour un état de transition. Le principe d'identification de ces deux sortes de points stationnaires reste le même dans les cas plus réalistes où le potentiel dépend d'un grand nombre de coordonnées (Q). Il est toujours intéressant de connaître la nature d'un point stationnaire pour savoir, par exemple, si la géométrie est stable ou non, et éventuellement quelle déformation permet d'obtenir un minimum. Nous verrons par la suite que les règles régissant les déformations de Jahn-Teller permettent de répondre à cette question dans certains cas.

### Et en dehors des points stationnaires ?

Dans le cas plus général où la dérivée première  $(\partial V/\partial Q)_{Q_0}$  de l'énergie n'est pas nulle, il peut être particulièrement intéressant de prévoir quelle déformation  $\delta Q$  conduit à une stabilisation de la molécule. Cette prédiction est très difficile à faire pour une molécule quelconque. À l'inverse, lorsque le jeu de coordonnées  $Q_0$  correspond à une géométrie de haute symétrie, l'analyse de l'effet Jahn-Teller peut permettre de prévoir comment la molécule se déforme. Si l'on utilise le développement en série de Taylor (limité au deuxième ordre) du potentiel dans l'expression de l'hamiltonien, on obtient :

$$H = T + V(Q_0) + (\partial V/\partial Q)_{Q_0} \delta Q + \frac{1}{2}(\partial^2 V/\partial Q^2)_{Q_0} \delta Q^2$$

Si l'on appelle  $H_0$  l'hamiltonien correspondant à la géométrie  $Q_0$  et  $W$  le reste de l'expression, on a :

$$H = H_0 + W$$

avec

$$H_0 = T + V(Q_0)$$

et

$$W = (\partial V/\partial Q)_{Q_0} \delta Q + \frac{1}{2}(\partial^2 V/\partial Q^2)_{Q_0} \delta Q^2$$

Il est alors possible de traiter l'opérateur  $W$  comme une perturbation de l'hamiltonien de départ,  $H_0$ . Les formules permettant de calculer l'énergie perturbée sont tout à fait classiques dans le formalisme de Rayleigh-Schrödinger. Nous nous limiterons aux expressions de perturbation de l'énergie aux premier et deuxième ordres :

$$\Delta E^{(1)} = \langle \Psi_0 | W | \Psi_0 \rangle$$

$$\Delta E^{(2)} = \sum_{i \neq 0} \langle \Psi_0 | W | \Psi_i \rangle^2 / (E_0 - E_i)$$

où les fonctions  $\Psi_i$  sont les fonctions propres de  $H_0$  d'énergie  $E_i$ ,  $\Psi_0$  correspondant à l'état fondamental.

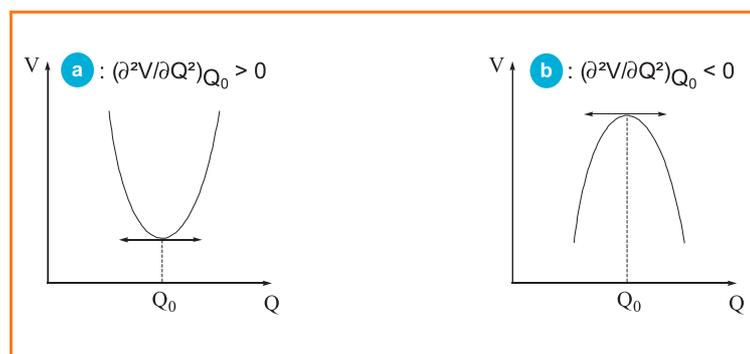


Figure 1 - Représentation d'un minimum (a) et d'un état de transition (b) dans le cas monodimensionnel.

En appliquant ces deux expressions au cas de la perturbation  $W$  définie précédemment, on obtient :

$$\Delta E^{(1)} = \langle \Psi_0 | (\partial V/\partial Q)_{Q_0} | \Psi_0 \rangle \delta Q + \frac{1}{2} \langle \Psi_0 | (\partial^2 V/\partial Q^2)_{Q_0} | \Psi_0 \rangle \delta Q^2$$

$$\Delta E^{(2)} = \delta Q^2 \sum_{i \neq 0} \langle \Psi_0 | (\partial V/\partial Q)_{Q_0} | \Psi_i \rangle^2 / (E_0 - E_i)$$

Comme précédemment, on a supposé la déformation  $\delta Q$  suffisamment petite pour pouvoir négliger les termes d'ordre supérieur à deux. Dans ces deux expressions, il apparaît un terme dépendant du carré de la déformation  $\delta Q^2$  ; en regroupant les termes du premier et du deuxième ordre, on a :

$$\Delta E = \Delta E^{(1)} + \Delta E^{(2)} = \delta Q \langle \Psi_0 | (\partial V/\partial Q)_{Q_0} | \Psi_0 \rangle + \delta Q^2 [\frac{1}{2} \langle \Psi_0 | (\partial^2 V/\partial Q^2)_{Q_0} | \Psi_0 \rangle + \sum_{i \neq 0} \langle \Psi_0 | (\partial V/\partial Q)_{Q_0} | \Psi_i \rangle^2 / (E_0 - E_i)]$$

On arrive ainsi à l'expression de la variation d'énergie en fonction de la déformation  $\delta Q$ . C'est cette expression que nous utiliserons dans la suite de cette mise au point.

### L'effet Jahn-Teller du premier ordre

Si l'on se limite au terme du premier ordre en  $\delta Q$ , la stabilisation de la molécule est simplement donnée par la relation :

$$\Delta E = \langle \Psi_0 | (\partial V/\partial Q)_{Q_0} | \Psi_0 \rangle \delta Q$$

Il y a donc stabilisation de la molécule par la déformation  $\delta Q$  si  $\Delta E$  est non nul, c'est-à-dire si  $\langle \Psi_0 | (\partial V/\partial Q)_{Q_0} | \Psi_0 \rangle$  est non nul. Ce terme  $\langle \Psi_0 | (\partial V/\partial Q)_{Q_0} | \Psi_0 \rangle$  est en général difficile à calculer. En revanche, il est assez simple de prévoir dans quels cas il est forcément nul à l'aide de la théorie des groupes. Rappelons qu'une fonction d'onde doit être une base d'une des représentations irréductibles (RI) du groupe de symétrie auquel appartient la molécule. De même, les vibrations moléculaires (sur la base desquelles n'importe quelle déformation peut être développée) doivent être des bases des RI du groupe de symétrie moléculaire. Enfin, il est également possible d'attribuer une (ou plusieurs) représentation(s) irréductible(s) à chaque opérateur. Par la suite, on appellera  $\Gamma(X)$  la RI associée à la grandeur (fonction d'onde, vibration ou opérateur)  $X$ . Une application particulièrement importante de la théorie des groupes à la chimie quantique concerne les intégrales du type  $\langle \Psi_i | Op | \Psi_j \rangle$ . Dans cette expression,  $\Psi_i$  et  $\Psi_j$  représentent deux fonctions d'onde et  $Op$  un opérateur. L'intégrale sera nulle lorsque le produit direct des représentations irréductibles associées aux différentes grandeurs impliquées dans l'intégrale ne contient pas la RI entièrement symétrique (dont tous les caractères sont égaux

## Encadré 1

## Le produit direct

En théorie des groupes, une représentation est constituée d'un jeu de nombres entiers (les caractères), chacun étant associé à une opération de symétrie du groupe. Le produit direct de deux représentations est obtenu en faisant le produit des deux caractères pour chaque opération de symétrie. Dans le cas du groupe  $C_{2v}$  par exemple, le produit direct des deux RI  $A_2 \otimes B_1$  est la représentation  $(+1, -1, -1, +1)$ , qui n'est autre que la représentation irréductible  $B_2$ . La RI  $A_1$  est ici l'élément neutre du produit direct puisque tous ses caractères sont égaux à  $+1$ . D'une façon générale, la représentation  $\Gamma^0$  dont tous les caractères sont égaux à  $+1$  est l'élément neutre du produit direct.

$C_{2v}$	E	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
$A_1$	1	1	1	1
$A_2$	1	1	-1	-1
$B_1$	1	-1	1	-1
$B_2$	1	-1	-1	1
$A_2 \otimes B_1$	$1 \times 1$	$1 \times -1$	$-1 \times 1$	$-1 \times -1$

à 1) que nous appellerons  $\Gamma^0$  par la suite (voir encadré 1). La condition précédente s'écrit :

$$\text{si } \Gamma^0 \notin \Gamma(\Psi_j) \otimes \Gamma(\text{Op}) \otimes \Gamma(\Psi_j),$$

$$\text{alors } \langle \Psi_j | \text{Op} | \Psi_j \rangle = 0$$

On dira alors que l'intégrale est nulle par symétrie. Pour que l'intégrale  $\langle \Psi_0 | (\partial V / \partial Q) | \Psi_0 \rangle$  ne soit pas nulle par symétrie, il faut donc que :

$$\Gamma^0 \in \Gamma(\Psi_0) \otimes \Gamma(\partial V / \partial Q) \otimes \Gamma(\Psi_0)$$

La RI du rapport  $\partial V / \partial Q$  est égale au produit des représentations associées à ces deux quantités :

$$\Gamma(\partial V / \partial Q) = \Gamma(V) \otimes \Gamma(Q)$$

Or, si une molécule possède un élément de symétrie, le potentiel  $V$  est nécessairement symétrique par rapport à cet élément. Cette propriété se traduit en théorie des groupes par le fait que la représentation  $\Gamma(V)$  associée au potentiel est  $\Gamma^0$ . En rassemblant ces résultats, on obtient :

$$\begin{aligned} & \Gamma(\Psi_0) \otimes \Gamma(\partial V / \partial Q) \otimes \Gamma(\Psi_0) \\ &= \Gamma(\Psi_0) \otimes \Gamma(V) \otimes \Gamma(Q) \otimes \Gamma(\Psi_0) \\ &= \Gamma(\Psi_0) \otimes \Gamma^0 \otimes \Gamma(Q) \otimes \Gamma(\Psi_0) \\ &= \Gamma(\Psi_0) \otimes \Gamma(Q) \otimes \Gamma(\Psi_0) \end{aligned}$$

Pour que l'intégrale  $\langle \Psi_0 | (\partial V / \partial Q)_{Q_0} | \Psi_0 \rangle$  ne soit pas nulle (et donc pour qu'une stabilisation de la molécule par une déformation  $\delta Q$  puisse avoir lieu), il faut donc que le produit  $\Gamma(\Psi_0) \otimes \Gamma(Q) \otimes \Gamma(\Psi_0)$  contienne la représentation  $\Gamma^0$ . Deux cas peuvent alors se présenter et seront successivement étudiés.

### La représentation irréductible associée à $\Psi_0$ est de dimension 1

Dans ce cas, les caractères associés aux différentes opérations de symétrie sont tous égaux à 1 ou  $-1$ <sup>(1)</sup>. Le produit de  $\Gamma(\Psi_0)$  par elle-même conduit ainsi à une représentation dont tous les caractères sont égaux à 1. Il s'agit bien

évidemment de la représentation irréductible entièrement symétrique  $\Gamma^0$ . La relation précédente devient alors :

$$\Gamma(\Psi_0) \otimes \Gamma(Q) \otimes \Gamma(\Psi_0) = \Gamma(Q)$$

La condition pour que l'intégrale ne soit pas nulle par symétrie est ainsi :

$$\Gamma(Q) = \Gamma^0$$

La seule façon de stabiliser la molécule dans ce cas est donc d'effectuer une déformation qui soit une base de la RI  $\Gamma^0$ . Cela signifie que la déformation qui est susceptible d'être stabilisante est symétrique par rapport à toutes les opérations de symétrie de la molécule ; en conséquence, le groupe de symétrie global de la molécule ne change pas au cours de cette déformation. Ce processus revient à *optimiser la géométrie* de la molécule dans un groupe de symétrie donné, calcul standard qui peut être effectué à l'aide de la plupart des logiciels contemporains de chimie quantique. Par exemple, dans le cas de la molécule d'eau dont le groupe de symétrie est  $C_{2v}$ , les déformations de symétrie  $A_1$  (qui est la RI  $\Gamma^0$  dans le groupe  $C_{2v}$ ) correspondent à l'élongation (ou au raccourcissement) en phase des deux liaisons OH et à la variation de l'angle H-O-H (figure 2 et encadré 2). Effectuer ces déformations permet ainsi de trouver le jeu de paramètres (OH, HOH) optimaux pour cette molécule.

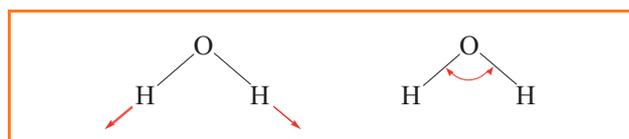


Figure 2 - Vibrations de symétrie  $A_1$  de la molécule d'eau.

Cette optimisation des paramètres ne change pas le groupe de symétrie de la molécule (bien sûr dans la limite où cette molécule ne devient pas linéaire) : les déformations associées ne font pas partie de ce qui est appelé l'effet Jahn-Teller.

### La représentation irréductible associée à $\Psi_0$ est de dimension supérieure à 1

Dans ce cas, l'état fondamental décrit par la fonction d'onde  $\Psi_0$  est dégénéré, ce qui signifie qu'il existe au moins une autre fonction d'onde que  $\Psi_0$  possédant la même énergie. Il est alors possible de démontrer que, quel que soit le groupe de symétrie envisagé (à l'exception des groupes associés aux molécules linéaires  $D_{\infty h}$  et  $C_{\infty v}$ ), il existe toujours une vibration  $Q_{JT}$  telle que :

$$\Gamma^0 \in \Gamma(\Psi_0) \otimes \Gamma(Q_{JT}) \otimes \Gamma(\Psi_0)$$

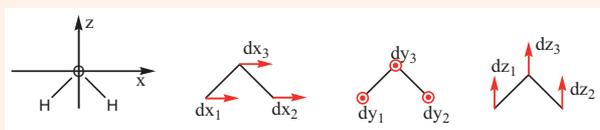
C'est précisément ce résultat qu'ont démontré Hermann Arthur Jahn et Edward Teller en 1937 [1] en analysant de façon exhaustive tous les groupes ponctuels de symétrie, leurs dégénérescences et les symétries des vibrations. La conséquence immédiate est que, *lorsqu'une molécule non linéaire présente un état fondamental dégénéré, il existe toujours une déformation qui abaissera l'énergie de la molécule*<sup>(2)</sup>. C'est l'**effet Jahn-Teller du premier ordre** (JT1).

Trois conséquences découlent de ce théorème : tout d'abord, la déformation due à cet effet JT1 doit lever la dégénérescence de l'état<sup>(3)</sup>. Si ce n'était pas le cas, la molécule serait à nouveau déformable par un autre effet JT1. Une autre conséquence est que les géométries des

## Encadré 2

## Représentations des vibrations moléculaires

Chaque noyau est repéré par trois coordonnées cartésiennes X, Y et Z, donnant ainsi un total de 3 N degrés de liberté, où N est le nombre total de noyaux. Parmi les 3 N mouvements de l'ensemble des noyaux, il existe six mouvements collectifs qui ne changent pas la géométrie et ne modifient donc pas le potentiel : trois translations d'ensemble et trois rotations (ou deux pour les molécules linéaires que l'on ne considère pas ici). Il reste ainsi (3 N – 6) mouvements internes, appelés vibrations, qui déforment la géométrie et donc modifient le potentiel. Pour trouver la représentation de ces vibrations ( $\Gamma_{\text{vib}}$ ), il faut tout d'abord établir la représentation associée aux 3 N mouvements,  $\Gamma_{\text{xyz}}$ . Une seconde étape consiste à en retrancher les représentations des trois mouvements de translation ( $T_x$ ,  $T_y$  et  $T_z$ ) et celles des trois mouvements de rotation ( $R_x$ ,  $R_y$  et  $R_z$ ) qui sont indiquées dans les tables des caractères du groupe de symétrie considéré. L'exemple de la molécule d'eau est donné ci-dessous.



$C_{2v}$	E	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	
$\Gamma_{\text{xyz}}$	9	-1	3	1	
$A_1$	1	1	1	1	$T_z$
$A_2$	1	1	-1	-1	$R_z$
$B_1$	1	-1	1	-1	$R_y; T_x$
$B_2$	1	-1	-1	1	$R_x; T_y$

L'ensemble des mouvements des trois atomes ( $\Gamma_{\text{xyz}}$ ) se réduit selon :

$$\Gamma_{\text{xyz}} = 3 A_1 \oplus A_2 \oplus 3 B_1 \oplus 2 B_2$$

Trois RI ( $A_1$ ,  $B_1$  et  $B_2$ ) correspondent aux translations et trois autres ( $A_2$ ,  $B_1$  et  $B_2$ ) aux rotations comme indiqué dans la table de caractères. La représentation des mouvements de vibration est donc égale à :

$$\Gamma_{\text{vib}} = \Gamma_{\text{xyz}} \ominus \Gamma_{\text{translation}} \ominus \Gamma_{\text{rotation}} = 2 A_1 \oplus B_1$$

On obtient ainsi trois mouvements de vibration, deux de symétrie  $A_1$  et un de symétrie  $B_1$ .

molécules conduisant à un état électronique spatialement dégénéré ne peuvent vraisemblablement pas être des points critiques puisque la dérivée première du potentiel n'est pas nulle. La dernière conséquence (moins importante) concerne le signe de la déformation  $\delta Q$ . L'intégrale  $\langle \Psi_0 | \partial V / \partial Q_{JT} | \Psi_0 \rangle$  étant différente de zéro, elle est positive ou négative. Supposons-la positive : la déformation  $\delta Q$  devra alors être négative pour que la variation d'énergie corresponde à une stabilisation ; la déformation dans l'autre sens (correspondant à  $-\delta Q$ ) déstabilisera l'état  $\Psi_0$ .

## Un exemple simple : le cation du cyclobutadiène

Considérons le cation  $C_4H_4^+$  dans une géométrie carrée ; le groupe de symétrie associé à ce système est alors  $D_{4h}$ . Un simple calcul Hückel permet de déterminer les quatre orbitales moléculaires (OM) qui constituent le système  $\pi$  de ce cation : on trouve une OM liante de symétrie  $A_{2u}$ , un jeu de deux OM dégénérées de symétrie  $E_g$ , et enfin une OM antiliante de symétrie  $B_{1u}$  (figure 3).

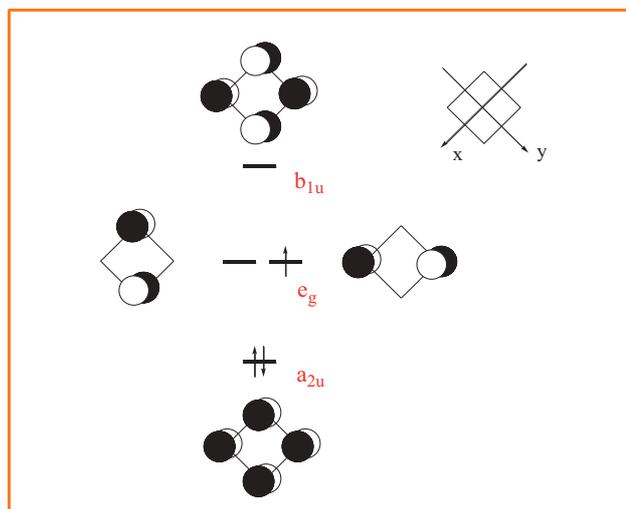


Figure 3 - Configuration électronique fondamentale de  $C_4H_4^+$  limitée au système  $\pi$  du cation.

Dans l'état fondamental, deux électrons occupent l'orbitale liante de symétrie  $A_{2u}$  et un électron doit venir se placer dans l'une des deux orbitales  $E_g$ . La fonction d'onde décrivant la configuration fondamentale est de symétrie  $E_g$  et elle est dégénérée car l'électron peut venir occuper l'une ou l'autre des deux orbitales  $E_g$ , les deux situations conduisant à la même énergie. Le produit  $\Gamma(\Psi_0) \otimes \Gamma(\Psi_0)$  s'établit simplement à l'aide de la table de caractère du groupe  $D_{4h}$  :

$$\Gamma(\Psi_0) \otimes \Gamma(\Psi_0) = E_g \otimes E_g = A_{1g} \oplus A_{2g} \oplus B_{1g} \oplus B_{2g}$$

L'étude des symétries des vibrations de ce cation est une application classique de la théorie des groupes (voir encadré 2). Puisque le système  $\pi$  se développe exclusivement sur les atomes de carbone, on peut se limiter aux seules déformations du squelette  $C_4$  ; la représentation ( $\Gamma_{\text{vib}}(C_4)$ ) qui leur est associée se réduit selon :

$$\Gamma_{\text{vib}}(C_4) = A_{1g} \oplus B_{1g} \oplus B_{2g} \oplus B_{1u} \oplus E_u$$

Le produit direct  $\Gamma(\Psi_0) \otimes \Gamma_{\text{vib}}(C_4) \otimes \Gamma(\Psi_0)$  contient la représentation  $\Gamma^0$  lorsque la même représentation irréductible apparaît à la fois dans  $\Gamma_{\text{vib}}(C_4)$  et dans le produit  $\Gamma(\Psi_0) \otimes \Gamma(\Psi_0)$ . Si l'on excepte la vibration  $A_{1g}$  qui ne conduit pas à un changement de groupe ponctuel de symétrie (voir plus haut), cette condition est remplie pour deux modes de vibration : ceux de symétrie  $B_{1g}$  et  $B_{2g}$  qui sont donc actifs dans une déformation Jahn-Teller du premier ordre (figure 4).

La déformation  $B_{2g}$  déforme le carré vers un losange et celle de symétrie  $B_{1g}$  vers un rectangle. Si l'on s'intéresse plus précisément à la première déformation, l'évolution des OM  $\pi$  dégénérées est simple à analyser : dans l'OM (arbitrairement) occupée de la figure 3, la déformation envisagée éloigne deux orbitales atomiques en combinaison antiliante, ce qui diminue leur recouvrement et conduit ainsi à une stabilisation de l'OM (figure 5). L'électron occupant cette orbitale sera donc stabilisé lors de ce changement de géométrie. Dans la figure 5, est également représentée la déstabilisation de l'orbitale lors la déformation opposée ( $-\delta Q_{JT}$ ) qui est due à l'accroissement de l'interaction antiliante.

Si l'on envisage à présent l'autre orbitale du groupe  $E_g$  (arbitrairement choisie vacante dans la géométrie carrée, voir la figure 3), on retrouve des résultats inversés par rapport à la première orbitale : celle-ci est déstabilisée lors de la déformation  $\delta Q_{JT}$  (figure 6). On retrouve bien ici que la

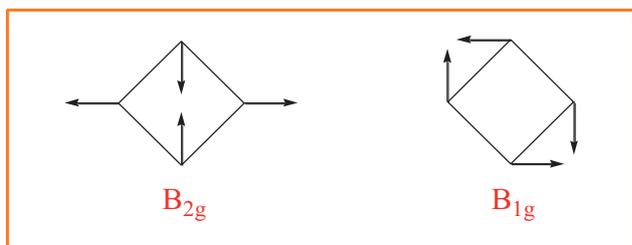


Figure 4 - Représentation des modes de vibration  $B_{2g}$  et  $B_{1g}$  relatifs aux déformations des liaisons carbone-carbone dans le cation  $C_4H_4^+$ .

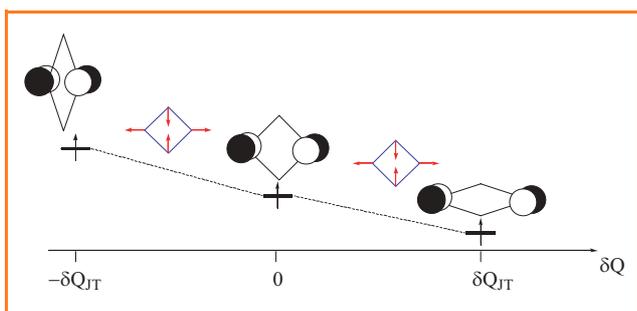


Figure 5 - Évolution de l'orbitale moléculaire occupée au cours de la déformation de symétrie  $B_{2g}$ .

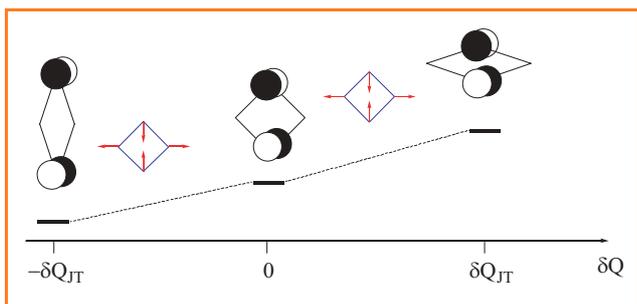


Figure 6 - Évolution de l'orbitale moléculaire vacante au cours de la déformation de symétrie  $B_{2g}$ .

déformation JT ( $B_{2g}$ ) lève la dégénérescence des deux orbitales et donc de l'état fondamental du cation. Un point intéressant est de remarquer que la déformation associée à  $-\delta Q_{JT}$  stabilise cette deuxième OM. On a ainsi un comportement symétrique des deux OM par rapport à la déformation  $B_{2g}$ .

L'effet JT1 est généralement dénommé en indiquant la dégénérescence de l'état fondamental suivi de la symétrie de la vibration qui lève cette dégénérescence. Dans le cas que nous venons d'analyser, il s'agit ainsi d'un effet JT1  $E_g \otimes B_{2g}$ .

Une analyse parfaitement similaire montrerait la stabilisation apportée dans le cas de l'effet JT1  $E_g \otimes B_{1g}$  qui déforme le carré en rectangle.

### Un exemple très classique : les complexes octaédriques

Les complexes octaédriques des métaux de transition sont des exemples très fréquemment utilisés pour présenter l'effet Jahn-Teller du premier ordre. Dans ces complexes, le métal central (que nous supposons appartenir à la première série de transition) utilise ses orbitales 3d, 4s et 4p pour former

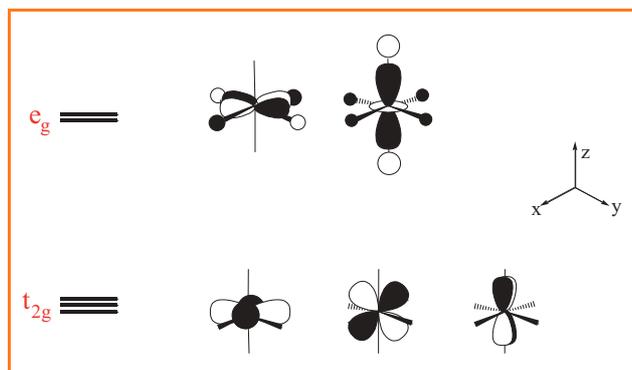


Figure 7 - Bloc d'un complexe octaédrique.

des liaisons avec les six ligands. Lors de l'établissement des OM [2], il apparaît cinq orbitales qui sont des orbitales 3d pures sur le métal ou des orbitales moléculaires dont le coefficient affecté aux orbitales 3d est largement supérieur aux autres. On parle alors du « bloc d du complexe » (figure 7). Dans le cas de l'octaèdre, le bloc d est constitué de trois orbitales non liantes ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$ ) de symétrie  $T_{2g}$  et de deux antiliantes ( $d_{z^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$ ) de symétrie  $E_g$ .

Considérons les complexes où un ou trois électrons occupent les orbitales  $E_g$  ; ceci se produit dans le cas des complexes  $d^4$  (par exemple dans  $Cr(H_2O)_6^{2+}$  à haut spin),  $d^7$  (comme dans  $NiF_6^{3-}$  à bas spin) et  $d^9$  (complexes du  $Cu(II)$ ). Dans les deux premiers cas, la configuration fondamentale est de symétrie  $E_g$ . Dans le cas des complexes  $d^9$ , l'équivalence trou-particule montre que l'état fondamental est également de symétrie  $E_g$ . Dans ces trois cas, il y a dégénérescence de l'état fondamental et il doit donc se produire une distorsion Jahn-Teller du premier ordre. Si l'on calcule le produit de la représentation  $\Gamma(\Psi_0)$  avec elle-même, on trouve :

$$\Gamma(\Psi_0) \otimes \Gamma(\Psi_0) = E_g \otimes E_g = A_{1g} \oplus A_{2g} \oplus E_g$$

L'analyse des vibrations de cette molécule montre que la représentation de celles-ci,  $\Gamma_{vib}$ , se réduit selon :

$$\Gamma_{vib} = A_{1g} \oplus E_g \oplus 2 T_{1u} \oplus T_{2g} \oplus T_{2u}$$

Il existe une symétrie commune ( $E_g$ ) à ces deux développements en plus de  $A_{1g}$ . C'est donc selon la vibration de cette symétrie (qui met en jeu les élongations des liaisons M-L) que s'effectuera la distorsion JT1. Les deux composantes de cette déformation sont représentées dans la figure 8. La première est principalement un allongement des deux liaisons le long de l'axe Oz (MLz), accompagné d'un raccourcissement (de moindre ampleur) des quatre liaisons dans le plan xy. Dans la seconde, les liaisons MLz selon z ne sont pas affectées ; les liaisons selon x (MLx) se raccourcissent et celles selon y (MLy) s'allongent de la même quantité.

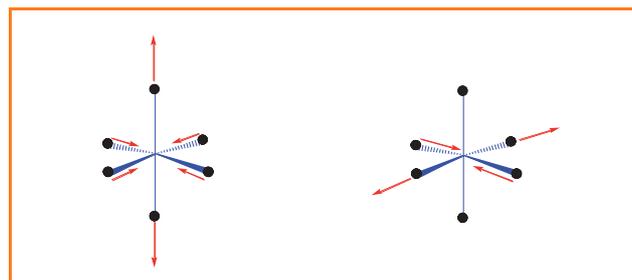


Figure 8 - Déformations de symétrie  $E_g$  dans l'octaèdre.

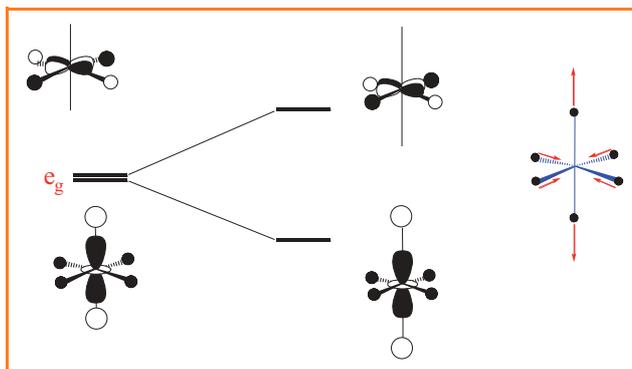


Figure 9 - Levée de dégénérescence des orbitales  $E_g$  du bloc d de l'octaèdre.

L'évolution de l'énergie des orbitales  $E_g$  lors de la première déformation est présentée *figure 9*. L'élongation des liaisons selon  $z$  diminue l'interaction antiliante entre l'orbitale  $d_{z^2}$  et les ligands placés sur cet axe ; il y a une stabilisation de cette orbitale, en partie réduite par le raccourcissement des liaisons  $ML_x$  et  $ML_y$  qui augmente l'interaction antiliante avec les ligands placés dans le plan  $xy$ . L'autre OM du groupe  $E_g$  est en interaction antiliante avec les orbitales des ligands du plan  $xy$  ; le raccourcissement des liaisons  $ML_x$  et  $ML_y$  augmente l'interaction antiliante, ce qui déstabilise cette orbitale. On trouve donc bien que cette déformation lève la dégénérescence entre les deux orbitales du groupe  $E_g$ .

Dans ce cas, l'autre vibration active lève également la dégénérescence des orbitales  $E_g$ . Cependant, les deux orbitales ( $d_{z^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$ ) deviennent toutes deux de symétrie  $A_g$  dans la géométrie déformée ( $D_{2h}$ ) et, par conséquent, interagissent l'une avec l'autre ; l'analyse de l'évolution de ces deux orbitales devient nettement moins simple que dans le cas exposé ici.

D'une façon générale, on remarquera que lorsque le système initial possède un centre d'inversion (comme ici), ce sera également le cas dans le système déformé. En effet, que  $\Psi_0$  soit symétrique («  $g$  ») ou antisymétrique («  $u$  ») par rapport au centre d'inversion, le produit direct  $\Gamma(\Psi_0) \otimes \Gamma(\Psi_0)$  sera «  $g$  » et donc la vibration JT devra être «  $g$  » aussi. Le centre d'inversion sera ainsi préservé lors de la déformation JT.

## L'effet Jahn-Teller du deuxième ordre

Si l'on considère une molécule dans une géométrie telle que l'état fondamental n'est pas dégénéré et que ses paramètres structuraux sont optimisés, le terme du premier ordre  $\langle \Psi_0 | \partial V / \partial Q | \Psi_0 \rangle$  est nul. La variation d'énergie dépend alors du carré de la déformation  $\delta Q$  :

$$\Delta E = \delta Q^2 \left[ \frac{1}{2} \langle \Psi_0 | \partial^2 V / \partial Q^2 | \Psi_0 \rangle + \sum_{i \neq 0} \langle \Psi_0 | \partial V / \partial Q | \Psi_i \rangle^2 / (E_0 - E_i) \right]$$

Le premier terme est, comme nous l'avons vu plus haut, positif ou négatif ; si l'on ne connaît pas la nature de la géométrie considérée (minimum ou non), il est difficile, voire impossible de prédire qualitativement le signe de cette expression. Les règles de symétrie montrent d'ailleurs que cette intégrale ne peut pas être nulle par symétrie : quelle que soit  $\Psi_0$ ,  $\Gamma(\Psi_0) \otimes \Gamma(\Psi_0)$  contient forcément  $\Gamma^0$  ainsi que  $\Gamma(\partial^2 V / \partial Q^2)$  qui est égale au produit  $\Gamma(Q) \otimes \Gamma(Q)$ . En revanche, si  $E_0$  correspond à l'état fondamental, le deuxième terme est toujours négatif et conduit à une stabilisation. C'est donc à ce second terme que nous nous intéresserons par la suite. Si la variation d'énergie  $\Delta E$ , somme de ces deux contributions

est négative, la molécule se déformera : c'est l'effet **Jahn-Teller du deuxième ordre** (JT2).

À nouveau, il est possible de prévoir à l'aide de la théorie des groupes dans quels cas le numérateur du terme stabilisant (l'intégrale  $\langle \Psi_0 | \partial V / \partial Q | \Psi_i \rangle^2$ ) est nul. La condition est analogue à celle utilisée précédemment :

$$\langle \Psi_0 | \partial V / \partial Q | \Psi_i \rangle \neq 0 \text{ si } \Gamma^0 \in \Gamma(\Psi_0) \otimes \Gamma(\partial V / \partial Q) \otimes \Gamma(\Psi_i)$$

Et, comme  $\Gamma(V) = \Gamma^0$  :

$$\langle \Psi_0 | \partial V / \partial Q | \Psi_i \rangle \neq 0 \text{ si } \Gamma^0 \in \Gamma(\Psi_0) \otimes \Gamma(Q) \otimes \Gamma(\Psi_i)$$

Le problème est ici nettement plus compliqué que dans le cas précédent : il existe en effet une infinité d'états excités  $\Psi_i$  de toutes les symétries et il sera toujours possible d'en trouver un qui conduira à une stabilisation selon une déformation  $\delta Q$  adaptée. Cependant, le terme stabilisant est inversement proportionnel à la différence d'énergie ( $E_0 - E_i$ ) entre l'état excité considéré et l'état fondamental. Il est donc nécessaire, pour que la stabilisation soit suffisamment grande, que la différence ( $E_0 - E_i$ ) soit la plus petite possible. C'est donc, en général, le premier état excité qui sera à l'origine d'une déformation JT2. Prenons l'exemple d'une molécule où tous les niveaux sont entièrement remplis ou totalement vides (système dit à couches fermées) ; pour de tels systèmes, la symétrie de l'état fondamental est toujours  $\Gamma^0$ . L'état excité le plus bas en énergie est obtenu en promouvant un électron de l'orbitale la plus haute occupée (HO) vers la plus basse vacante (BV) [3]. La symétrie de cet état est alors celle du produit des RI associées aux orbitales HO et BV :

$$\Gamma(\Psi_i) = \Gamma(\text{HO}) \otimes \Gamma(\text{BV}).$$

La condition pour que l'intégrale précédente soit différente de zéro est donc :

$$\langle \Psi_0 | \partial V / \partial Q | \Psi_i \rangle \neq 0 \text{ si } \Gamma^0 \in \Gamma(\text{HO}) \otimes \Gamma(Q) \otimes \Gamma(\text{BV})$$

Il n'y a pas dans ce cas une analyse aussi systématique que celle qu'avaient proposée Jahn et Teller dans l'étude de la stabilisation au premier ordre. C'est donc au cas par cas qu'il faudra envisager la **possibilité** d'une stabilisation au deuxième ordre. Ce type d'analyse va être illustré sur quelques exemples simples.

### La molécule d'ammoniac peut-elle être plane ?

Si l'on impose à la molécule d'ammoniac d'être plane, le groupe de symétrie qui lui est associé est le groupe  $D_{3h}$  ; la structure électronique de cette molécule est donnée dans la *figure 10*. Trois orbitales doublement occupées de symétrie  $A'_1$  et  $E'$  décrivent les trois liaisons N-H et la dernière orbitale occupée ( $A''_2$ ) représente la paire libre portée par l'atome d'azote. Dans la géométrie plane, il s'agit de l'orbitale  $p_z$  pure de l'azote. La première orbitale vacante provient de l'interaction antiliante entre l'orbitale  $2s$  de l'azote et les orbitales  $1s$  sur chaque hydrogène ; elle est de symétrie  $A'_1$ .

Dans cet exemple, on a :

$$\Gamma(\text{HO}) \otimes \Gamma(\text{BV}) = A'_1 \otimes A''_2 = A''_2$$

L'analyse de l'ensemble des vibrations moléculaires de ce système conduit à :

$$\Gamma_{\text{vib}} = A'_1 \oplus 2 E' \oplus A''_2$$

Il existe donc une vibration moléculaire de même symétrie ( $A''_2$ ) que le produit des RI associées aux HO et BV. La molécule  $\text{NH}_3$  plane est donc susceptible de se déformer selon la vibration de symétrie  $A''_2$  qui est représentée dans la

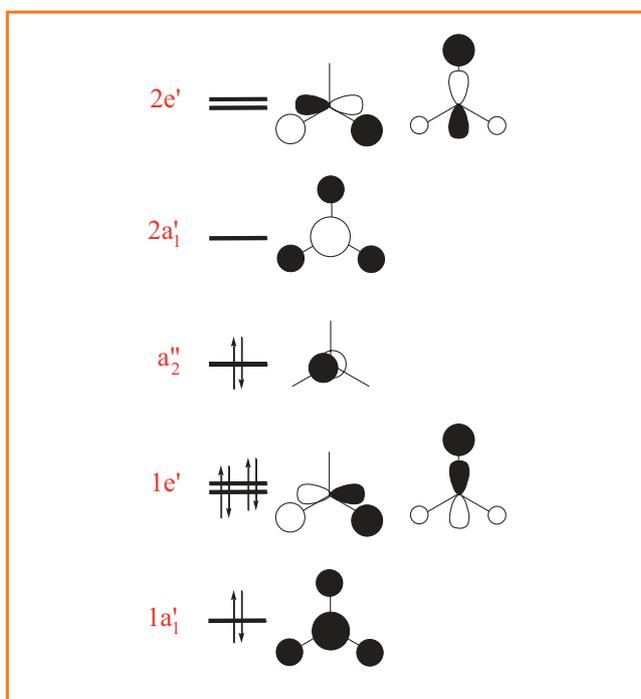


Figure 10 - Structure électronique de la molécule d'ammoniac dans la géométrie plane.

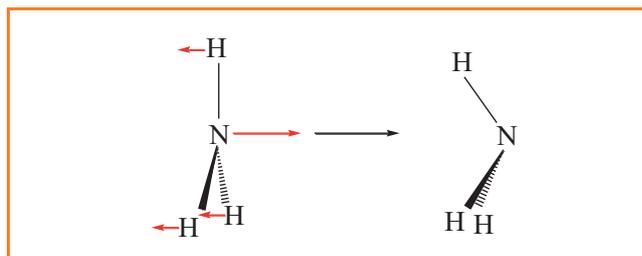


Figure 11 - Déformation de symétrie  $A''_2$  permettant de passer des géométries  $D_{3h}$  à  $C_{3v}$ .

figure 11 : elle permet de passer de la géométrie  $D_{3h}$  (état de transition) à la géométrie  $C_{3v}$  qui correspond bien à la géométrie optimale de cette molécule. Notons qu'ici la déformation conserve l'axe d'ordre trois responsable de la dégénérescence des orbitales<sup>(3)</sup>. Cependant, comme les états multiélectroniques ne sont pas dégénérés, cela ne porte pas à conséquence. Ceci illustre la différence fondamentale entre les effets JT1 et JT2.

### Et avec deux électrons de moins ?

Si l'on s'intéresse à présent aux systèmes à six électrons de valence, la HO est alors de symétrie  $E'$ , la BV de symétrie  $A''_2$  et le produit  $\Gamma(\text{HO}) \otimes \Gamma(\text{BV})$  est égal à  $E''$ . Or les symétries des vibrations ne dépendent pas du décompte électronique et celles-ci sont donc identiques à celles trouvées dans le cas de l'ammoniac dans une géométrie  $D_{3h}$  :

$$\Gamma_{\text{vib}} = A'_1 \oplus 2 E' \oplus A''_2$$

Il n'existe pas de vibration de symétrie  $E''$  de même symétrie que le produit  $\Gamma(\text{HO}) \otimes \Gamma(\text{BV})$  ; il est donc peu probable que cette molécule se déforme selon un effet JT2. Les molécules à six électrons de valence telles que  $\text{CH}_3^+$  sont effectivement planes et de symétrie  $D_{3h}$ .

### Et si le méthane était plan ?

Il est toujours possible de calculer la structure électronique d'une molécule, même dans une géométrie aberrante : c'est par exemple le cas de  $\text{CH}_4$  dans une géométrie plane (de symétrie  $D_{4h}$ ) et non tétraédrique. Les orbitales moléculaires associées à ce système s'établissent sans grande difficulté [4] dans cette géométrie et sont représentées dans la figure 12. La HO est à nouveau une orbitale  $p_z$  pure, portée par l'atome de carbone et de symétrie  $A_{2u}$  ; la BV est une combinaison antiliante des quatre orbitales  $1s$  portées par les atomes d'hydrogène et de symétrie  $B_{2g}$ . Le produit des RI associées aux orbitales frontières est :

$$\Gamma(\text{HO}) \otimes \Gamma(\text{BV}) = A_{2u} \otimes B_{2g} = B_{1u}$$

L'analyse des vibrations conduit à :

$$\Gamma_{\text{vib}} = A_{1g} \oplus B_{1g} \oplus B_{2g} \oplus A_{2u} \oplus B_{1u} \oplus 2 E_u$$

La vibration  $B_{1u}$  possède la même symétrie que le premier état excité. On s'attend donc à une déformation stabilisante selon cette vibration. Celle-ci est représentée sur la figure 13 et permet – comme il était prévisible – le passage de la géométrie plane ( $D_{4h}$ ) au tétraèdre ( $T_d$ ). Cette déformation n'est pas directe et la molécule passe par une géométrie disphénoïdale ( $D_{2d}$ ). La vibration  $B_{1u}$  du groupe  $D_{4h}$  corrèle avec une vibration  $A_1$  du groupe  $D_{2d}$  et correspond ainsi à une optimisation de géométrie dans ce groupe (voir plus haut). Cette optimisation se poursuit jusqu'à l'équivalence des angles, c'est-à-dire au tétraèdre.

### Une simplicité trompeuse : le cyclobutadiène neutre

À partir de l'étude précédente sur le cation du cyclobutadiène (CB) (voir paragraphe « Un exemple simple :

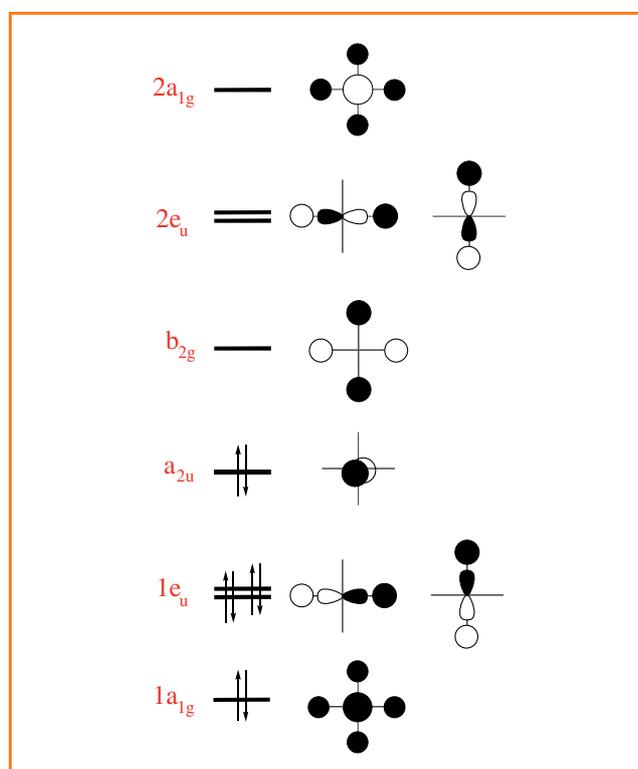


Figure 12 - Structure électronique de la molécule de méthane dans la géométrie plane.

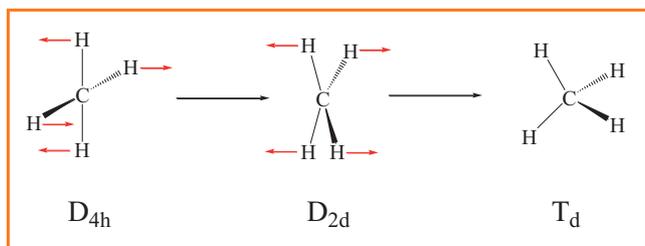


Figure 13 - Déformation de symétrie  $B_{1u}$  permettant de passer de la géométrie plan carré au disphénoïde puis au tétraèdre.

le cation du cyclobutadiène », il est tentant de généraliser le résultat au cas où deux électrons seraient placés dans une même orbitale  $E_g$ . Comme la déformation selon le mode  $B_{1g}$  ou  $B_{2g}$  stabilise une orbitale non liante du système  $\pi$ , on pourrait s'attendre à une stabilisation encore plus importante lorsque deux électrons occupent cette orbitale. On en déduirait alors que le cyclobutadiène se déforme, comme son cation, vers un losange ou un rectangle selon un effet Jahn-Teller du premier ordre.

Le résultat est en partie juste mais le raisonnement ne l'est pas.

La raison est la suivante : appelons  $\pi_1$ ,  $\pi_2$ ,  $\pi_3$  et  $\pi_4$  les quatre OM du système  $\pi$  du CB par ordre croissant d'énergie. Deux électrons viennent occuper l'orbitale  $\pi_1$  et deux électrons les orbitales dégénérées  $\pi_2$  et  $\pi_3$ . On obtient ainsi quatre états (un triplet et trois singulets) dont l'ordre énergétique est donné dans la figure 14 (voir encadré 3). Il apparaît ainsi que **l'état fondamental du cyclobutadiène carré n'est pas dégénéré** et ne peut donc pas se déformer selon un effet JT1.

En revanche, cette molécule est susceptible de se déformer au travers d'un effet JT2. Comme dans les exemples précédents, il suffit de déterminer les RI associées aux vibrations ainsi qu'aux états fondamental et excités.

Les vibrations dans le système neutre sont évidemment les mêmes que dans le cation et on obtient, en se limitant à nouveau aux seules déformations du cycle  $C_4$  :

$$\Gamma_{\text{vib}}(C_4) = A_{1g} \oplus B_{1g} \oplus B_{2g} \oplus B_{1u} \oplus E_u$$

L'état fondamental est de symétrie  $B_{1g}$  et les deux états excités singulets les plus proches, de symétrie  $A_{1g}$  et  $B_{2g}$  (figure 14)<sup>(4)</sup>. Le produit direct de la RI de l'état fondamental avec celle de l'un ou l'autre des états excités singulet est donc :

$$B_{1g} \otimes A_{1g} = B_{1g}$$

$$B_{1g} \otimes B_{2g} = A_{2g}$$

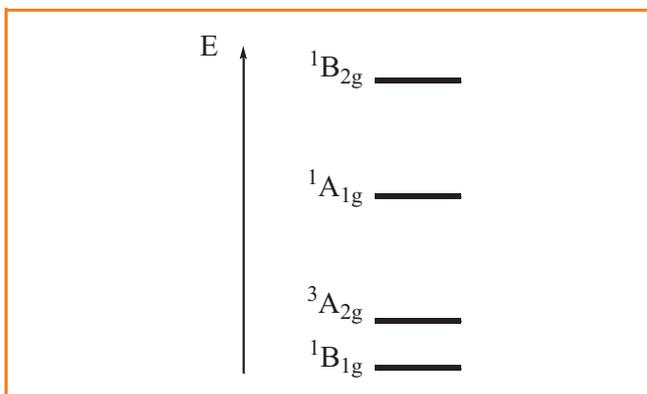


Figure 14 - Ordre énergétique des premiers états du cyclobutadiène neutre.

On trouve ainsi que seule la vibration  $B_{1g}$  est effectivement active en JT mais au travers d'un *effet du second ordre* et *non du premier ordre*, puisque l'état fondamental n'est pas dégénéré. Il faut cependant noter que cette vibration lève la dégénérescence des orbitales  $\pi_2$  et  $\pi_3$ . Il s'agit donc d'un effet JT du deuxième ordre particulier où une dégénérescence orbitalaire est levée que l'on nomme **effet pseudo Jahn-Teller**.

Il apparaît ainsi une différence importante entre le cation du CB qui se déforme selon un effet JT du premier ordre, et le CB neutre dont la déformation est due à un effet JT du deuxième ordre. Une autre différence entre le CB neutre et son cation est qu'une seule déformation ( $B_{1g}$ ) est active pour la molécule neutre alors que deux l'étaient pour le cation ( $B_{1g}$  et  $B_{2g}$ ). La raison est que, pour le CB neutre, la seconde déformation (de symétrie  $B_{2g}$ ) pourrait être active en faisant intervenir un état  ${}^1A_{2g}$  ( $B_{1g} \otimes A_{2g} = B_{2g}$ ). On ne trouve pas d'état de cette symétrie dans les premiers états excités du CB et cette molécule est donc stable par rapport à cette déformation.

Enfin, il est également possible d'analyser les possibilités de déformation dans le premier état excité singulet : celui-ci est de symétrie  $A_{1g}$  et l'état immédiatement au-dessus de symétrie  $B_{2g}$ . Le produit direct de ces deux RI est  $B_{2g}$  ( $B_{2g} \otimes A_{1g} = B_{2g}$ ) et donc la vibration  $B_{2g}$  est active pour un effet JT du deuxième ordre *mais pour le premier état excité*.

L'ensemble de ces résultats a été validé par une étude détaillée de Nakamura et coll. mettant en jeu des calculs quantiques précis : dans sa géométrie carrée, l'état fondamental du CB se déforme exclusivement vers un rectangle (déformation  $B_{1g}$ ) alors que le premier état excité se déforme seulement selon un losange (déformation  $B_{2g}$ ) [5].

## Statique ou dynamique ?

Dans les différents cas envisagés jusqu'à présent, l'effet Jahn-Teller (du premier ou du deuxième ordre) impose à une molécule de se déformer afin de passer d'une haute symétrie à une symétrie plus basse. Le profil énergétique associé à cette déformation présente une structure avec un double puits énergétique comme schématiquement représenté sur la figure 15. Peut-on observer expérimentalement les deux minima dans tous les cas ?

Pour répondre à cette question, il est nécessaire de tenir compte des vibrations moléculaires qui, rappelons-le, sont

### Encadré 3

#### L'état fondamental du cyclobutadiène

Déterminer l'état fondamental du cyclobutadiène (CB) est loin d'être un exercice simple : si l'on se limite aux deux orbitales  $\pi_2$ ,  $\pi_3$  de symétrie  $E_g$ , celles-ci doivent accueillir deux électrons. On génère ainsi six micro-états :  $(\pi_2)^{1\alpha}(\pi_3)^{1\alpha}$ ,  $(\pi_2)^{1\beta}(\pi_3)^{1\beta}$ ,  $(\pi_2)^{1\alpha}(\pi_3)^{1\beta}$ ,  $(\pi_2)^{1\beta}(\pi_3)^{1\alpha}$ ,  $(\pi_2)^2$  et  $(\pi_3)^2$  dont l'interaction conduit à quatre états multielectroniques  ${}^1A_{1g}$ ,  ${}^1B_{1g}$ ,  ${}^1B_{2g}$  et  ${}^3A_{2g}$ , dont le dernier est dégénéré trois fois par le spin. D'après la règle de Hund, l'état triplet  ${}^3A_{2g}$  devrait être le plus stable. Cependant, la prise en compte précise de l'interaction biélectronique (corrélacion électronique) montre que l'état  ${}^1B_{1g}$  possède une énergie inférieure à celle du triplet.

Il s'agit ici d'une des rares exceptions à la règle de Hund. Cette situation est différente de celle rencontrée dans le cation où les deux configurations obtenues en plaçant l'électron célibataire dans l'une ou l'autre des deux orbitales  $E_g$ , sont orthogonales et n'interagissent donc pas.

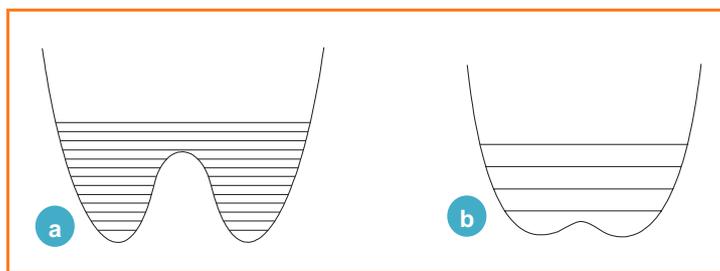


Figure 15 - Niveaux vibrationnels dans un double puits de potentiel. (a) La profondeur des puits est suffisante pour accueillir des vibrations moléculaires. (b) Les niveaux sont délocalisés et passent au-dessus de la barrière.

toujours actives, même au zéro absolu. Ces vibrations sont quantifiées et, dans l'approximation harmonique, les niveaux accessibles sont équidistants les uns des autres.

Dans le cas de molécules présentant une déformation induite par un effet Jahn-Teller, deux cas extrêmes peuvent être distingués. Dans le premier, le double puits est suffisamment profond pour accueillir plusieurs niveaux vibrationnels (figure 15a). Il est alors possible d'observer la molécule dans les deux géométries distordues, la structure à haute symétrie étant l'état de transition permettant de passer de l'une à l'autre. Un exemple est la molécule d'ammoniac où les deux géométries stables sont pyramidales et l'état de transition est de symétrie  $D_{3h}$ . On parle alors d'**effet Jahn-Teller statique**. L'autre cas est celui où le double puits de potentiel est trop peu profond pour accueillir un niveau de vibration (figure 15b). Dans ce cas, l'état vibrationnel le plus bas « couvre » les deux puits et la vibration associée n'est pas centrée autour de l'un ou l'autre puits. On observe ainsi une géométrie moyenne entre les deux géométries distordues comme, par exemple, dans le cas du cation du benzène  $C_6H_6^+$  [6]. Il s'agit alors d'un **effet Jahn-Teller dynamique**. La mise en évidence expérimentale de ce phénomène est nettement plus délicate que dans le cas d'un effet statique et fait appel à des techniques de spectroscopie relativement élaborées [7].

## Conclusion

Les notions de théorie des groupes permettent de rationaliser assez simplement les principes qui gouvernent l'effet JT. Deux cas peuvent être clairement distingués. Il y a d'une part celui où l'état fondamental d'une molécule est dégénéré : une déformation est alors inévitable de façon à lever cette dégénérescence. C'est l'effet Jahn-Teller du premier ordre. On notera toutefois que cette déformation peut être de faible amplitude et difficile à mettre en évidence expérimentalement. D'autre part, lorsque la molécule possède un état fondamental non dégénéré, une déformation peut se produire via un effet Jahn-Teller du deuxième ordre. Dans de nombreux cas, la symétrie de la déformation peut être prédite en analysant simplement les symétries des orbitales frontières HO et BV. Parmi ces effets Jahn-Teller du deuxième ordre, un cas particulier se produit lorsque l'occupation d'OM dégénérées conduit à des états non dégénérés ; une déformation qui stabilise l'état considéré et lève la dégénérescence des OM constitue l'effet pseudo Jahn-Teller [8, et les réf. 9 et 10 citées].

Un point délicat apparaît ici : la dénomination « premier ordre » et « deuxième ordre » sous-entend une hiérarchie énergétique qui n'existe pas obligatoirement, les effets JT2 pouvant être d'amplitude largement plus

importante que ceux dus aux effets JT1. Pour éviter cette difficulté, certains auteurs ont proposé de qualifier d'effet pseudo Jahn-Teller tous les effets Jahn-Teller autres que ceux du premier ordre. Cette nouvelle nomenclature, qui introduit une certaine confusion, est malheureusement souvent utilisée dans la littérature scientifique actuelle.

**Pour aller plus loin**, voir : Bersuker I.B., Modern aspects of the Jahn-Teller effect theory and applications to molecular problems, *Chem. Rev.*, **2001**, *101*, p. 1067.

Nous souhaitons remercier P. Chaquin, G. Charron, P. Fleurat-Lessard, I. Fourré, S. Humbel, C. Leforestier et J.-L. Rivail pour leur relecture avisée et critique du manuscrit.

## Notes et références

- (1) Dans quelques cas (groupes  $C_n$ ,  $C_{nh}$  ou  $S_n$ ), il peut apparaître des nombres complexes de module 1 dans une représentation irréductible de dimension 1. Le produit  $\Gamma(\Psi_0) \otimes \Gamma(\Psi_0)$  doit alors être remplacé par  $\Gamma(\Psi_0)^* \otimes \Gamma(\Psi_0)$ , où  $\Gamma(\Psi_0)^*$  est la représentation conjuguée complexe de  $\Gamma(\Psi_0)$ .
  - (2) Il existe toutefois des exceptions à cette règle : rappelons ici que la condition  $\Gamma^0 \in \Gamma(\Psi_0) \otimes \Gamma(Q_{JT}) \otimes \Gamma(\Psi_0)$  est nécessaire pour que l'intégrale ne soit pas nulle par symétrie. Dans quelques rares cas, la condition précédente est remplie mais l'intégrale est cependant nulle ; la déformation  $\delta Q_{JT}$  ne conduira alors pas à une stabilisation de la molécule.
  - (3) Rappelons ici que l'existence d'une dégénérescence est liée à la présence d'un axe de symétrie d'ordre supérieur ou égal à trois. Celui-ci devra disparaître à l'issue de la déformation JT1.
  - (4) Le premier état excité  ${}^3A_{2g}$  ne peut pas engendrer un effet JT2 car l'intégrale  $\langle {}^3A_{2g} | \partial V / \partial Q | {}^1B_{1g} \rangle$  est toujours nulle du fait de l'orthogonalité des fonctions de spin des états triplet et singulet.
- [1] Jahn H.A., Teller E., *Proc. Roy. Soc. A*, **1937**, *161*, p. 220.  
 [2] Albright T.A., Burdett J.K., Whangbo M.-H., *Orbital Interactions in Chemistry*, Wiley, **1985**, p. 278-281.  
 [3] Pearson R.G., *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, p. 4947.  
 [4] Hoffmann R., Alder R.W., Wilcox C.F. Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, *92*, p. 4992.  
 [5] Nakamura K., Osamura Y., Iwata S., *Chem. Phys.*, **1989**, *136*, p. 67.  
 [6] Salem L., *The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems*, 1966, W.A. Benjamin, p. 466-467.  
 [7] Tomita S., Andersen J.U., Bonderup E., Hvelplund P., Liu B., Nielsen S.B., Pedersen U.V., Rangama J., Hansen K., Echt O., *Phys. Rev. Lett.*, **2005**, *94*, p. 053002.  
 [8] Pearson R.G., *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **1975**, *72*, p. 2104.



X. Assfeld

### Xavier Assfeld

est professeur dans l'équipe de Chimie et Biochimie Théoriques (UMR 7565 CNRS/UHP) à l'Institut Jean Barriol\*.



F. Volatron

### François Volatron

est directeur de recherche au Laboratoire de Chimie Théorique (UMR 7616 CNRS) de l'Université Pierre et Marie Curie\*\*.

\* Équipe de Chimie et Biochimie Théoriques, UMR 7565 CNRS/UHP, Institut Jean Barriol (FR CNRS 2843), Faculté des Sciences et Techniques, Nancy-Université, BP 70239, F-54506 Vandœuvre-lès-Nancy Cedex.

Courriel : Xavier.Assfeld@cbt.uhp-nancy.fr

\*\* Laboratoire de Chimie Théorique, UMR 7616 CNRS, Université Pierre et Marie Curie, CC 137, 4 place Jussieu, F-75005 Paris. Courriel : volatron@lct.jussieu.fr

# Carte conceptuelle, schéma d'implication et simulation

## Des outils pour développer des compétences pour l'optimisation d'une séparation chromatographique

Jérôme Randon

- Résumé** Le développement de compétences chromatographiques dans l'objectif d'optimisation d'une séparation en chromatographie liquide haute performance (CLHP) nécessite chez les étudiants une représentation consolidée de l'effet des différents paramètres opératoires sur les grandeurs de qualité de séparation. Au travers de plusieurs activités – création de carte conceptuelle, élaboration de schéma d'implication et simulation au sein d'une feuille de calcul –, nous illustrons dans cet article une approche pédagogique qui permet de préciser et renforcer les apprentissages des étudiants. Au terme de cette séquence, ils ont développé leurs compétences dans le domaine de la chromatographie, ont abordé la méthodologie utilisée par les logiciels de simulation et disposent d'un premier outil d'optimisation. Le scénario pédagogique proposé peut facilement être transposé à d'autres domaines pour lesquels il est nécessaire de modéliser une procédure et de l'optimiser à partir des différents paramètres opératoires.
- Mots-clés** **Cartes conceptuelles, schémas d'implication, simulation, optimisation, chromatographie, enseignement.**
- Summary** **Concept maps, involvement scheme and simulation: tools to improve skills for optimization of chromatographic separations**  
The development of chromatographic skills with the aim of optimization of high performance liquid chromatography (HPLC) separation requires a consolidated representation of the numerous operating parameters in relation with the separation quality factors. In this article, using various activities (concept map, involvement scheme and worksheet simulation), we describe a pedagogical sequence which modifies the organized knowledge structure of the students in relation to separation science. At the end of the sequence, students have developed their skills in chromatography, tackled computer simulation and produced their first optimisation tool. This approach can be used to discuss any problem where process optimization is required starting from a specific set of operating parameters.
- Keywords** **Concept maps, involvement scheme, simulation, optimization, chromatography, teaching.**

L'enseignement de la chromatographie débute dès le lycée avec des expériences en chromatographie sur papier ou en couche mince ayant pour objectif de mettre en évidence l'existence de techniques permettant de séparer les différents constituants d'un mélange. Dans l'enseignement supérieur, cet apprentissage évolue vers les techniques plus couramment mises en œuvre dans les laboratoires d'analyse : la chromatographie en phase gazeuse et la chromatographie liquide haute performance (CLHP). L'utilisation ultérieure de ces techniques par les étudiants, futurs experts ou pratiquants occasionnels de l'analyse, pourra être très différente selon le contexte professionnel. On constate donc dans l'enseignement des approches pédagogiques divergentes lors de l'étude des techniques séparatives, approches qui sont à relier aux compétences à développer chez les utilisateurs finaux et qui peuvent être décrites par les orientations extrêmes suivantes :

- une approche applicative, dont l'objectif consiste à utiliser une méthode validée : par exemple, le dosage des composés organiques volatils se fait par chromatographie en phase gazeuse, le dosage des ions bromate par

chromatographie ionique, celui de la caféine par chromatographie liquide... ;

- une approche technologique, qui est orientée vers la maintenance des systèmes (injecteur, colonne, phases, détecteurs...);

- une approche phénoménologique, visant à développer des capacités de mise au point de méthodes séparatives (mécanismes de rétention, phénomènes de dispersion, détection...).

Chaque enseignement se construit ainsi au travers d'un équilibre entre ces extrêmes, en fonction du public ciblé et des compétences à transmettre.

Toutefois, quel que soit le public, il sera toujours nécessaire de développer chez l'étudiant un niveau minimal de compétences qui lui permettra d'adapter une méthode séparative à un contexte qui n'est pas exactement identique à celui qu'il aurait pu identifier dans la bibliographie, en raison par exemple de la présence d'autres solutés dans le mélange à analyser. Ainsi, une modification du système chromatographique initial permettra d'espérer une solution à la problématique posée, ce qui projette l'étudiant dans une situation où

l'optimisation de la séparation constitue l'objectif principal de la démarche à mettre en œuvre.

La principale difficulté rencontrée par les étudiants dans leur démarche d'optimisation est liée à la multiplicité apparente des relations présentées dans les enseignements de chromatographie qui ne permet pas forcément de faire ressortir les conséquences des différents paramètres opératoires. La reconstruction des liens de cause à effet, indispensable pour envisager une optimisation des séparations, est une étape très difficile de l'apprentissage dans laquelle il est nécessaire d'accompagner les étudiants.

L'objectif de cet article est de présenter une approche pédagogique permettant à l'étudiant de développer des compétences afin de pouvoir avancer de façon raisonnée dans sa démarche d'optimisation. Nous aborderons cette problématique en chromatographie en phase liquide à polarité de phases inversée, que nous mettrons en relation avec la chromatographie en phase gazeuse. Nous montrerons d'autre part comment initier une approche par la simulation qui permettra à l'étudiant d'appréhender les outils actuels de développement des méthodes séparatives.

La méthodologie développée dans cet article a été mise en œuvre depuis cinq ans avec des groupes de soixante étudiants en première année de master « Analyse et Contrôle » à l'Université Claude Bernard Lyon 1. La séquence pédagogique proposée s'insère dans une unité d'enseignement propre aux méthodes séparatives, se déroulant sur un semestre et mêlant présentations magistrales, travaux dirigés et travaux pratiques. Cette séquence s'appuie sur trois outils : carte conceptuelle, schéma d'implication et simulation.

## De la carte conceptuelle au schéma d'implication

Dans les années 1970, l'équipe de Joseph Novak à l'Université de Cornell a développé l'usage de cartes

conceptuelles dans l'enseignement, qui sont des outils graphiques pour organiser et représenter les connaissances. Elles incluent des concepts généralement représentés dans des rectangles, et des relations entre ces concepts matérialisées par des lignes sur lesquelles sont portés des mots spécifiant la relation (voir exemple *figure 1*). Une présentation très complète de la théorie des cartes conceptuelles, de leur méthodologie de construction et de leur usage dans l'enseignement peut être téléchargée sur le site de l'Institute for Human and Machine Cognition [1]. Lorsque les cartes conceptuelles sont élaborées par les étudiants, au cours par exemple de séances de travaux dirigés, elles se révèlent très efficaces pour extérioriser leur savoir, tant valide qu'erroné, dans le domaine considéré. Elles permettent ainsi à l'enseignant d'évaluer la proximité de l'organisation des connaissances avec les cartes dites « experts » élaborées par les spécialistes du domaine.

La structure hiérarchique d'une carte étant dépendante du contexte d'application des connaissances, les cartes conceptuelles sont construites en référence à une question particulière qui doit être explicitée. Nous nous intéresserons ici à la problématique de l'optimisation d'une séparation en CLHP.

Une activité de construction de carte conceptuelle a été proposée aux étudiants après une première phase de cours à caractère plutôt transmissif qui présentait l'ensemble des notions nécessaires à la définition des grandeurs caractéristiques utilisées en chromatographie. Ces notions n'ayant pas forcément été présentées avec un objectif d'optimisation d'une séparation, elles ne sont pas mises naturellement en relation par les étudiants pour cet objectif spécifique.

Les cartes de concepts élaborées par les étudiants dans ces premières phases d'apprentissage de la chromatographie présentent généralement les objectifs de l'optimisation et les facteurs du système chromatographique qui peuvent

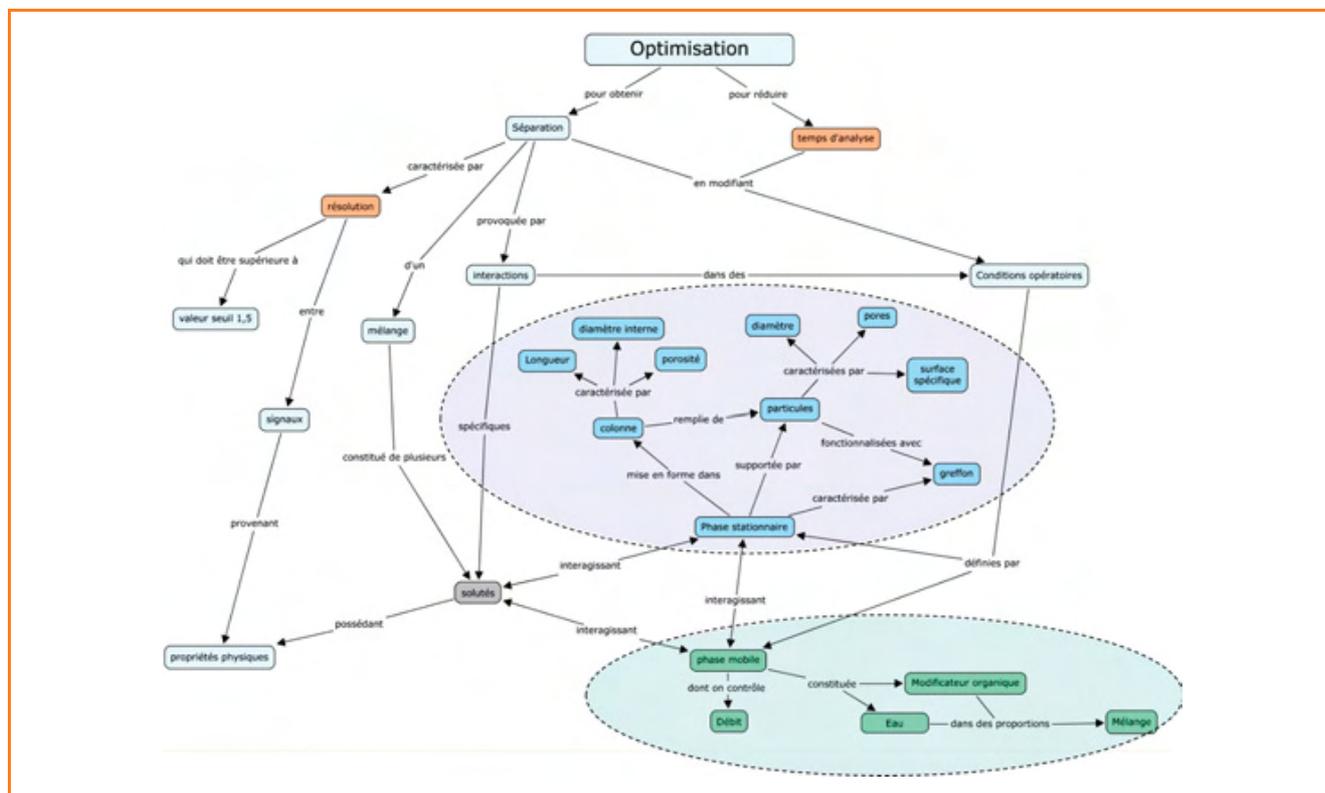


Figure 1 - Carte conceptuelle autour de la notion d'optimisation en CLHP.

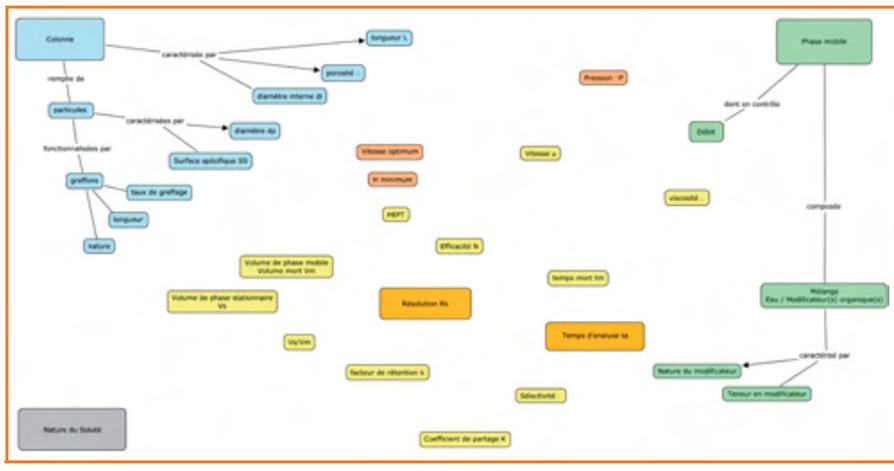


Figure 2 - Schéma d'implication vierge pour la chromatographie en phase liquide.

permettre d'optimiser ladite séparation. Ces cartes se rapprochent, dans leur structure, de la carte « expert » de la figure 1.

Si cette carte présente bien l'ensemble des paramètres opératoires de la chromatographie liquide (regroupés ici dans les ellipses), elle ne permet pas de relier ces derniers aux grandeurs de qualité que sont la résolution et le temps d'analyse. Face à cette représentation, il n'est pas possible pour l'étudiant d'anticiper le sens d'évolution des grandeurs de qualité lorsqu'un paramètre opératoire est modifié (par exemple si le diamètre des particules constitutives de la colonne chromatographie diminue).

Après avoir identifié avec les étudiants les paramètres opératoires et les grandeurs de qualité, nous avons donc dévié l'usage des cartes conceptuelles pour travailler dans une logique de schéma d'implication. L'objectif consiste alors à expliciter les effets d'une grandeur opératoire sur une grandeur de qualité. En présence des seules grandeurs présentées sur la figure 1, il s'avère très difficile d'explicitement les relations entre ces grandeurs. Il est donc nécessaire de passer par des grandeurs intermédiaires, incluant la vitesse de la phase mobile, l'efficacité, le coefficient de partage, le facteur de rétention...

Au cours d'une séance de travaux dirigés, un squelette tel que celui présenté figure 2 est ensuite distribué à chaque groupe d'étudiants (3 ou 4) qui devra représenter et expliciter les liens entre les grandeurs, si possible à l'aide des équations phénoménologiques. Cette explicitation se fait à l'aide de flèches portant le numéro de l'équation qui relie les grandeurs, et une liste d'équations est élaborée parallèlement par les étudiants sur une feuille qui sera annexée au schéma d'implication. La structure du squelette utilisé (figure 2) est inversée par rapport à la carte conceptuelle initiale (figure 1) dans le sens où les paramètres opératoires se retrouvent à l'extérieur du schéma, tandis que les grandeurs de qualité se positionnent au centre de la feuille.

Pour élaborer un schéma unique à l'intérieur d'un groupe d'étudiants, il est nécessaire de s'accorder sur l'ensemble des flèches qu'il va matérialiser. Ceci génère des échanges entre étudiants, chacun devant argumenter pour convaincre les autres, et provoque ainsi une éventuelle reconstruction de la représentation d'un phénomène par chaque individu confronté à la représentation des autres membres du groupe. Comme pour les cartes conceptuelles, l'extériorisation du savoir est favorisée par cet outil et l'enseignant peut intervenir sur le groupe pour le solliciter face à des implications qui ne seraient pas en adéquation avec la représentation « expert »,

ou pour conforter certaines représentations matérialisées sur le schéma d'implication.

Il est intéressant de constater que de nombreuses discussions liées au sens d'implication des notions émergent dans tous les groupes. Même si certains paramètres ont initialement été définis en tant que paramètres opératoires, les étudiants ne font pas un positionnement correspondant de ces paramètres lors du tracé des flèches reliant les différentes grandeurs.

Pour interpeller les étudiants sur les aspects liés au sens de représentation d'une relation, nous avons choisi une convention d'écriture relative au signe égal : le paramètre situé à gauche du signe = dans la relation doit être une conséquence des

paramètres situés à droite de ce signe. Lorsque l'on considère une relation telle que celle présentée en (1), il est ainsi possible de « faire tourner » les paramètres pour faire apparaître deux autres relations reliant vitesse ( $u$ ), longueur ( $L$ ) et temps mort ( $t_m$ ) :

$$u = \frac{L}{t_m} \quad (1); \quad L = u \cdot t_m \quad (2); \quad t_m = \frac{L}{u} \quad (3)$$

On peut alors inviter les étudiants à rechercher la relation qui présente un lien de cause à effet. Généralement, la représentation (2) est immédiatement rejetée (la longueur de la colonne ne dépend pas de la vitesse et du temps mort !), mais une discussion s'ensuit toujours sur les deux autres représentations. Il est assez fréquent que la représentation (1) soit considérée comme la plus signifiante par les étudiants, bien que la relation (3) soit celle qui doit être considérée comme effectivement opératoire : le temps mort  $t_m$  est la conséquence de la longueur  $L$  de la colonne et de la vitesse  $u$  de la phase mobile. Cette représentation inadéquate des étudiants provient du fait que l'on peut mesurer la vitesse de la phase en injectant un composé non retenu qui sortira au temps mort, et connaissant la longueur de la colonne, on peut alors en déduire la vitesse.

Tout l'objectif de la démarche consiste ainsi à faire la distinction entre les relations utilisées pour faire des calculs et les relations présentant effectivement une chaîne de conséquences.

Dans un registre légèrement différent, les étudiants rencontrent également des difficultés liées à la multiplicité des relations dans lesquelles ils ont vu apparaître une grandeur. Si l'on considère par exemple le cas de la vitesse de la phase mobile  $u$ , cette grandeur apparaît, entre autres, dans les relations (4) à (6) :

$$u = \frac{L}{t_m} \quad (4); \quad u = B_0 \frac{\Delta P}{\eta \cdot L} \quad (5); \quad u = \frac{F}{\frac{\pi \cdot d_i^2}{4} \cdot \varepsilon} \quad (6)$$

où  $B_0$  représente la perméabilité de la colonne,  $\Delta P$  la différence de pression entre l'entrée et la sortie de la colonne,  $\eta$  la viscosité,  $F$  le débit,  $d_i$  le diamètre interne de la colonne.

Un certain temps (ou quelquefois une interpellation par l'enseignant) est nécessaire pour aller vers une représentation où la vitesse est une conséquence du débit de phase mobile rapporté à la section utile de la colonne. Ainsi seule la relation (6) présente un lien de cause à effet.

Cette activité est initiée pendant une séance de travaux dirigés au cours d'un travail de groupe, puis chaque étudiant

aura pour objectif de retravailler un schéma personnel qui sera continuellement utilisé au cours des séances de travaux dirigés et de travaux pratiques qui suivront. Le schéma d'implication sera ainsi confronté aux activités pédagogiques proposées ultérieurement et modifié progressivement par l'étudiant tout au long de l'apprentissage. Comme pour les cartes de concepts, un schéma d'implication n'est jamais achevé. Après l'activité initiale, il est toujours nécessaire de réviser le schéma ; d'autres paramètres peuvent aussi être rajoutés en veillant toutefois à ne pas surcharger la représentation. Dans ce cas, il sera plus intéressant de redéfinir la question à laquelle le schéma doit se référer.

### Comparaison des schémas d'implication de la chromatographie en phase liquide et de la chromatographie en phase gazeuse

Dans la majorité des enseignements, les deux techniques de chromatographie en phase liquide et de chromatographie en phase gazeuse sont présentées conjointement. Même si ces techniques diffèrent par plusieurs aspects, elles ont en effet toutes les deux pour objectif d'effectuer une séparation avec des paramètres opératoires comparables et les mêmes critères de qualité.

Il est ainsi intéressant de les mettre en parallèle pour faire émerger les similitudes et les différences existant entre elles. Ce travail peut être fait en reprenant les éléments introduits dans le cas de la chromatographie en phase liquide et en insérant, ou supprimant, certains éléments spécifiques à chacune des techniques.

Un point des plus intéressants à faire émerger dans les différences entre les deux techniques réside dans le contrôle de la vitesse de la phase mobile et ses conséquences.

Ainsi, comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, en chromatographie en phase liquide, la vitesse de la phase mobile est la conséquence du débit imposé. Pour pouvoir imposer un débit, et donc la vitesse au travers d'une colonne, une pompe à piston provoque le déplacement de la phase mobile et une contre-pression apparaît alors dans le système chromatographique en raison de la perte de charge générée par la colonne.

En chromatographie en phase gazeuse, il est impossible d'utiliser une pompe à piston pour déplacer la phase mobile gazeuse en raison de la compressibilité des gaz. Il sera nécessaire avec un gaz, et c'est le mode de régulation utilisé dans les instruments de chromatographie en phase gazeuse, d'imposer une pression de gaz vecteur en tête de colonne. Il s'ensuit un déplacement de la phase mobile avec une vitesse dépendant de la perméabilité de la colonne.

La pression apparaît ainsi comme un paramètre opératoire dans le cas de la chromatographie en phase gazeuse alors qu'il doit être traité comme une grandeur intermédiaire (conséquence d'autres paramètres opératoires) pour la chromatographie en phase liquide.

### Du schéma d'implication à la simulation

Au cours de la séquence d'enseignement développée, nous avons inclus une séance consacrée au développement d'une feuille de calcul permettant la simulation d'une séparation en chromatographie en phase liquide. L'optimisation d'une séparation en chromatographie se fait en effet

aujourd'hui à l'aide d'outils informatiques généralement basés sur des équations phénoménologiques. En arrière plan de ces outils, des simulateurs permettent de prédire les résultats associés aux conditions initiales et de trouver ainsi les conditions optimales de fonctionnement. Deux exemples de simulateurs destinés à l'enseignement ont été récemment présentés [2-3], mais les étudiants confrontés à ce type d'outils sont souvent gênés car ils n'ont aucune vision de la façon dont le programme informatique opère. Ils ne peuvent percevoir le modèle utilisé et se retrouvent dépourvus face à des résultats qui sortent du domaine de validité du modèle. Il est donc indispensable que les étudiants manipulent des modèles, cette activité étant fondamentale dans leur processus de construction des représentations mentales [4]. La première étape de modélisation qui a été développée au travers du schéma d'implication a donc été prolongée par une activité de simulation au sein d'une feuille de calcul.

Nous avons souhaité faire une introduction à la simulation en chromatographie tout en consolidant les relations entre les différents concepts que nous avons précédemment introduits au cours de l'élaboration du schéma d'implication. Ainsi, les objectifs associés à la séance d'élaboration de feuille de calcul sont multiples :

- renforcer les liens entre les paramètres opératoires et les grandeurs de qualité au cours de la création de la feuille de calcul,
- mettre en évidence les limites du modèle utilisé par comparaison du schéma d'implication utilisé avec le schéma précédemment élaboré,
- faire des prévisions sur le résultat attendu (grandeurs de qualité) lors des modifications des paramètres opératoires,
- visualiser directement les conséquences des paramètres opératoires sur le chromatogramme.

Tout au long de la séance, les étudiants sont conviés au fur et à mesure de l'avancement de leur feuille de calcul à matérialiser les relations utilisées sur le squelette de la figure 2. Il leur est par exemple proposé dans un premier temps de calculer différentes grandeurs caractéristiques du système chromatographique à partir des données d'entrée que sont la longueur, le diamètre, le diamètre des particules et la porosité de la colonne, et le débit de la phase mobile (tableau I). Cette première étape permet entre autre de mettre en évidence la différence entre le débit optimal ( $D_{opt}$ ) auquel il est nécessaire de travailler si l'on veut avoir l'efficacité la plus grande possible avec la colonne utilisée, et le débit réellement appliqué qui conduira à une efficacité certes plus faible, mais qui pourra permettre une réduction du temps d'analyse.

Tableau I - Quelques grandeurs caractéristiques du système chromatographique reliées aux paramètres d'entrée.  
D : débit, u : vitesse de la phase mobile, H : hauteur équivalente à un plateau théorique, N : efficacité.

Paramètres d'entrée	Grandeurs à calculer
<b>Colonne</b> Longueur (5 cm) Diamètre (4,6 mm) Diamètre des particules (5 $\mu\text{m}$ ) Porosité (0,7)	Volume mort (0,582 mL) $D_{opt}$ (0,698 mL.min <sup>-1</sup> ) $u_{opt}$ (0,1 cm.s <sup>-1</sup> ) $H_{min}$ (15 $\mu\text{m}$ ) $N_{max}$ (3333)
Débit (1,00 mL.min <sup>-1</sup> )	$u$ (0,143 cm.s <sup>-1</sup> ) Temps mort (0,58 min) $H$ (16 $\mu\text{m}$ ) $N_{col}$ (3129)

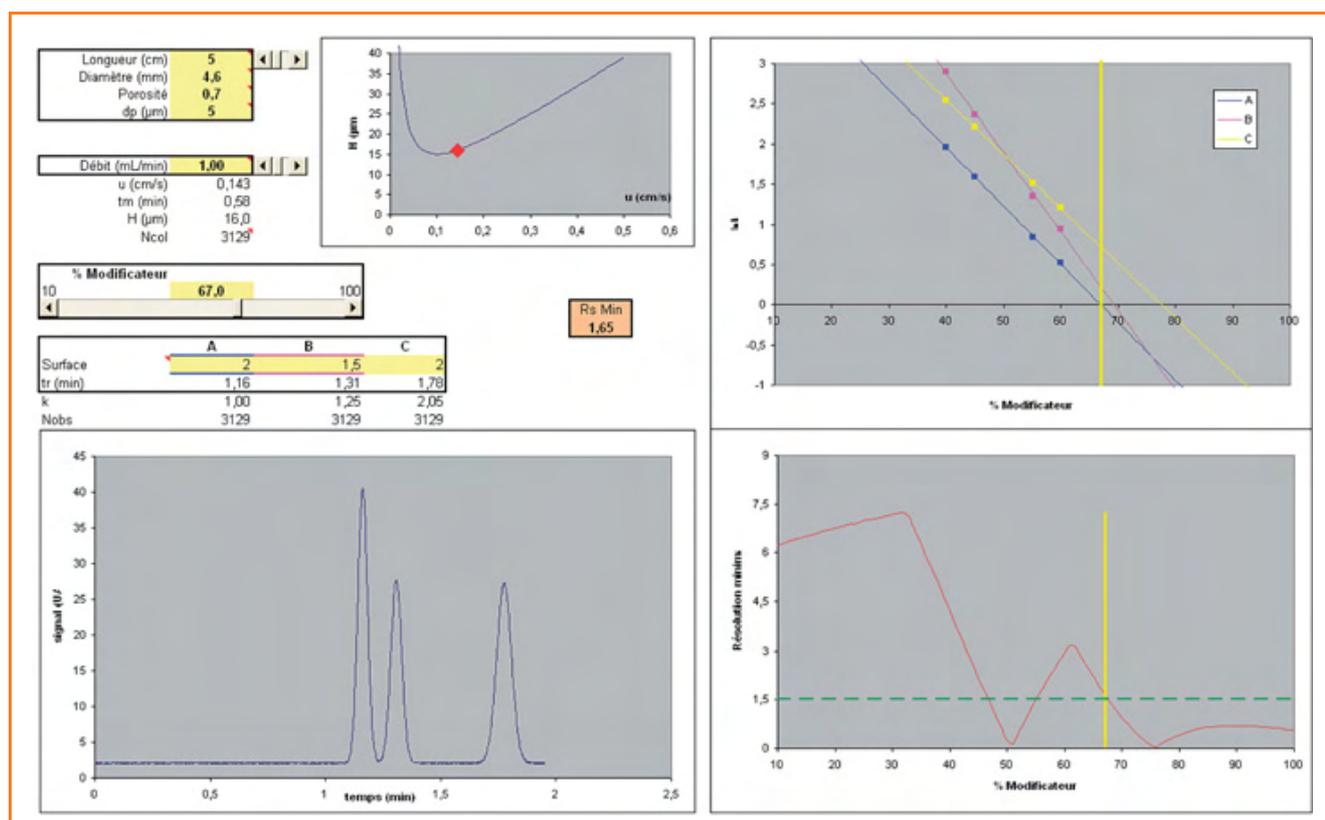


Figure 3 - Exemple de feuille de calcul.

En haut : point de fonctionnement sur la courbe de Van Deemter. En haut à droite : modèle de rétention déterminé expérimentalement. En bas à droite : variation de la rétention en fonction de la teneur en méthanol dans la phase mobile. En bas à gauche : chromatogramme correspondant aux conditions opératoires.

Dans un deuxième temps de la séance, la notion de modèle de rétention associé à la chromatographie liquide à polarité de phases inversée,  $\ln(k) = A \%MeOH + B$ , est introduite dans la feuille de calcul à partir de données expérimentales obtenues préalablement par les étudiants au cours des séances de travaux pratiques. Les facteurs de rétention qui étaient initialement présentés comme des paramètres opératoires dans le *tableau 1* changent alors de statut : ils deviennent une conséquence de la composition de la phase mobile.

À partir de ces données et de leur feuille de calcul, les étudiants peuvent alors rechercher pour une colonne définie, la meilleure composition de phase mobile pour atteindre une résolution de 1,5 tout en ayant le temps d'analyse le plus court (*figure 3*). Ils peuvent ainsi donner par le calcul une estimation des grandeurs de qualité pour un ensemble défini de grandeurs opératoires et visualiser le chromatogramme correspondant.

Dans une dernière étape, les étudiants sont invités à confronter leur schéma d'implication à celui utilisé pour la simulation (*figure 4*) pour mettre en évidence l'absence de certaines grandeurs dans la simulation. Par exemple, la pression générée en tête de colonne n'apparaissant pas dans la simulation, il est possible dans la feuille de calcul de choisir de travailler avec une colonne de 1 m, ou avec des particules de 0,1 µm de diamètre. De tels choix se révéleraient irréalisables en raison des limitations technologiques liées aux pompes chromatographiques des systèmes conventionnels. Les étudiants peuvent alors conduire une réflexion sur les plages de validité des différents paramètres et prendre du recul par rapport à la modélisation réalisée.

## Conclusion

Le développement de compétences chromatographiques dans l'objectif d'optimiser une séparation nécessite chez les étudiants une représentation consolidée de l'effet des différents paramètres opératoires sur les grandeurs de qualité de séparation. Généralement, les étudiants se retrouvent submergés par une multiplicité de relations au sein desquelles ils ne peuvent extraire les relations principales dans un objectif d'optimisation. Nous avons illustré au travers de deux activités différentes – élaboration de schéma d'implication et simulation au sein d'une feuille de calcul – une approche pédagogique qui permet de préciser et renforcer les représentations des étudiants. Dans chacune de ces séances, nous avons développé une activité de modélisation avec les étudiants sur la problématique de l'optimisation d'une séparation chromatographique. Le modèle travaillé au cours de l'élaboration du schéma a ainsi été réinvesti au sein de la feuille de calcul. Cette modélisation est une étape incontournable aussi bien dans le processus même de construction des connaissances scientifiques que lors de l'utilisation de ces connaissances.

Cartes conceptuelles, schéma d'implication et simulateur, élaborés par les étudiants, sont d'autre part des explicitations de la représentation mentale de l'étudiant par rapport au processus étudié. Ces outils se révèlent très efficaces pour extérioriser son savoir, tant valide qu'erroné, dans le domaine considéré, permettant à l'enseignant d'apprécier l'organisation des connaissances de l'étudiant et de proposer des activités de remédiation ou de renforcement.

Le scénario pédagogique proposé peut facilement être transposé à d'autres domaines pour lesquels il est nécessaire

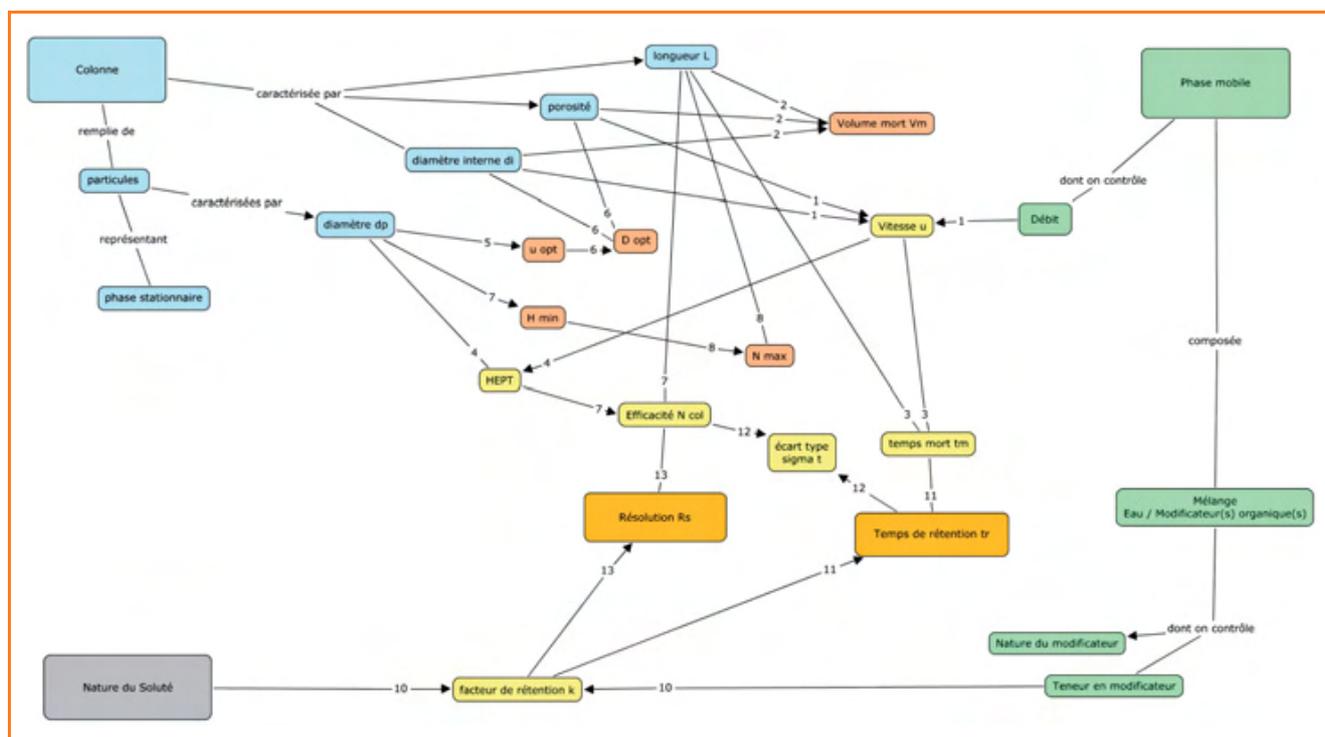


Figure 4 - Schéma d'implication utilisé pour la simulation.

de modéliser une procédure et de l'optimiser à partir des différents paramètres opératoires.

*Cet article a fait l'objet d'une présentation orale aux MIEC-JIREC 2009 (Multimédia et Informatique dans l'Enseignement de la Chimie - Journées de l'Innovation et de la Recherche dans l'Enseignement de Chimie) qui se sont déroulées à Mulhouse en juin 2009.*

*Les documents (séances TD de simulation et fichiers de simulation) sont disponibles auprès de l'auteur.*

## Références

- [1] Novak J.D., Cañas A.J., The theory underlying concept maps and how to construct them, *Technical Report IHMC CmapTools 2006-01 Rev. 01-2008*, Florida Institute for Human and Machine Cognition, **2008**, téléchargeable librement sur <http://cmap.ihmc.us/Publications/ResearchPapers/TheoryUnderlyingConceptMaps.pdf>.
- [2] Bataille X., site « Ressources Nationales de Chimie », Ministère de l'Éducation nationale : a) Simulations de chromatogrammes en CLHP, I. Influence des paramètres ([www.educnet.education.fr/mchimie/chi\\_org/xb/simulation\\_clhp\\_i.pdf](http://www.educnet.education.fr/mchimie/chi_org/xb/simulation_clhp_i.pdf)); b) Simulations de chromatogrammes en CLHP, II. Simulation complète, version 2.1 ([www.educnet.education.fr/mchimie/chi\\_org/xb/simulation\\_clhp\\_ii.pdf](http://www.educnet.education.fr/mchimie/chi_org/xb/simulation_clhp_ii.pdf)); c) Feuille de simulation ([www.educnet.education.fr/mchimie/chi\\_org/xb/simulation\\_clhp\\_v1.0.xls](http://www.educnet.education.fr/mchimie/chi_org/xb/simulation_clhp_v1.0.xls)).

- [3] Brière T., Simulateur de chromatogrammes avec effet de solvant, *Le Bup*, **2007**, 899-2, p. 33. Feuille de simulation : [http://personnel.univ-reunion.fr/briere/CHROMATO/EFFET\\_SOLVANT/simsolv2.xls](http://personnel.univ-reunion.fr/briere/CHROMATO/EFFET_SOLVANT/simsolv2.xls).
- [4] Larher C., La physique et la chimie, sciences de modèles. Du monde réel aux connaissances scientifiques, en passant par la modélisation, *Didactique appliquée de la physique-chimie*, J. Toussaint (coord.), Nathan, **1996**, p. 160-178.



### Jérôme Randon

est professeur au Laboratoire des Sciences Analytiques, Université Claude Bernard Lyon 1\*.

\* Laboratoire des Sciences Analytiques, Université Claude Bernard Lyon 1, 43 boulevard du 11 Novembre 1918, F-69622 Villeurbanne Cedex.  
Courriel : [randon@univ-lyon1.fr](mailto:randon@univ-lyon1.fr)

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

# L'hydrogénation catalytique sélective des alcynes

## Utilisation du catalyseur de Lindlar en travaux pratiques

Olivier Perraud, Florence Laibe et Charlène Valmalle

**Résumé** L'hydrogénation fait partie des réactions classiques de chimie organique enseignées aux étudiants lors du premier cycle universitaire. Cependant, elle est peu réalisée en séances de travaux pratiques (TP), notamment à cause de temps de réaction relativement longs. Cet article présente un mode opératoire pour une réaction d'hydrogénation d'un alcyne (le 2-nonynoate de méthyle) à l'aide du catalyseur de Lindlar réalisable en une séance de TP. Cette manipulation, rapide à effectuer (2 h, caractérisations incluses) et facile à mettre en œuvre, a été réalisée lors de TP proposés dans le cadre de la préparation à l'agrégation de sciences physiques option chimie de l'École Normale Supérieure de Lyon. L'obtention majoritaire de l'alcène Z sans modification de la fonction ester illustre la stéréosélectivité et la chimiosélectivité de cette réaction. Par ailleurs, l'explication des différents traitements ainsi que l'analyse détaillée des caractérisations du produit obtenu (CCM, CPG, IR, RMN <sup>1</sup>H) sont présentées.

**Mots-clés** Enseignement, travaux pratiques, hydrogénation, sélectivité, catalyse, Lindlar.

**Abstract** **Selective catalytic hydrogenation of alkynes: use of Lindlar's catalyst during practical works** Hydrogenation is a famous organic chemical reaction taught to undergraduate students. However, this reaction is not much carried out during practical works due to long reaction times. That is why, in this article, a fast procedure (2 hours work, characterisations included) of an alkyne (methyl 2-nonynoate) hydrogenation into alkene with Lindlar's palladium is presented. This work has been succeeded during practical works at the École Normale Supérieure de Lyon by students preparing the French exam of the "Agrégation" in Physical Sciences with Chemistry major. The Z alkene is obtained predominantly without any modification of the ester function, illustrating the stereoselectivity and the chemoselectivity of this reaction. Finally, the work-up of the reaction and the full characterisation of the product (TLC, GC, IR, <sup>1</sup>H NMR) are detailed.

**Keywords** Teaching, practical work, hydrogenation, selectivity, catalysis, Lindlar.

Les alcynes sont des composés carbonés insaturés possédant une liaison triple C≡C : ils peuvent donc être réduits en alcène par ajout d'un équivalent de dihydrogène, puis en alcane après ajout d'un deuxième équivalent de dihydrogène (figure 1). Cependant, la dissociation de la liaison H-H du dihydrogène présente une énergie d'activation très élevée (436 kJ.mol<sup>-1</sup>) [1], bloquant cinétiquement ces réactions d'hydrogénation. L'utilisation d'un catalyseur s'avère donc nécessaire. Le premier exemple de catalyseur utilisé pour l'hydrogénation a été proposé par le chimiste français Paul Sabatier (prix Nobel de chimie en 1912) : il s'agit d'un catalyseur à base de Ni<sup>0</sup> formé *in situ* par réduction de l'oxyde de nickel NiO.

Depuis, les catalyseurs utilisés sont généralement composés de métaux de transition tels que le palladium, le

platine ou le nickel. Ils se présentent soit sous la forme de complexes pour permettre une catalyse homogène, soit dispersés sur un support solide inerte pour permettre une catalyse hétérogène. Cette dernière est en général préférée pour deux principales raisons : d'une part, la dispersion sur support solide permet d'obtenir de très grandes surfaces spécifiques (jusqu'à plusieurs centaines de m<sup>2</sup> pour 1 g de métal), offrant ainsi une très forte réactivité, et d'autre part, le catalyseur est facilement éliminé par filtration.

L'hydrogénation d'un alcyne par un équivalent de dihydrogène en présence de catalyseur conduit à un mélange alcène/alcane. Les conditions de réduction sélective d'un alcyne en alcène sont donc difficiles à trouver. Cependant, les alcènes étant plus encombrés stériquement que les alcynes, l'utilisation de catalyseurs moins réactifs permet l'hydrogénation sélective des alcynes. Cette méthode a été proposée en 1952 par Herbert Lindlar [2]. Le « catalyseur de Lindlar » ou « palladium de Lindlar » est composé de palladium (5 % en masse) et de plomb (3,5 % en masse) supporté sur CaCO<sub>3</sub>. Le palladium est l'entité catalytique tandis que le

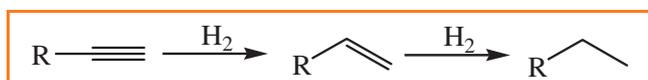


Figure 1 - Hydrogénation d'un alcyne en alcène ou en alcane.

plomb est l'entité qui diminue la réactivité en éloignant les sites catalytiques les uns des autres : le catalyseur est dit « empoisonné au plomb ». Le support inerte choisi, le carbonate de calcium, permet une désorption plus rapide des produits à la différence du charbon actif, réduisant ainsi le phénomène de surréduction [3]. Actuellement, ce catalyseur est utilisé en présence de quinoléine qui s'adsorbe à la surface des sites métalliques. L'activité du catalyseur est encore plus réduite, permettant ainsi une meilleure sélectivité vis-à-vis de la formation d'alcènes [4].

L'hydrogénation d'alcynes disubstitués peut concrètement aboutir à la formation d'alcènes *Z* ou *E* ; cependant, le produit *Z* est généralement obtenu très majoritairement avec une sélectivité comprise entre 20:1 et 40:1 [5]. Cette réaction est donc très avantageuse puisqu'elle permet d'obtenir le produit thermodynamiquement défavorable avec une très bonne stéréosélectivité.

Au niveau industriel, cette réaction est également très utilisée, notamment dans le domaine de la parfumerie (synthèse de molécules responsables de l'odeur du jasmin, de la rose ou de la violette). La réaction d'hydrogénation d'un alcyne sert aussi pour synthétiser la japonilure (*figure 2*), une phéromone produite par la femelle de la coccinelle japonaise, *Popillia japonica*. Cette dernière étant un parasite pour une grande variété d'arbres et de cultures, la japonilure est utilisée dans des pièges pour attirer les mâles. Les industriels doivent cependant obtenir la japonilure sous la forme d'un seul stéréoisomère car l'effet de cette phéromone est inhibé par la présence d'un autre stéréoisomère. Parmi les différentes voies envisagées pour synthétiser la japonilure (réactions de Wittig, hydrogénation catalytique), l'hydrogénation catalytique s'est révélée être la plus intéressante ; elle permet en effet d'obtenir la fonction alcène *Z* avec la meilleure stéréosélectivité [3].

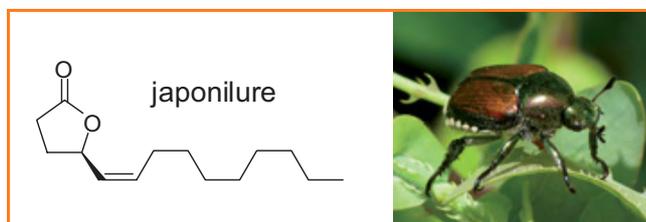


Figure 2 - La japonilure est une phéromone produite par la *Popillia japonica*.

Étant très utilisée en laboratoire de recherche et en industrie, l'hydrogénation catalytique des alcynes en alcènes est largement enseignée aux étudiants du premier cycle universitaire. Cependant, elle reste peu réalisée lors d'activités expérimentales à cause de temps de réaction relativement longs et des risques liés à la manipulation de bouteilles de dihydrogène. Pour pallier ce manque, nous proposons ici un protocole d'hydrogénation du 2-nonyoate de méthyle en (*Z*)-2-nonénoate de méthyle à l'aide du catalyseur de Lindlar (*figure 3*). Le mode opératoire proposé est facile à mettre en œuvre et la manipulation n'excède pas deux heures (caractérisations incluses). De plus, cette réaction, effectuée à l'aide d'un hydrogénateur, permet de mettre en évidence la chimiosélectivité et la stéréosélectivité de l'hydrogénation.

## Présentation de l'hydrogénateur

L'hydrogénateur employé – modèle BR-200 de chez Berghof – permet de réaliser des hydrogénations sous



Figure 3 - Équation-bilan de la réaction d'hydrogénation.

pression et à haute température. Le dispositif utilisé pour réaliser une hydrogénation et les composants du réacteur sont présentés *figure 4*. L'agitation du mélange réactionnel est réalisée à l'aide d'un agitateur magnétique placé sous le réacteur. La température et la pression dans le milieu réactionnel sont mesurées à l'aide d'une sonde thermométrique et d'un capteur de pression dont l'affichage s'effectue sur un boîtier électronique. La cuve en inox peut résister à des pressions allant jusqu'à 200 bars. Au-delà, un dispositif de sécurité constitué d'un disque de rupture s'ouvre et permet l'évacuation du gaz contenu dans le réacteur. Pour des raisons de sécurité, il est conseillé de

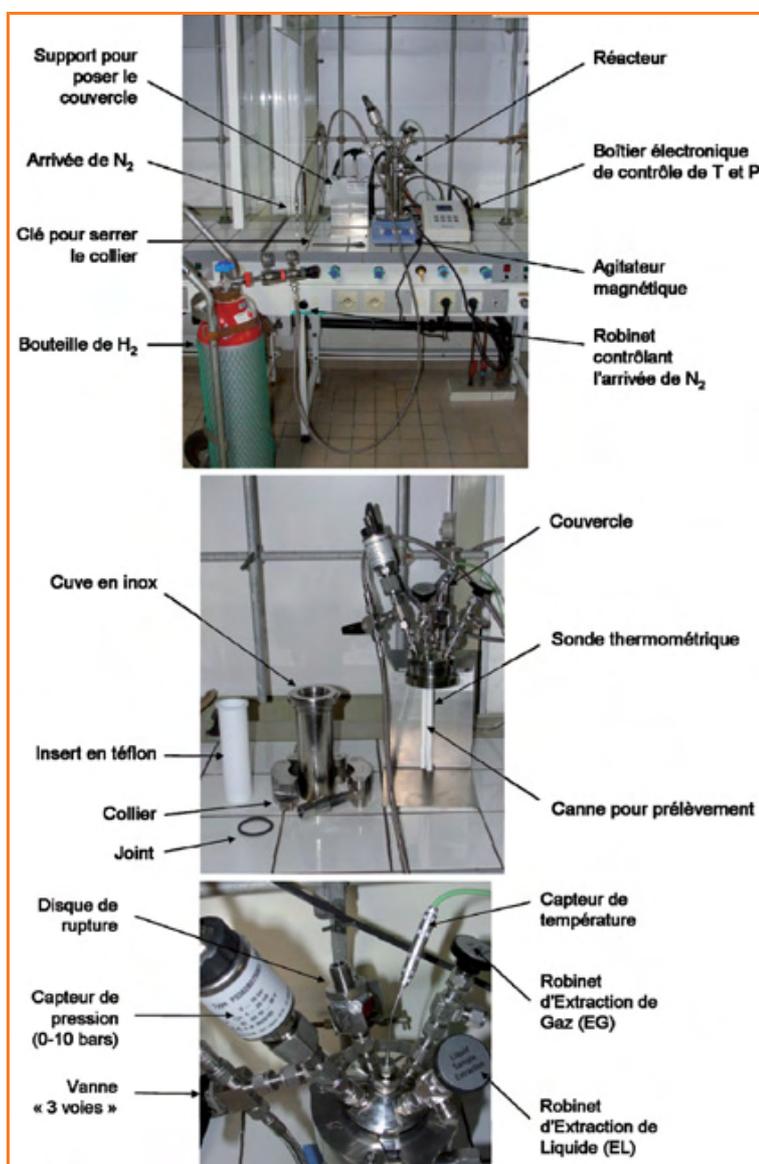


Figure 4 - L'hydrogénateur (haut), le réacteur (milieu) et le couvercle (bas).

placer le disque de rupture plutôt vers l'arrière de la hotte. Le capteur de pression relié au boîtier électronique ne peut résister, quant à lui, qu'à des pressions allant jusqu'à 10 bars. Il est donc important de bien contrôler la pression indiquée sur le boîtier.

## Mode opératoire

### • Produits chimiques

2-nonynoate de méthyle ; Quinoléine ; Catalyseur de Lindlar (5 % en Pd) ; Éther de pétrole 40-60 ; Éther diéthylique ; Célite ; Sulfate de sodium anhydre ; Solution HCl 1 mol.L<sup>-1</sup> ; Solution saturée en NaCl ; Bouteilles de dihydrogène et de diazote.

### • Données sur les réactifs

L'ensemble des caractéristiques des réactifs – masse molaire (M), stœchiométrie (Éq.), densité (d), indice de réfraction ( $n_D^{20}$ ), température de fusion ( $T_f$ ), température d'ébullition ( $T_{éb}$ ) ainsi que les données sécurité – sont rassemblées dans le *tableau* à la page suivante.

### • Protocole

Dans l'insert en téflon de l'hydrogénateur, introduire 1 mL de 2-nonynoate de méthyle (5,4 mmol), 0,8 mL de quinoléine (6,7 mmol), 100 mg de catalyseur de Lindlar (0,047 mmol de Pd) et 50 mL d'éther de pétrole. Fermer l'hydrogénateur et vérifier que l'agitation s'effectue correctement.

Réaliser trois purges avec du diazote, puis trois purges avec du dihydrogène (2 bars). Introduire du dihydrogène et vérifier que la pression à l'intérieur de l'hydrogénateur est bien de 2 bars (si besoin, ouvrir le robinet d'extraction de gaz pour obtenir une pression de 2 bars) [6]. Fermer tous les robinets et déclencher le chronomètre. Lire et noter la pression toutes les minutes.

Une fois que la pression s'est stabilisée, ouvrir le robinet d'extraction de gaz pour éliminer le dihydrogène puis effectuer trois purges au diazote [7]. Ouvrir l'hydrogénateur.

Filter le milieu réactionnel sur célite [8]. Introduire 20 mL d'éther diéthylique dans la cuve en téflon pour la rincer et transférer le contenu sur la célite. Renouveler cette opération. Transférer le filtrat dans une ampoule à décanter. Effectuer un lavage avec une solution d'acide chlorhydrique 1 mol.L<sup>-1</sup> (2 × 50 mL) [9], puis avec une solution saturée de chlorure de sodium (1 × 50 mL). Sécher la phase organique avec du sulfate de sodium anhydre, filtrer la solution et éliminer le solvant à l'aide d'un évaporateur rotatif.

## Analyse des résultats

### • Suivi de la réaction

La réaction est suivie en mesurant l'évolution de la pression en dihydrogène au sein du réacteur au cours du temps. Le dihydrogène étant consommé lors de la réaction, P(H<sub>2</sub>) diminue. La réaction est terminée lorsque la pression n'évolue plus. La fin de la réaction peut ainsi être mise en évidence par l'apparition d'un palier de pression sur la courbe P = f(t).

Cette manipulation a été réalisée et exploitée par dix binômes lors de travaux pratiques proposés dans le cadre de la préparation à l'agrégation de sciences physiques option chimie de l'ENS de Lyon. Un exemple de courbe P = f(t) obtenue est donné *figure 5*. Le temps de la réaction a varié de 7 à 28 minutes, avec un temps moyen de 19 minutes et un écart type de 6 minutes.

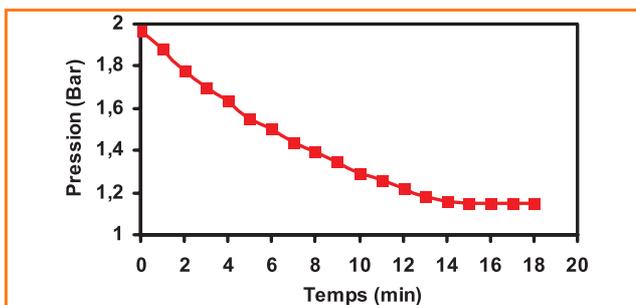


Figure 5 - Évolution de la pression en dihydrogène au cours du temps.

### • Rendement

Les étudiants ont obtenu le produit final sous la forme d'une huile incolore avec des masses comprises entre 643 et 903 mg (avec une moyenne de 780 mg). La masse théorique attendue étant de 918 mg, ceci correspond à des rendements compris entre 70 et 98 % (avec une moyenne de 85 % et un écart type de 13 %).

### • Caractérisations

*Chromatographie sur couche mince (CCM)*

L'éluant utilisé est un mélange éther de pétrole/éther diéthylique 40/1 (V/V). La révélation s'effectue sous lampe UV mais peut être améliorée avec de l'acide phosphomolybdique (*figure 6*). L'alcyne présente un rapport frontal de 0,19 alors que le produit obtenu (alcène Z) présente un rapport frontal de 0,25.

*Chromatographie en phase gaz (CPG)*

Le produit obtenu a été analysé par chromatographie en phase gaz et comparé à l'alcyne ainsi qu'à l'alcène E commercial. Les conditions opératoires sont les suivantes : colonne apolaire (SE30) ; T<sub>four</sub> = 130 °C ; T<sub>injecteur</sub> = T<sub>détecteur</sub> = 210 °C ; P<sub>gaz vecteur</sub> = 1 bar ; détecteur à ionisation de flamme. Les composés ont des temps de rétention suffisamment différents pour être séparés : 9,3 min pour l'alcyne, 8,1 min pour l'alcène E et 6,2 min pour l'alcène Z.

Le chromatogramme du produit issu de l'hydrogénation présente deux pics : l'un à 6,2 min, caractéristique de l'alcène Z, l'autre à 8,1 min, caractéristique de l'alcène E. Les produits ayant une structure proche, les coefficients de réponse sont relativement proches ; ainsi la comparaison des aires des pics donne une information sur le ratio des deux alcènes qui est de 97/3 en faveur de l'alcène Z.

### *Spectroscopie infrarouge*

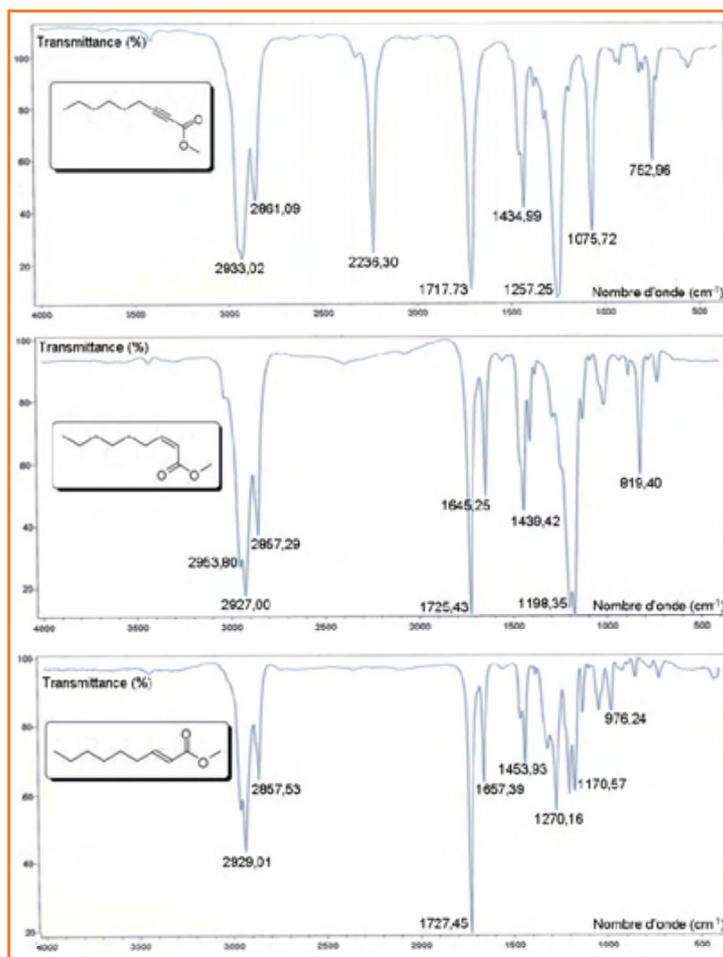
Les spectres infrarouge du produit obtenu, de l'alcyne de départ et de l'alcène E commercial ont été réalisés (*figure 7*). L'obtention d'un alcène est mise en évidence par :



Figure 6 - La plaque CCM révélée par l'acide phosphomolybdique (éluant : éther de pétrole/éther diéthylique 40/1 V/V). Dépôts : produit (à gauche) ; alcène (à droite) et co-dépôt (au centre).

Tableau - Caractéristiques des réactifs.

Réactifs	M (g.mol <sup>-1</sup> )	Éq.	d	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	T <sub>f</sub> (°C)	T <sub>éb</sub> (°C)	Sécurité
2-nonynoate de méthyle	168,24	1	0,915	1,4480	-	120-122	R36/37/38 S26-37/39
Quinoléine	129,16	1,3	1,090	1,6245	-15	237	R21/22-38-40-41 S26-36/37/39
Catalyseur de Lindlar (5 % en Pd)	M <sub>Pd</sub> = 106,42	0,009	-	-	-	-	R61-33-36/37/38 S26-28a-36/37-45
Éther de pétrole	-	solvant	0,640	1,3630	-49	35-60	R45-11-65 S53-45

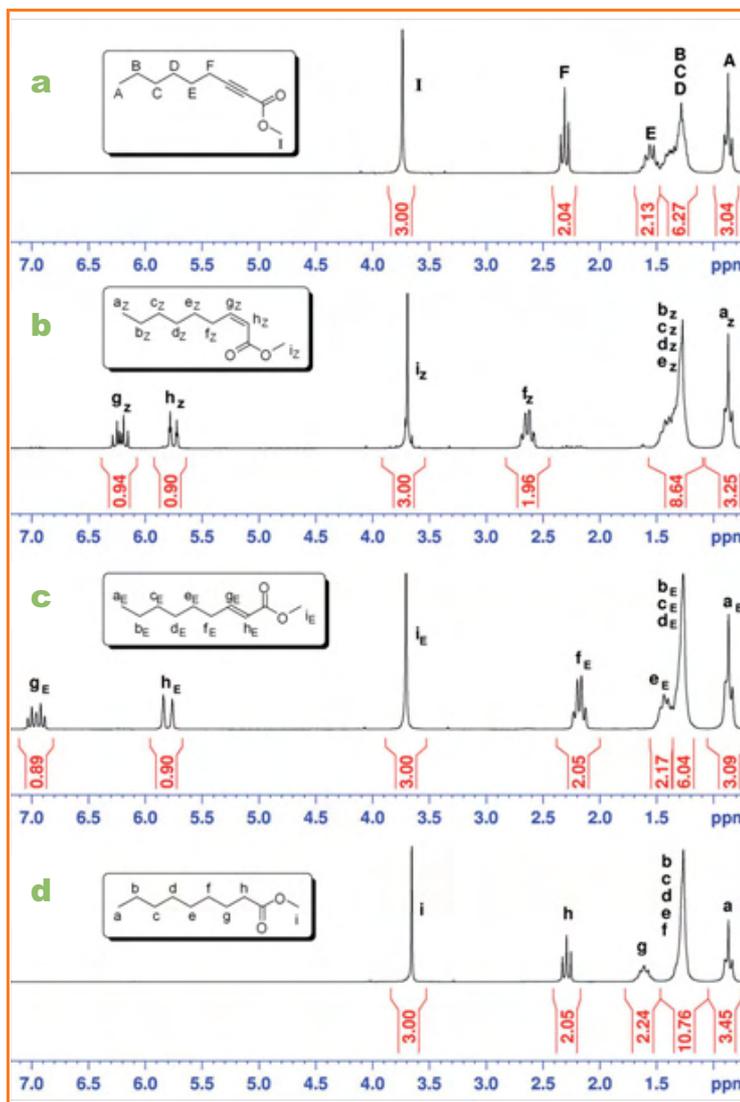
Figure 7 - Spectres infrarouge de l'alkyne (haut), du produit de la réaction (milieu) et de l'alcène *E* commercial (bas).

- la disparition de la bande de vibration d'élongation de la triple liaison C≡C de l'alkyne de départ vers 2 236 cm<sup>-1</sup> ;
- l'apparition d'une bande vers 1 645 cm<sup>-1</sup> correspondant à la vibration d'élongation de la double liaison C=C conjuguée avec la liaison C=O de la fonction ester ;
- le déplacement de la bande de vibration d'élongation de la double liaison C=C de la fonction ester conjuguée avec la liaison C≡C puis C=C de 1 717 à 1 725 cm<sup>-1</sup>.

La stéréochimie *Z* de l'alcène obtenu est confirmée par la présence d'une bande vers 819 cm<sup>-1</sup> correspondant à la vibration de déformation hors du plan des liaisons C-H de l'alcène. Cette bande est caractéristique des alcènes *Z* disubstitués et conjugués avec une liaison C=O [10]. Dans le cas de l'alcène *E* commercial, cette bande est située dans les nombres d'onde plus élevés vers 976 cm<sup>-1</sup>.

### Spectroscopie RMN <sup>1</sup>H

Les spectres RMN <sup>1</sup>H de l'alkyne, du produit de la réaction, de l'alcène *E* commercial et de l'alcane ont été effectués (figure 8). Les protons éthyléniques des alcènes *Z* et *E* ont des déplacements chimiques différents. De plus, les constantes de couplage (11,5 Hz pour le composé synthétisé contre 15,7 Hz pour l'alcène *E*) prouvent que le produit synthétisé est de configuration *Z* [3]. Ces observations sont donc en accord avec la stéréochimie prévue pour les réactions d'hydrogénation catalytique des alcynes.

Figure 8 - Spectres RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz, 25 °C) de l'alkyne (a), du produit synthétisé (alcène *Z*) (b), de l'alcène *E* commercial (c) et de l'alcane (d).

L'étude des spectres dans la zone 2-3 ppm indique la présence d'une faible quantité d'alcène *E* (environ 5 %) et d'alcane (environ 3 %) (figure 9).

Sur le spectre du produit synthétisé, la présence d'un pic caractéristique de la fonction ester (vers 3,7 ppm) indique que celle-ci n'a pas réagi, prouvant ainsi que l'hydrogénation en présence du catalyseur de Lindlar est chimiosélective.

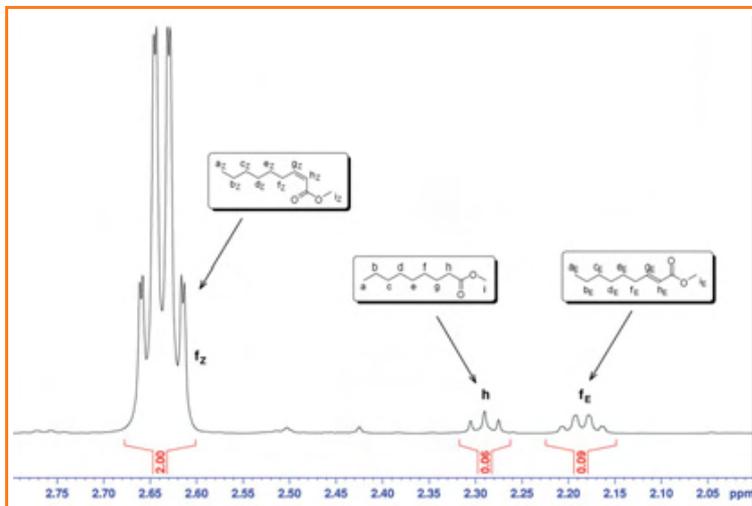


Figure 9 - Agrandissement du spectre RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz, 25 °C) du produit synthétisé.

## Conclusion

La manipulation proposée permet donc d'effectuer l'hydrogénation du 2-nonyoate de méthyle en (*Z*)-2-nonénoate de méthyle à l'aide du catalyseur de Lindlar. Ce protocole est rapide à mettre en œuvre et son avancement peut être suivi par mesure de la pression. La manipulation a été réalisée de manière reproductible lors de séances de travaux pratiques proposés dans le cadre de la préparation à l'agrégation de sciences physiques option chimie de l'ENS de Lyon.

Les caractérisations effectuées lors de ces séances (CCM, CPG, IR, RMN  $^1\text{H}$ ) permettent de mettre en évidence :

- une conversion quantitative par disparition de la fonction alcyne ;
- une hydrogénation sélective de la fonction alcyne en fonction alcène, l'alcane n'étant obtenu qu'à 3 % ;
- une chimiosélectivité importante du catalyseur, la fonction ester restant intacte ;

- une stéréosélectivité importante par obtention de l'alcène *Z* avec un ratio supérieur à 25:1 par rapport à l'alcène *E*.

## Notes et références

- [1] Borghi R., Destriau M., *La combustion et les flammes*, Editions Technip, 1995.
- [2] Lindlar H., *Helv. Chim. Acta*, **1952**, 35, p. 446.
- [3] Clayden J., Greeves N., Warren S., Wothers P., *Chimie Organique*, De Boeck, 2003.
- [4] Lindlar H., Dubois R., *Org. Synth.*, **1973**, 5, p. 880.
- [5] Drouin J., *Introduction à la Chimie Organique*, Librairie du Cèdre, 2005.
- [6] Dans des conditions plus dures (pression en dihydrogène de 3 bars et 0,03 équivalent de catalyseur), l'hydrogénation s'effectue jusqu'à l'alcane.
- [7] Les purges au diazote permettent d'éliminer l'hydrogène présent dans le réacteur et à la surface du catalyseur ; ce dernier devient alors inactif et ne risque pas de s'enflammer à l'air.
- [8] Le catalyseur est une poudre très fine qui est éliminée par filtration. L'utilisation directe d'un fritté est déconseillée car le catalyseur peut y pénétrer et le dégrader. De la célite est donc utilisée pour protéger le fritté. Pour cela, réaliser une couche de célite de 2 cm d'épaisseur sur le fritté, la tasser en versant 30 mL d'éther diéthylique, puis effectuer la filtration.
- [9] Ce lavage acide permet d'éliminer la quinoléine présente dans le milieu réactionnel en la protonant au niveau de l'atome d'azote pour la faire passer en phase aqueuse. Si la séparation des phases est difficile à visualiser, quelques gouttes d'hélianthine peuvent être ajoutées dans l'ampoule à décanter afin de colorer la phase aqueuse acide.
- [10] Pretsch E., Bühlmann P., Affolter C., *Structure Determination of Organic Compounds*, Springer, 2000, p. 249.



O. Perraud



F. Laibe



C. Valmalle

**Olivier Perraud** est doctorant contractuel et **Charlène Valmalle** est agrégée préparatrice à l'École Normale Supérieure de Lyon\*.

**Florence Laibe**, anciennement agrégée préparatrice à l'ENS de Lyon\*, enseigne actuellement à Monash University (Melbourne, Australie).

\* École Normale Supérieure, 46 allée d'Italie, F-69364 Lyon Cedex 7.  
Courriels : olivier.perraud@ens-lyon.fr,  
charlene.valmalle@ens-lyon.org

<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 expériences de pensée

## Leur rôle dans l'évolution de la chimie physique

Françoise Thévet

### Résumé

Les expériences de pensée font seulement appel à l'intelligence humaine et à l'imagination des scientifiques pour essayer d'expliquer certains paradoxes et de résoudre quelques énigmes que l'on rencontre en science. La chimie physique bénéficie largement des avancées dues à ces expériences de pensée et peut ainsi évoluer en utilisant les prédictions comme indicateurs théoriques et en exploitant au mieux les conclusions, parfois surprenantes, obtenues par la réflexion des scientifiques. L'aspect philosophique de certains paradoxes, en particulier en physique quantique, permet à l'esprit humain de réfléchir et d'approfondir sa pensée. Le scientifique dont l'esprit effectue un effort d'imagination peut alors prévoir ce que sera la science dans l'avenir, mais il doit garder la faculté de faire évoluer son raisonnement pour l'adapter aux nouvelles découvertes.

### Mots-clés

**Expériences de pensée, paradoxe, imagination, prédiction, philosophie.**

### Abstract

**Thought experiments: their role in advancement of physical chemistry**

Thought experiments only require human intelligence and imagination of scientists to try to explain some paradoxes and to resolve a few riddles that occur in science. Physical chemistry greatly benefits from progress due to these thought experiments and in this way can advance using predictions as theoretical indicators and for the best making the most of sometimes amazing conclusions that reflection of scientists obtains. Philosophical side of some paradoxes, especially in quantum physics, allows at human mind to ponder and to go deeper into this thought. Scientist whose mind carried out an effort of imagination can so anticipate science in the future, but he has to keep the freedom to evolve his thought process for trying to adapt it at new discoveries.

### Keywords

**Thought experiments, paradox, imagination, prediction, philosophy.**

L'histoire des sciences est riche en expériences de physique et de chimie. Elles ont apporté de précieux renseignements aux scientifiques et, bien souvent, elles leur ont permis soit d'énoncer de nombreux principes et lois, soit d'effectuer d'importantes découvertes. Les expériences de pensée sont des essais pour résoudre un problème ou tenter d'expliquer un paradoxe en faisant uniquement appel à l'intelligence humaine. On les rencontre aussi bien en philosophie (par exemple les paradoxes de Zénon d'Élée et le malin génie de Descartes) qu'en physique et, fréquemment, elles s'avèrent très fructueuses. L'observation de certains faits conduit à la formulation d'une hypothèse que conçoit l'intelligence et l'imagination d'un scientifique ; il faut ensuite procéder à la vérification de cette hypothèse, c'est-à-dire la confirmer en invoquant de nouveaux faits. Le rôle de ces expériences de pensée est particulièrement important dans l'évolution de la chimie physique.

Dès l'Antiquité, l'imagination et l'intuition des savants s'avèrent pertinentes. Au V<sup>e</sup> siècle av. J.-C., les philosophes grecs de l'École éléate sont les premiers à étudier les principes et les conditions de la connaissance scientifique. Vers 470 av. J.-C., Leucippe de Milet, qui fut l'élève de Zénon, émet les premières idées *atomistes*. Son disciple Démocrite reprend ces idées vers 420 av. J.-C. et il soutient que la matière n'est pas infiniment divisible. La physique de Démocrite est la première physique corpusculaire mécanique ; à la dernière limite de la matière (corpuscule indivisible de la matière), il donne le nom d'*atome*. Il arrive ainsi à la conception d'atomes tous

identiques mais de formes variées. Il faudra attendre une vingtaine de siècles pour que cette hypothèse des atomes soit vérifiée.

### Les places vacantes dans la classification de Mendeleev

De tout temps et quelle que soit la discipline, les scientifiques ont trouvé nécessaire d'établir des classifications (zoologie, botanique, minéralogie...) ; c'est à partir du XIX<sup>e</sup> siècle que les chimistes essaient de classer les éléments chimiques. Dimitri Mendeleev étudie les périodicités des propriétés des 63 éléments déjà connus et le 17 février 1869, il publie un *Essai d'une (sic) système des éléments chimiques d'après leurs poids atomiques et fonctions chimiques* (titre en français sur le manuscrit original, *figure 1*). Mais il va aller au-delà de son travail systématique en imaginant l'existence de nouveaux éléments. Il n'hésite pas à laisser des places vides pour trois éléments inconnus à l'époque : l'ekabore, l'ekaaluminium et l'ekasilicium ; en 1871, il prédit leurs poids atomiques et décrit leurs propriétés ainsi que celles de certains de leurs composés avec une précision extraordinaire. Mendeleev aura la grande satisfaction d'assister à la découverte du gallium (ekaaluminium) par Paul Émile Lecoq de Boisbaudran en 1875, du scandium (ekabore) par Lars Nilson en 1879 et du germanium (ekasilicium) par Clemens Winkler en 1886 ; toutes ses prédictions seront alors largement confirmées. Pour aligner verticalement les

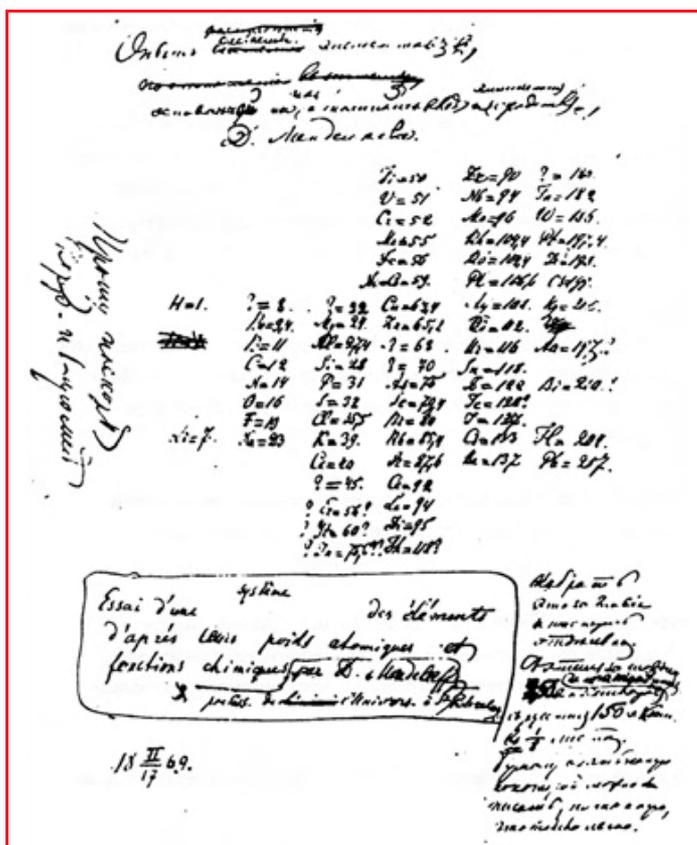


Figure 1 - Manuscrit de la publication de Mendeleev le 17 février 1869 sur lequel on peut lire le titre en français (Musée D. Mendeleev, Saint-Petersbourg, Ph). © APN.

éléments à propriétés similaires, il n'hésite pas à inverser l'ordre du tellure et de l'iode, pensant que le poids atomique du tellure est erroné ; de plus il modifie le poids atomique de certains éléments tels que l'indium et l'uranium.

De 1894 à 1898, les gaz nobles ont été découverts, mais ils n'avaient pas de places prévues dans la classification de Mendeleev ; il fallut alors ajouter un neuvième groupe à cette dernière. Les terres rares constituent la deuxième pierre d'achoppement à la classification périodique car, en 1902, Bohuslav Brauner eut l'idée de toutes les rassembler dans une case particulière au centre de la classification. Bien que satisfaisants, les travaux de Mendeleev demandaient une justification théorique car la découverte des éléments radioactifs posait un problème pour les placer dans le système périodique. En 1913, Niels Bohr décrit son modèle atomique et Henry Moseley établit que le numéro atomique est en relation simple avec le spectre de rayons X de l'élément considéré. La même année, Frederick Soddy émet l'hypothèse du phénomène d'isotopie pour expliquer la position des éléments radioactifs dans la classification périodique. Un même élément peut donc exister sous différents états massiques et occuper une seule case du système périodique. Antonius van den Brøk, scientifique amateur, identifie en 1913 le numéro atomique au numéro de la case de la classification périodique. Les éléments sont donc classés par numéro atomique croissant ; les masses atomiques peuvent varier selon la proportion des isotopes, ce qui explique bien les inversions et les prédictions de Mendeleev.

Les places vacantes dans la classification, confirmées par la loi de Moseley, ont donc servi d'indicateurs théoriques

*Le hasard n'aide que les esprits bien préparés*  
(Louis Pasteur)

des éléments à découvrir. L'interprétation quantique de la configuration électronique des atomes a encore enrichi la classification établie et imaginée par Mendeleev. Ceci montre bien que pour effectuer des découvertes fructueuses, il faut utiliser les travaux antérieurs, en accord avec la remarque de Louis Pasteur : « *Le hasard n'aide que les esprits bien préparés.* »

## Le deuxième principe de la thermodynamique et le démon de Maxwell

Le deuxième principe de la thermodynamique est un principe d'évolution, c'est-à-dire que si un changement peut se produire spontanément par une transformation irréversible, l'inverse de ce changement ne se produira jamais spontanément. Cet énoncé permet d'envisager une expérience de pensée qui ne pourra pas être observée expérimentalement. On suit tout d'abord l'évolution spontanée du rebond d'une balle sur le sol ; par la suite, à chaque rebond, la balle et le sol deviennent plus chauds (figure 2). On voit que le mouvement ordonné diminue et on constate que la direction de transformation spontanée correspond à une évolution vers la balle au repos ; toute son énergie est alors dégradée sous forme d'agitation thermique désordonnée répartie dans le sol considéré comme infini. Mais pourquoi une balle posée sur un sol chaud ne se met-elle pas d'elle-même à rebondir ? Pour que l'on puisse observer ce phénomène, il faudrait que deux conditions soient réalisées simultanément. Une partie de l'agitation thermique du sol devrait d'abord s'accumuler dans un objet unique et petit : la balle (localisation spontanée d'une multitude de vibrations aléatoires du sol dans un petit nombre d'atomes de la balle). Comme l'agitation thermique est chaotique, il faudrait ensuite que le mouvement de tous les atomes ait la même direction pour que la balle puisse s'élever au-dessus du sol. La probabilité de l'apparition de ce mouvement localisé et unidirectionnel étant quasiment nulle, il est invraisemblable de l'observer. Ce raisonnement confirme que le deuxième principe est un principe d'évolution.

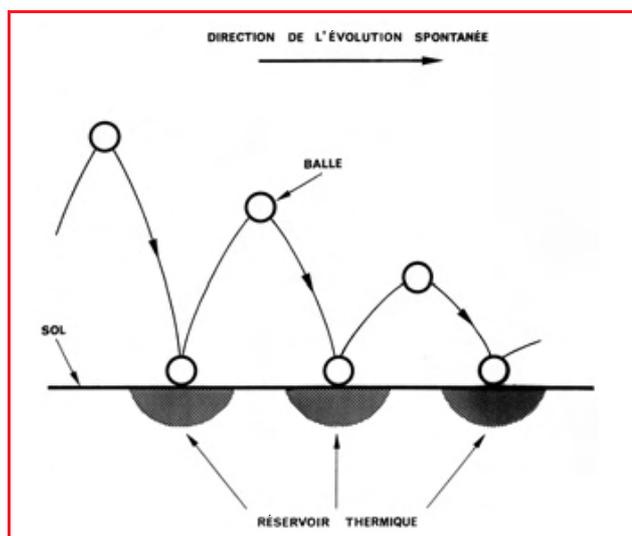


Figure 2 - Évolution spontanée du rebond d'une balle sur le sol. Pourquoi une balle posée sur un sol chaud ne se met-elle pas d'elle-même à rebondir ? (d'après P.W. Atkins).

La direction de la transformation spontanée est celle qui conduit à une dispersion chaotique de l'énergie totale : le processus inverse est irréalisable car cette dispersion chaotique de l'énergie ne peut pas se transformer en un mouvement unidirectionnel et localisé.

En 1871, dans son ouvrage *Theory of Heat* (Théorie de la chaleur), James Clerk Maxwell imagine une expérience de pensée, le démon de Maxwell, qui semble capable de violer le deuxième principe de la thermodynamique. À partir de 1860, Maxwell étudie la théorie cinétique des gaz et arrive à la conclusion que les vitesses des molécules d'un gaz obéissent à une loi de distribution statistique. Pour tenter d'expliquer l'irréversibilité des processus thermiques, Maxwell considère une boîte contenant un gaz, divisée en deux compartiments séparés par une paroi munie d'une porte. À l'échelle moléculaire, un petit diable très mobile et capable de discerner les molécules individuelles commande l'ouverture et la fermeture de la porte sans dépense d'énergie : le démon de Maxwell (figure 3). Ce démon ouvre uniquement la porte pour laisser passer de la droite vers la gauche les molécules les plus rapides et, au contraire, de la gauche vers la droite les molécules les plus lentes. Finalement, ce démon aura, sans dépense de travail, élevé la température du compartiment de gauche (la vitesse moyenne des molécules est augmentée) et abaissé celle de celui de droite (la vitesse moyenne des molécules est diminuée).

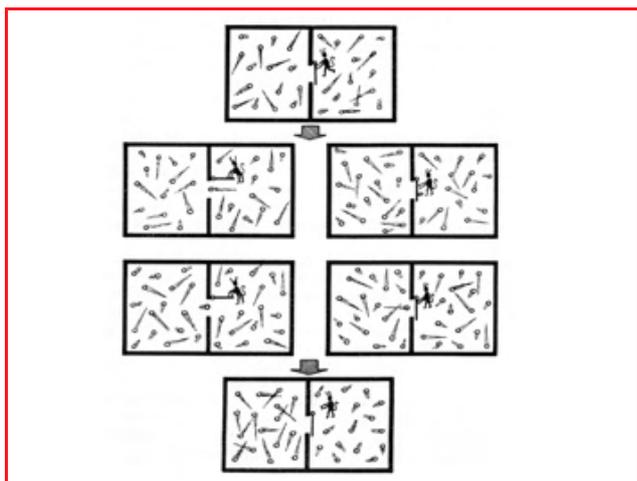


Figure 3 - Le démon de Maxwell se moque du deuxième principe de la thermodynamique. © Alberto Bandini Buti.

Le démon de Maxwell a ainsi violé le deuxième principe de la thermodynamique énoncé par Rudolf Clausius en 1850 : « Il est impossible de transporter de la chaleur d'un corps froid sur un corps chaud sans dépense de travail ou sans chute compensatrice d'un corps chaud sur un corps froid. » L'entropie du système a donc diminué sans apport d'énergie extérieure, en contradiction flagrante avec le deuxième principe. Par suite, Maxwell considère que l'irréversibilité est équivalente au passage d'un système ordonné (les molécules plus rapides dans le compartiment de gauche et les plus lentes dans le compartiment de droite) à un système moins ordonné (molécules rapides et lentes mélangées). C'est bien l'opposé de l'expérience réalisée par le démon de Maxwell. Ultérieurement quatre scientifiques ont apporté leur contribution à l'idée du démon de Maxwell. William Thomson (Lord Kelvin) lui attribue des propriétés presque « humaines ». Marian Smoluchowski établit en 1913 que le démon n'est pas nécessairement un être vivant. Leo

Szilard définit l'intelligence du démon comme une sorte de mémoire. En 1951, Léon Brillouin raisonne sur la théorie de l'information qui utilise le concept d'entropie et conclut que le démon n'aurait jamais pu opérer car dans tous les cas, il aurait provoqué l'augmentation de l'entropie et aurait respecté le deuxième principe de la thermodynamique.

## La mécanique quantique, le chat de Schrödinger et le paradoxe EPR

La mécanique quantique, introduite au début du XX<sup>e</sup> siècle, s'avère être un domaine privilégié pour les expériences de pensée ; elles ont été imaginées par quelques physiciens pour tenter d'expliquer un certain nombre de paradoxes. Un paradoxe (du grec *παρὰ*, contre, et *δόξα*, opinion) est une proposition contraire à l'opinion commune et qui va à l'encontre des idées reçues. C'est parfois une vérité qui choque par sa trop grande nouveauté.

À partir de 1925, Albert Einstein et Erwin Schrödinger entretiennent une correspondance régulière ; ils ont de plus en plus de mal à accepter l'interprétation de la physique quantique par l'École de Copenhague (principe de complémentarité : mode de pensée défendu par Niels Bohr, soutenant que la nature ondulatoire ou corpusculaire de l'électron dépend de l'instrument de mesure utilisé) et ils essaient de trouver le moyen de la prendre en défaut. Le 8 août 1935, Einstein imagine l'expérience du baril de poudre et le 19 août 1935, Schrödinger lui répond en imaginant une autre expérience de pensée qu'il qualifie lui-même de « burlesque » : le paradoxe du chat de Schrödinger. Il imagine une boîte fermée contenant un chat et un compteur Geiger capable de détecter l'émission d'une particule par un atome d'uranium ; ce compteur Geiger est relié à un dispositif qui, si l'émission de la particule issue de la désintégration radioactive a lieu, entraîne un marteau qui s'abat sur une fiole contenant de l'acide cyanhydrique, la casse, provoquant alors le dégagement du gaz mortel qui tue le chat (figure 4).

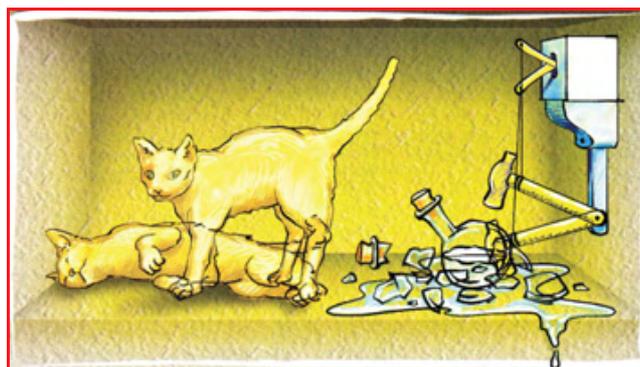


Figure 4 - Le paradoxe du chat de Schrödinger : expérience de pensée « burlesque » imaginée en 1935 par Schrödinger. © Erwin Schrödinger.

La probabilité pour que l'atome radioactif se désintègre ou ne se désintègre pas est la même. D'après la mécanique quantique, l'état du système est dans la superposition de deux états : l'atome s'est ou ne s'est pas désintégré et, par suite, a tué ou n'a pas tué le chat. Or le chat ne peut être simultanément mort et vivant : quand on ouvre la boîte, on ne trouve pas de superposition mais le chat mort ou vivant, avec la même probabilité. Selon l'interprétation de l'École de Copenhague, c'est le processus de la mesure qui crée le résultat ; sans mesure de l'état du chat, on ne peut pas dire

si le chat est mort ou vivant. Cette conclusion pose donc le problème de la mesure en mécanique quantique.

Cette expérience de pensée illustre ainsi la question cruciale de la frontière entre la mécanique classique à l'échelle macroscopique (le chat) et la mécanique quantique à l'échelle microscopique (l'atome). Les équations de la physique quantique impliquent la présence d'états superposés tandis que de telles superpositions ne sont pas observées à l'échelle macroscopique. La théorie de la décohérence permet de résoudre ce problème car elle affirme que l'état de superposition ne peut être maintenu qu'en l'absence d'interactions avec l'environnement. Or le chat qui s'intrique très vite avec cet environnement ne peut être décrit par un état quantique propre et a un comportement conforme aux lois de la physique classique. La décohérence qui tend à rétablir l'apparence classique du monde est aussi une conséquence de la notion de complémentarité et de l'intrication inévitable des systèmes complexes avec leur environnement.

Depuis plus de quatre-vingts ans, la mécanique quantique est l'objet de deux interprétations contradictoires provoquant bien souvent des débats animés. En 1969, Werner Heisenberg publie un ouvrage intitulé *Der Teil und das Ganze* (La partie et le tout) dans lequel il rappelle que les paradoxes de la mécanique quantique relèvent tout autant de la philosophie que de la science. Le 26 septembre 1927, lors de la Conférence internationale de physique tenue à Côme en Italie pour commémorer le centième anniversaire de la mort d'Alessandro Volta, Bohr intervient au sujet de deux idées qu'il considère comme très importantes : tout d'abord, il insiste sur les inégalités traduisant le principe d'incertitude établies par Heisenberg en 1926 (inégalités impliquant l'impossibilité de connaître simultanément la valeur précise de deux variables conjuguées) ; il propose ensuite le principe de complémentarité.

En octobre 1927, à Bruxelles, a lieu le cinquième Conseil de physique Solvay ayant pour thème « Électrons et photons ». Les discussions sont très animées entre Bohr et Einstein, ce dernier s'ingéniant à trouver des « Gedankenexperimenten » (expériences de pensée), expériences virtuelles imaginées pour tenter de mettre en défaut l'École de Copenhague ; mais Bohr réussit chaque fois à trouver une réponse satisfaisante. Au sixième Conseil de physique Solvay à Bruxelles en 1930, le débat entre Bohr et Einstein est toujours très vif. Ce dernier propose une expérience de pensée destinée à prouver l'incohérence de la mécanique quantique : la boîte à photons. Pour la contrer, Bohr utilise les inégalités d'Heisenberg et la théorie de la relativité générale : c'est le comble de l'ironie puisqu'Einstein sort vaincu grâce à sa propre théorie ! Ces discussions acharnées sur la mécanique quantique sont finalement bien illustrées par cette pensée d'Einstein : « *En science, ceux qui ont de l'imagination vont plus loin que ceux qui sont rigoureux.* »

Dans le but de développer et d'améliorer le dispositif de la boîte à photons, Einstein recherche une expérience de pensée pouvant conduire à la mesure indirecte mais simultanée de deux grandeurs s'excluant mutuellement telles que la position et la quantité de mouvement, ce qui serait contraire au principe d'incertitude. En 1935, en collaboration avec deux physiciens de l'Université de Princeton aux États-Unis, Boris Podolsky et Nathan Rosen, il signe un article qui paraît dans *Physical Review* : « *Can quantum mechanical description of physical reality be considered complete?* » (La description de la réalité physique par la mécanique quantique peut-elle être

considérée comme complète ?). Cet article est connu sous le nom de paradoxe EPR d'après les initiales des trois auteurs. Les lois de la mécanique quantique autorisent la formation de paires de particules intriquées (par exemple deux photons intriqués polarisés perpendiculairement l'un à l'autre) pour lesquelles les mesures des propriétés de l'une permet de connaître instantanément les propriétés de l'autre, quels que soient la distance qui les sépare ou le type de mesure que l'on effectue. Le lien immatériel à distance entre les deux particules est décrit par une fonction d'onde non séparable pour l'ensemble du système. Pour Einstein, une telle situation est impossible et il pense à l'intervention de variables cachées encore inconnues en 1935.

Il faudra attendre 1964 pour qu'une étape décisive soit franchie quand John Bell, un théoricien irlandais, démontre que pour deux particules intriquées, les prédictions quantiques sont incompatibles avec tout modèle intégrant de façon explicite des variables cachées (ou paramètres supplémentaires). En 1982, le physicien français Alain Aspect réalise à l'Institut d'optique à Orsay une expérience montrant pour la première fois que l'intrication quantique de deux photons existe effectivement avec toutes les propriétés annoncées. C'est donc la théorie de Bohr qui est correcte : la mécanique quantique décrit totalement l'ensemble des objets infiniment petits ; c'est une théorie complète et il n'y a pas de variables cachées. Cependant, le défi d'Einstein lancé avec le paradoxe EPR permet aujourd'hui d'accéder à la cryptographie quantique, à la téléportation et, dans l'avenir, de mettre au point l'ordinateur quantique.

## Les particules élémentaires et l'Univers

Actuellement, les scientifiques sont particulièrement intéressés par l'énigme que constituent les particules élémentaires et l'Univers. En 1964, le physicien écossais Peter Higgs imagine le boson qui porte son nom (*figure 5*), invention réa-

*En science, ceux qui ont de l'imagination vont plus loin que ceux qui sont rigoureux*  
(Albert Einstein)

lisée indépendamment la même année par les physiciens belges François Englert et Robert Brout. Un boson est une particule qui transmet des forces, c'est-à-dire une particule d'interaction ; le boson de Higgs donne leur masse aux particules élémentaires. Plongées

dans le champ de Higgs, les particules interagissent avec lui, ce qui les ralentit et, par suite, diminue leur vitesse : elles ont donc acquis une masse. L'effet du champ de Higgs est l'équivalent d'une sorte de viscosité du vide pour les particules qui le traversent. Cependant, le boson de Higgs reste insaisissable et pourtant c'est le chaînon manquant du modèle standard. Cette hypothèse théorique du boson de Higgs doit être confirmée expérimentalement par les collisionneurs de particules.

Le plus grand accélérateur actuel de particules, le LHC (« large hadron collider », *figure 6*), se situe à Genève au CERN (Centre européen de recherche nucléaire). Ce grand collisionneur de hadrons, mis en route brièvement en septembre 2008 et redémarré en mars 2010, permettra sans doute de mettre en évidence le boson de Higgs ; l'énergie mise en jeu lors des collisions entre deux protons est de 14 téraélectronvolts, la plus

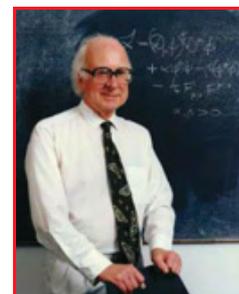


Figure 5 - Peter Higgs, physicien écossais né en 1930, professeur à l'Université d'Édimbourg. © M. Cimadevila/CERN.

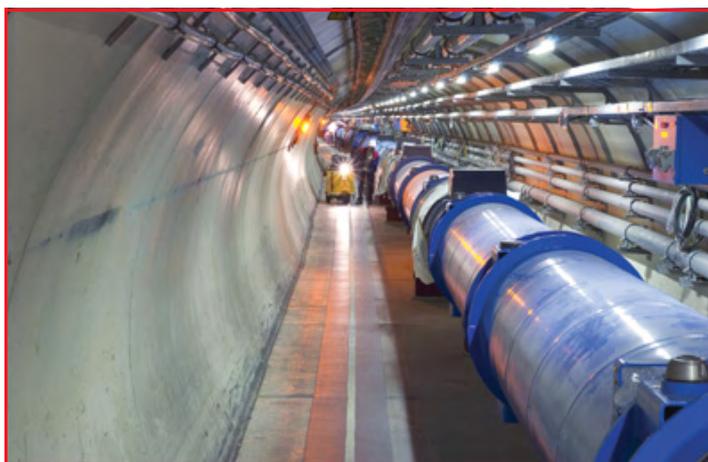


Figure 6 - Le LHC est un anneau de 27 km de circonférence, situé à 100 m sous terre. © CERN.

grande énergie jamais atteinte. L'outil idéal pour trouver ce boson serait un collisionneur électron-positron formé de deux accélérateurs linéaires face à face, l'ILC (« international linear collider ») ou mieux encore, le CLIC (« compact linear collider ») ; ces collisionneurs permettront d'atteindre un gradient accélérateur de 150 mégaelectronvolts par mètre. Leur construction annoncée pour 2020-2030 semble constituer un espoir pour traquer l'infiniment petit.

Il faut donc s'attendre à des découvertes parfois surprenantes dont on ignore quelles seront les conséquences théoriques. La physique des particules a incontestablement une envergure philosophique puisque, bien souvent, les certitudes et les doutes se côtoient. Les prochaines avancées influenceront certainement sur la réflexion philosophique en l'obligeant à se mobiliser pour ouvrir de nouveaux chemins de pensée. Quand un scientifique imagine une expérience de pensée, son esprit effectue un effort pour considérer une idée sous toutes ses formes. Il réfléchit, c'est-à-dire qu'il revient sur sa pensée pour l'approfondir ; son esprit se replie sur lui-même pour envisager le pour et le contre de son idée première, pour la modifier s'il y a lieu ou bien lui en substituer une autre. La pensée caractérise une opération de l'esprit dans son sens philosophique le plus large. En effet, l'esprit selon le mot remarquable de Nicolas Malebranche « *a toujours du mouvement pour aller plus loin.* » Aller plus loin, c'est dans le cas du scientifique imaginer, prévoir ce que sera la science dans l'avenir, en conservant la faculté de modifier son raisonnement pour l'adapter aux nouvelles découvertes.

Le grand collisionneur LHC, qui opère à des niveaux d'énergie très élevés, permettra sans doute de résoudre tout grandes énigmes de la physique.

Tout d'abord, la découverte du boson de Higgs parachèvera le modèle standard ; l'enjeu de la connaissance de la matière consiste à dépasser les modèles théoriques actuels en obtenant par l'expérience des résultats capables de les contredire.

Ensuite, l'exploration de la supersymétrie pourra expliquer pourquoi la matière visible ne représente qu'un très faible pourcentage de la masse totale de l'Univers ; la matière noire et surtout l'énigmatique énergie noire (en plus grande proportion) qui rend compte de l'accélération de l'Univers se partagent le reste. La validation de la supersymétrie favorisera l'unification des quatre forces fondamentales existant dans la Nature.

Puis l'élucidation du mystère que constitue l'antimatière sera réalisée ; en effet, la matérialisation (création d'un

couple particule-antiparticule à partir d'énergie) et le phénomène inverse, l'annihilation (création d'énergie par collision entre une particule et son antiparticule) doivent se produire dans la même proportion. L'Univers devrait contenir des quantités égales de matière et d'antimatière. En réalité, l'antimatière est rare : pour quelles raisons ?

Enfin, les conditions de l'Univers qui existaient quelques milliardièmes de seconde après le big bang seront recréées ; la matière se trouvait alors sous la forme d'un plasma constitué de quarks et de gluons. En se refroidissant, les quarks ont formé les protons, les neutrons et les autres particules élémentaires. Les collisions entre des ions libéreront les quarks et les scientifiques pourront voir comment ils réagissent pour créer la matière.

Il se peut que le LHC fasse découvrir aux scientifiques l'existence de nouveautés auxquelles ils ne s'attendaient pas. Les expériences de pensée seront donc, dans l'avenir, un outil de choix pour essayer de résoudre les problèmes posés par la constitution de la matière, et ceci quelle que soit l'échelle envisagée. L'intelligence humaine et l'imagination des scientifiques ont encore un bel avenir devant elles.

### Pour aller plus loin

- Bandini Buti A., *I quanti di Planck*, Delfino, 1963.
- Bachelard G., *Le pluralisme cohérent de la chimie moderne*, Vrin, 1973.
- Hurwic J., Rôle des concepts théoriques dans la recherche expérimentale, *L'Act. Chim.*, oct. 1975, p. 3.
- Atkins P.W., *Chimie physique* (2 vol.), Tec & Doc Lavoisier/Vuibert, 1982.
- Pais A., *Subtle is the Lord*, Oxford University Press, 1982.
- Segré E., *Les physiciens modernes et leurs découvertes*, Arthème Fayard, 1984.
- Gribbin J., *Le chat de Schrödinger*, Le Rocher, 1988.
- Ruhla C., *La physique du hasard*, Hachette, 1989.
- D'Espagnat B., *Penser la science ou les enjeux du savoir*, Gauthier-Villars/Bordas, 1990.
- Lescuyer C., *Les éléments dans tous leurs états*, Oxane, 1992.
- Bieuzunski M., *Histoire de la physique moderne*, La Découverte, 1993.
- Talbot J., *Les éléments chimiques et les hommes*, Sirpe, 1995.
- Depovere P., *La classification périodique des éléments*, Debrøek Université, 1999.
- Haroche S., *Physique quantique*, Collège de France/Arthème Fayard, 2004.
- Aspect A., Grangier P., Des intuitions d'Einstein aux bits quantiques, *Pour la Science*, 2004, 326, p. 120.
- Peruzzi G., Maxwell, dossier « Les génies de la Science », *Pour la Science*, 2005, 24, p. 106.
- Haroche S., Raimond J.-M., Brune M., Le chat de Schrödinger se prête à l'expérience, *Les Dossiers de la Recherche*, 2005, 18, p. 76.
- Cerf N., Gisin N., L'étrange pouvoir de l'intrication quantique, *Les Dossiers de la Recherche*, 2005, 18, p. 84.
- Le paradoxe du chat de Schrödinger, *Sciences et Avenir*, 2006, 146.
- Colas P., Tuchming B., Qui attrapera le Higgs ?, *Les Dossiers de la Recherche*, 2006, 23, p. 20.
- Klein E., *Il était sept fois la révolution, Albert Einstein et les autres...*, Flammarion, 2007.
- Smolin L., *Rien ne va plus en physique*, Dunod, 2007.
- Davier M., *LHC : enquête sur le boson de Higgs*, Le Pommier, 2008.
- Peruzzi G., Niels Bohr, dossier « Les génies de la Science », *Pour la Science*, 2008, 34, p. 20.
- Klein E., Une matière à penser, *Dossier pour la Science*, 2009, 62, p. 4.
- Quigg C., Le Higgs et autres quêtes du LHC, *Dossier pour la Science*, 2009, 62, p. 18.



#### Françoise Thévet\*

est maître de conférences honoraire de chimie physique et de chimie minérale à la Faculté des sciences pharmaceutiques et biologiques de l'Université Paris Descartes.

\* Courriel : [jerome.dugue@parisdescartes.fr](mailto:jerome.dugue@parisdescartes.fr) (préciser le destinataire).

# Les cristaux liquides

Les cristaux liquides ont été découverts en 1888 par le botaniste autrichien Friedrich Reinitzer (1857-1927). Au cours de ces quarante dernières années, ils sont passés du stade de simple curiosité de laboratoire à celui de matériau clé pour la réalisation d'écrans plats.

## Les matériaux mésomorphes thermotropes

Lorsqu'ils sont chauffés, plus de 25 000 composés organiques passent par un ou plusieurs états intermédiaires fluides et biréfringents (figure 1) appelés mésophases ou plus communément *cristal liquide*.

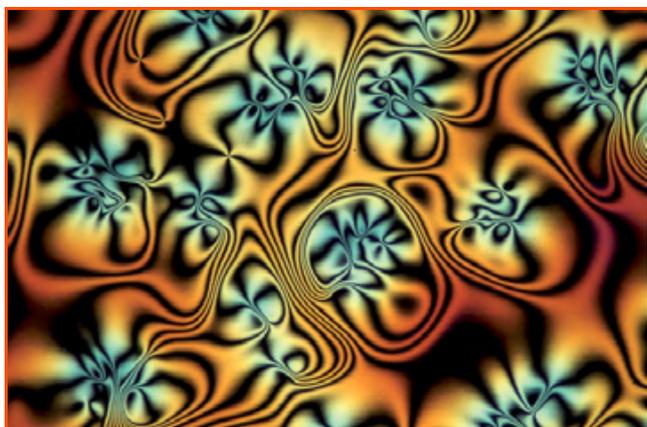


Figure 1 - Observation au microscope optique (x300) d'une phase nématique (Dr. Oleg Lavrentovich, Liquid Crystal Institute, Kent, États-Unis, [www.nikonsmallworld.com](http://www.nikonsmallworld.com), © 2011 Nikon Instruments Inc.).

Les mésophases calamitiques, composées de molécules ayant une forme de bâtonnet, sont de loin les plus étudiées. Elles sont caractérisées par le fait que les molécules sont en moyenne parallèles à une direction donnée  $\vec{n}$ , appelée directeur. Dans la phase nématique notée N, le centre de masse des molécules ne présente pas d'ordre de position. La répartition des centres de masse en couches parallèles conduit aux phases smectiques S (figure 2). On dénombre un peu plus d'une dizaine de phases smectiques. L'introduction d'un centre asymétrique dans une molécule mésomorphe provoque une torsion de la phase lorsque la symétrie de celle-ci le permet. En particulier, la chiralité confère à la mésophase

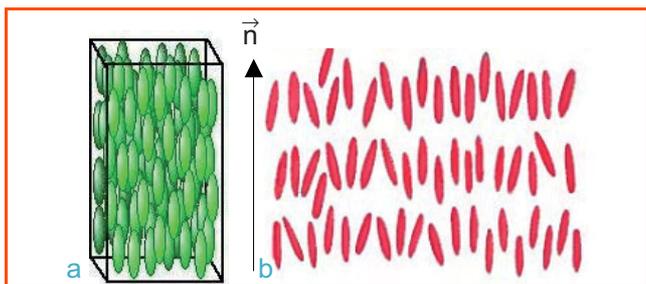


Figure 2 - a) Phase nématique N, b) représentation schématique des phases smectiques S.

N une structure hélicoïdale notée  $N^*$ , appelée cholestérique. Seule la phase nématique s'est imposée en visualisation.

## Structure chimique des calamitiques

Le trait commun des molécules calamitiques est leur forte anisotropie géométrique combinée à une certaine rigidité. Schématiquement, la plupart des mésogènes calamitiques possède un cœur mésogène rigide et deux chaînes latérales dont l'une au moins est souple (figure 3).

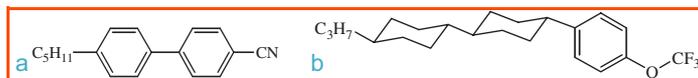


Figure 3 - Exemples de molécules calamitiques : a) une des premières molécules stables, ayant une phase N proche de la température ambiante ; b) exemple de molécule utilisée dans la formulation de mélanges N actuellement commercialisés par Merck pour les afficheurs N en hélice à matrice active.

## Propriétés physiques des cristaux liquides nématiques

Les cristaux liquides possèdent un ensemble de propriétés uniques qui sont à l'origine de leur utilisation en optique et en visualisation. Dans ce qui suit, nous nous limiterons au rappel des principales propriétés des cristaux liquides nématiques.

### Biréfringence et anisotropie diélectrique

La phase nématique est un milieu uniaxe caractérisé par sa biréfringence  $\Delta n$  et son anisotropie diélectrique  $\Delta \epsilon$ . Selon la structure chimique de la molécule, la biréfringence  $\Delta n = n_{//} - n_{\perp}$  peut varier de 0,05 à 0,25, et l'anisotropie diélectrique  $\Delta \epsilon = \epsilon_{//} - \epsilon_{\perp}$  peut être positive ou négative. C'est grâce à l'existence d'une anisotropie diélectrique non nulle que les cristaux liquides peuvent s'orienter sous champ électrique.

### Propriétés élastiques

Toute déformation élastique d'une phase nématique peut se décomposer en trois déformations fondamentales : la déformation en éventail, la déformation en torsion, et la déformation en flexion.

À chacune de ces déformations est associée une constante élastique K (respectivement  $K_{11}$ ,  $K_{22}$  et  $K_{33}$ ) qui est remarquablement faible (de l'ordre de quelques  $10^{-12}$  N). Il est donc facile de déformer un cristal liquide.

### Action de champs extérieurs

Les cristaux liquides ont la faculté de s'orienter aisément sous l'action d'un champ magnétique ou d'un champ électrique extérieurs. De plus, des interactions complexes entre le cristal liquide et les surfaces solides qui limitent la phase sont capables d'imposer une orientation « à longue distance » des molécules qui la constituent.

## Applications des cristaux liquides

Grâce à leurs propriétés originales, les matériaux mésomorphes ont trouvé des applications dans des domaines aussi différents que :

- les capteurs de température basés par exemple sur la forte variation du pas d'hélice de la phase N\* avec la température (certains thermomètres bon marché) ;
- les arts décoratifs, mettant à profit les propriétés optiques spécifiques des cristaux liquides. La réflexion sélective de la lumière sur des lames de N\* en texture de Grandjean et l'évolution des propriétés optiques en fonction de l'angle de vue étant les effets les plus exploités dans ce domaine ;
- l'optique non linéaire quadratique et cubique ;
- les composants optiques ;
- la visualisation, allant des petits afficheurs utilisés dans les montres et les calculettes jusqu'aux écrans de télévision haute définition. C'est bien entendu dans le domaine de la visualisation que les efforts de recherche et de développement sont les plus intenses. Plusieurs effets électro-optiques sont aujourd'hui exploités comme l'« effet nématique en hélice », la « commutation dans le plan » (IPS pour « in plane switching »), le « mode verticalement aligné ».

### L'effet nématique en hélice

#### Principe

Le principe de fonctionnement d'une cellule nématique en hélice est schématisé sur la *figure 4*. Un film mince (typiquement 5-6 µm) de cristaux liquides N d'anisotropie diélectrique positive est inséré entre deux lames de verre recouvertes d'un conducteur transparent (oxyde d'indium et d'étain, ITO) et traitées de manière à induire un ancrage planaire non dégénéré. Les deux directions d'alignement D<sub>1</sub> et D<sub>2</sub> sont tournées de 90°. Afin de remplir les conditions aux limites, le directeur de la phase cristal liquide tourne d'un quart d'hélice. En simplifiant, on peut dire qu'une telle structure fait tourner de 90° la direction de polarisation d'une lumière incidente linéairement polarisée. Dans la configuration de la *figure 4*, la cellule non adressée transmet la lumière. Lorsqu'on applique une tension supérieure à la tension seuil, les molécules de cristal liquide s'orientent parallèlement au champ électrique et la lumière ne passe plus. Les écrans à cristaux liquides (LCD pour « liquid crystal display ») sont donc des systèmes passifs qui ne font que moduler l'intensité lumineuse. Dans de nombreuses applications, un rétroéclairage est donc nécessaire pour visualiser l'image que l'on désire générer.

Pour obtenir la couleur, on ajoute des filtres colorés qui sont en général des pigments rouges, verts et bleus incorporés dans un film de polymère (gélatine par exemple).

#### L'adressage

Quelle que soit la complexité de l'écran considéré, celui-ci est toujours composé de points élémentaires (ou pixels) qu'il faut amener à l'état de transparence désiré en appliquant la tension adéquate afin de restituer l'information à visualiser.

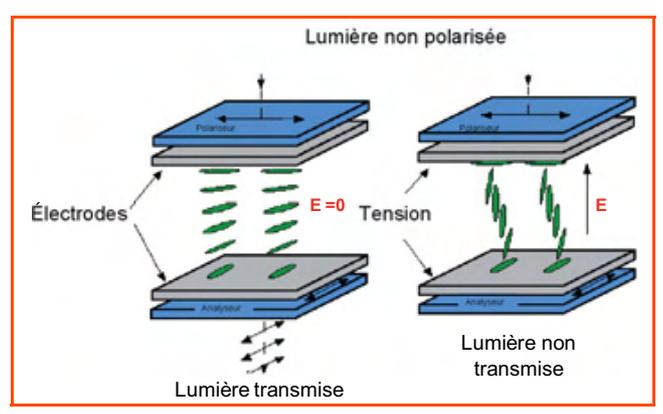


Figure 4 - Principe de fonctionnement d'une cellule nématique en hélice.

Aujourd'hui, deux techniques d'adressage sont couramment utilisées : le multiplexage direct et la matrice active. Dans les deux approches, l'écran est converti en un système matriciel composé de deux réseaux orthogonaux d'électrodes (N lignes et M colonnes) dont les croisements définissent les pixels. L'adressage multiplexé est simple à mettre en œuvre, mais voit le contraste de l'image diminuer lorsque le nombre de lignes augmente. En pratique, on se limite à un taux de multiplexage de 100 pour les afficheurs N en hélice.

Le seul moyen d'obtenir des écrans à haute densité d'information est de commander chaque pixel par un transistor (matrice active, AM-LCD). La technologie la plus employée actuellement consiste à déposer les transistors en couche mince sur un substrat de verre (TFT pour « thin film transistor »). La majorité des TFT utilise le silicium amorphe (a-Si :H) comme semi-conducteur.

## Conclusions

Grace aux progrès de la microélectronique et à la mise au point de mélanges de cristaux liquides bien adaptés aux besoins des écrans plats haute définition, les écrans à cristaux liquides font partie de notre vie quotidienne. Aujourd'hui, des écrans couleurs haute définition ayant une diagonale supérieure à 1 m sont commercialisés à un prix « accessible ». L'utilisation des LED pour le rétroéclairage a permis de diminuer encore l'épaisseur des écrans. La prochaine étape sera l'avènement de l'image 3D de qualité et peu onéreuse.

**Pour aller plus loin**

- Cet article résume et actualise une première version parue dans le numéro spécial « Les matériaux : du fondamental aux applications », *L'Act. Chim.*, mars 2002, p. 95.
- de Gennes P.-G., Prost J., *The Physics of Liquid Crystals*, 2<sup>d</sup> ed., Clarendon Press, 1993.
- *Handbook of Liquid Crystals* (4 vol.), D. Demus, J. Goodby, G.W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill (eds), Wiley-VCH, 1998.
- Mitov M., *Les cristaux liquides*, Collection Que sais-je ?, Presses Universitaires de France, 2000.
- [http://en.wikipedia.org/wiki/Liquid\\_crystal](http://en.wikipedia.org/wiki/Liquid_crystal)

Cette fiche a été préparée par **Pierre Le Barny**, Thales Research and Technology France, 1 avenue Augustin Fresnel, Campus Polytechnique, F-91767 Palaiseau Cedex. Courriel : pierre.lebarny@thalesgroup.com  
 Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par un comité éditorial mené par Jean-Pierre Foulon, Véronique Nardello-Rataj et Michel Quarton. Cette nouvelle rubrique, lancée dans le cadre de l'Année internationale de la chimie, a pour but de mieux faire comprendre l'apport de la chimie dans notre vie quotidienne (hygiène, habitat, confort, santé...) grâce à des fiches courtes, utilisables notamment par les professeurs de l'enseignement secondaire. N'hésitez pas à proposer votre contribution (contact : bleneau@lactualitechimique.org) !



## Prix Pierre Potier et prix ChemStart'Up 2011



L'appel à candidatures est lancé pour le prix de « l'innovation en chimie en faveur du développement durable », organisé par la Fédération Française pour les sciences de la Chimie (FFC), en collaboration avec l'Union

des Industries Chimiques (UIC) et sous la tutelle du Ministère de l'Industrie, ainsi que pour le prix qui lui est associé qui récompense une jeune entreprise innovante. Les dossiers de candidatures sont à adresser **avant le 15 avril 2011**.

• Plus d'informations sur [www.fcc-asso.fr](http://www.fcc-asso.fr)

## Nomination

### Clément Sanchez, titulaire de la chaire de Chimie des matériaux hybrides au Collège de France



La chimie des matériaux hybrides, qui s'est développée depuis une vingtaine d'années, est au carrefour de la physique, de la biologie et de la science des maté-

riaux. Ces nouveaux matériaux, que l'on retrouve dans les secteurs de l'automobile, de la construction, de l'énergie, de l'environnement, de la micro-optique et de la micro-électronique... sont des nanocomposites dans lesquels des composantes organiques ou biologiques et minérales sont intimement mélangées à l'échelle moléculaire. Ils possèdent des propriétés singulières et innovantes qui suscitent un fort intérêt, aussi bien dans le monde universitaire que dans le monde industriel. C'est pourquoi le Collège de France vient de créer une **chaire de Chimie des matériaux hybrides** et nommé titulaire **Clément Sanchez**, l'un des chefs de file de ce domaine au niveau international. Il a donné sa leçon inaugurale le 10 février dernier et les cours et séminaires associés peuvent être suivis les mercredis à 16 h depuis début mars (entrée libre dans la limite des places disponibles).

Directeur de l'Unité « Chimie de la matière condensée de Paris » (UMR CNRS-UPMC 7574), le professeur Sanchez conçoit et élabore des matériaux permettant de développer des réponses innovantes aux préoccupations actuelles dans les domaines de l'environnement (catalyse, capteurs, biocapteurs, biocatalyseurs...), de l'énergie (composants pour batteries, cellule photovoltaïque...) et de la médecine (vecteurs thérapeutiques, imagerie médicale...). Ses travaux ont

abouti à une quarantaine de brevets et lui ont valu de nombreuses distinctions : Médaille d'argent du CNRS en 1995, prix Gay-Lussac Humbolt en 2008, prix Catalan Sabatier de la Société de chimie espagnole et prix Pierre Sûe de la SCF en 2009\*, Grand prix de l'IFP de l'Académie des sciences en 2010.

• Programme et vidéos des conférences sur [www.college-de-france.fr/default/EN/all/chi\\_mah](http://www.college-de-france.fr/default/EN/all/chi_mah)

\* Voir *L'Act. Chim.*, 2009, 333, p. 71.

## Industrie

### Arkema s'associe à l'INES pour développer les polymères dans le photovoltaïque



Apolhya™ Solar est un nouveau thermoplastique développé par Arkema à base de copolymères nanostructurés, destiné à l'encapsulation des cellules photovoltaïques dans la nouvelle génération des panneaux solaires, y compris les modules flexibles. Photo : Antoine Icard/© Arkema.

Grâce à leur potentiel d'innovation, les polymères accompagnent le développement des panneaux photovoltaïques, en particulier pour protéger les composants et accroître leur performance et durée de vie. Déjà présent sur ce marché depuis 2001, Arkema propose des matières plastiques techniques destinées à répondre à deux objectifs : allonger la durée de vie des panneaux et rendre leur fabrication plus rapide et moins coûteuse. Fort de cette expertise, Arkema a choisi de renforcer sa recherche en s'associant au CEA sur le site de l'Institut national de l'énergie solaire (INES)\*, près de Chambéry, pour créer en France le premier laboratoire de recherche mixte privé/public dédié au développement des matériaux polymères dans les différentes technologies de modules photovoltaïques.

Ce nouveau laboratoire permettra de combiner l'expertise d'Arkema dans les polymères, les films polymères et les nanomatériaux, aux compétences des équipes du CEA à l'INES dans la conception et les procédés d'élaboration de modules photovoltaïques innovants, silicium et couches minces. La collaboration est prévue dans un premier temps pour une durée de quatre ans.

• Source : Arkema, 27 janvier 2011.

\* Fondé en 2006, l'INES a pour vocation de regrouper la majorité des acteurs français de la recherche dans le domaine de l'énergie solaire,

soit plus de 200 chercheurs issus du CEA, du CNRS et de l'Université de Savoie. À terme, ce sont plus de 500 chercheurs, ingénieurs, techniciens et formateurs qui seront accueillis afin de faire de l'INES un leader européen et une référence mondiale des énergies solaires. [www.ines-solaire.org](http://www.ines-solaire.org)

### Un procédé inédit de recyclage des terres rares mis au point par Rhodia



Photo : Riffet Daniel/© Photothèque Rhodia.

Leader mondial des formulations à base de terres rares, Rhodia vient de mettre au point un nouveau procédé de récupération et de séparation des terres rares contenues dans les lampes basse consommation usagées. Issue des programmes de recherche menés par le groupe depuis de nombreuses années sur le cycle de vie de ses produits, cette filière originale de recyclage des poudres luminophores ouvre de nouvelles perspectives environnementales et économiques à l'échelle européenne.

Une fois collectées puis triées, les lampes usagées sont à ce jour traitées par des sociétés spécialisées qui en valorisent ensuite les différents composants (verre, métaux, plastiques, mercure). Les poudres luminophores, concentrées en terres rares, sont quant à elles mises en décharge. Grâce au nouveau procédé développé, elles pourront désormais être recyclées dans les usines du groupe à Saint-Fons, puis à La Rochelle, cette dernière détenant un savoir-faire unique en Europe en matière de séparation des terres rares. Alors que la demande mondiale en terres rares connaît un essor supérieur à 6 % par an, ce projet ouvre la voie à de nouvelles sources de terres rares directement adaptées aux besoins du marché. Cette filière devrait être opérationnelle dès le premier trimestre 2012.

• Source : Rhodia, 13 janvier 2011.

22-24 novembre 2011

### « Chimie pour un développement durable : procédés, énergie et environnement »

Colloque Recherche  
de la Fédération Gay-Lussac  
ECPM, Strasbourg

Date limite de soumission  
de communications orales  
ou par affiche : 31 mars 2011.

• <http://colloquefgl.u-strasbg.fr>

## John Bennett Fenn (1917-2010)



Il y a des disparitions qui peuvent attrister la communauté scientifique planétaire. Celle de John Bennett Fenn, décédé à Richmond (VA, États-Unis) le 10 décembre dernier, à l'âge de 93 ans (il était né à New York en

1917), est de celles-ci, tant le personnage était une icône de la spectrométrie de masse, notamment depuis l'attribution du prix Nobel de chimie 2002 qu'il partagea avec Koichi Tanaka et Kurt Wüthrich. Son nom est durablement attaché au mécanisme d'ionisation des macromolécules, dépourvues de volatilité à pression atmosphérique, désigné par le terme « electrospray », et dont il sut procurer des ailes à de tels éléphants, comme il en fit l'analogie dans sa conférence lors de la remise de son prix. Grâce à lui, la spectrométrie de masse est aujourd'hui incontournable pour la recherche moléculaire, que ce soit à des fins de chimie, de physique ou de biochimie.

Son parcours fut étonnant, marqué par une première expérience dans l'industrie, avant de faire une longue carrière fructueuse à l'université américaine, notamment à Princeton, Yale, puis Virginia Commonwealth University. Il fut un véritable physico-chimiste, dont les travaux fondamentaux sur les faisceaux moléculaires auraient pu, à eux seuls, lui valoir la reconnaissance des Nobels en physique bien avant 2002. Il avait acquis le savoir nécessaire pour résoudre le problème de chimie auquel il s'intéressa à l'Université de Yale à partir de 1975. Car on lui doit moins le processus de production des ions en phase gazeuse – il était déjà bien décrit par Malcom Dole dès 1968 et a été peu modifié depuis, jusqu'à aujourd'hui –, que la méthode pour échantillonner ces espèces chargées en phase gazeuse, depuis la pression atmosphérique, vers le vide de l'analyseur où ils peuvent être mesurés – soit à franchir une barrière de dix ordres de grandeur. John B. Fenn connaissait les régimes turbulents des flammes à haute pression, savait fabriquer les dispositifs pour observer les faisceaux moléculaires sous ultraviolet, et avait le savoir et le génie pour contourner cette barrière de pression que ses prédécesseurs n'avaient su franchir. Il fut également le premier à interpréter les signaux produits par electrospray, et voir que derrière l'apparente complexité du signal engendré par certaines protéines, on pouvait reconnaître et mesurer la trace de la molécule intacte. En vrai physico-chimiste, ses talents ont été salués tant par les théoriciens de la physique que par ceux de la chimie, même si c'est en biochimie que les applications de ses recherches sont aujourd'hui les plus nombreuses – on ne saurait mieux illustrer le caractère transdisciplinaire de certaines découvertes.

Auteur d'un livre et d'une centaine de publications durant sa longue carrière, le dernier article à l'âge de 90 ans ayant paru dans *Proceedings of the National Academy of Sciences*\*, ses publications ont eu un impact d'autant plus fort qu'elles ont été relativement parcimonieuses. L'homme était particulièrement jovial, cultivé, aimable et attachant, se rendant disponible pour toutes les occasions qui lui furent offertes par ses pairs, notamment depuis 2002. Il n'est donc pas surprenant que la communauté scientifique dans son ensemble, par delà les frontières, lui rende un dernier hommage, et lui témoigne de toute sa reconnaissance pour les travaux qu'il a accomplis.

**Patrick Arpino**

Division Chimie analytique, SCF

\*PNAS, 2007, 104, p. 1111-1117.

## Enseignement et formation

### Faites votre thèse avec l'Ademe

L'objectif de cet appel à projets est la sélection de doctorants dans le cadre de thèses associant un candidat, un laboratoire et, généralement, un partenaire cofinancier. Depuis 1992, 1 500 étudiants ont bénéficié de ce programme.

• **Date limite de réception des dossiers : 31 mars 2011.**  
<http://www2.ademe.fr/servlet/getDoc?cid=96&m=3&id=73721&p1=1>

### Convention FGL-ECUST

Jean-Marc Le Lann, président de la Fédération Gay-Lussac (FGL), et Xuhong Quian, président de l'East China University of Science and Technology de Shanghai (ECUST), ont signé une convention en novembre dernier. Cette signature concrétise l'ouverture d'un programme sino-français inauguré en septembre 2009, dans lequel sont engagés plus de 60 étudiants chinois. La première promotion intégrera, en septembre 2012, l'une des 19 écoles d'ingénieurs en chimie et génie chimique de la FGL. Ce programme permettra également aux élèves ingénieurs français ayant une connaissance suffisante du chinois d'effectuer leur dernière année d'étude à l'ECUST pour y poursuivre des enseignements de Master.

• **Source : FGL, 3 janvier 2011.**

### Stockholm Junior Water Prize 2011

Vous avez entre 12 et 20 ans ? Participez au prix Nobel international junior de l'eau – le Stockholm Junior Water Prize ! En France, il existe trois prix dotés de 1 000 euros chacun (Techniques innovantes, Actions de terrain, Mobilisation du public). L'un des projets, sélectionné par le jury français, participera à la finale à Stockholm.

• **Date limite de dépôt des dossiers : 8 avril 2011.**  
[www.juniorwaterprize.fr](http://www.juniorwaterprize.fr)

## Santé et environnement

### Santé-environnement : les grandes priorités

En janvier dernier, le Ministère de l'Écologie et du Développement durable a présenté les principales priorités du Gouvernement en matière de santé environnementale, dans le cadre du deuxième Plan national Santé Environnement (PNSE2) 2009-2013. Parmi les actions prévues :

- l'amélioration de la qualité de l'air intérieur et extérieur : entrée en vigueur en janvier 2012 d'un nouvel étiquetage avec niveau d'émission sur la base de dix substances préoccupantes pour les produits de construction et de décoration ; surveillance de la qualité de l'air obligatoire

dans tous les lieux accueillant des populations sensibles d'ici 2015 ;

- le développement de la biosurveillance : étude début 2012 de l'imprégnation de la population à certaines substances présentes dans l'environnement (métaux, pesticides, PCB, dioxines, phtalates...);

- la lutte contre la pollution chimique : poursuite du règlement REACH avec l'évaluation des 3 400 substances chimiques enregistrées depuis novembre 2010 ; mise en œuvre de la déclaration obligatoire des nanomatériaux mis sur le marché en France (un décret sera notifié à la Commission européenne début 2011 ; cette initiative inédite en Europe donnera à la France de l'avance dans l'encadrement de l'utilisation des nanotechnologies) ; plan d'action sur la réduction des résidus médicamenteux dans l'eau.

• **Source : Ministère de l'Écologie, du Développement durable, des Transports et du Logement, 27 janvier 2011.**

### Participez à la Semaine du développement durable

Chaque année, le Ministère du Développement durable invite les entreprises, les associations, les services publics, les collectivités et les établissements scolaires à promouvoir, **du 1<sup>er</sup> au 7 avril**, les principes du développement durable. L'objectif de cette opération est de sensibiliser les Français aux enjeux du développement durable et inciter chacun à adopter des comportements plus responsables.

En 2010, près de 3 700 participants ont répondu à l'appel à projets en organisant des événements partout en France : villages associatifs, projections de films, expositions, festivals, ateliers...

Alors en 2011, un seul mot d'ordre : « Passez au durable, ça marche ! » Les changements de comportements mis en œuvre par tous et dans tous les domaines seront mis à l'honneur.

• **Date limite de réception des dossiers : 31 mars 2011.**  
[www.semainedudeveloppementdurable.gouv.fr/spip.php?article73](http://www.semainedudeveloppementdurable.gouv.fr/spip.php?article73)

## Chimie et vie quotidienne

### Journées de Chamonix 2011

**Du 25 au 28 avril** prochain aura lieu à Chamonix la nouvelle édition des Journées internationales sur la communication, l'éducation et la culture scientifique, technique et industrielle autour du thème « **L'idée de nature dans l'éducation et la médiation scientifique** ». Depuis trente ans, ces journées rassemblent médiateurs, enseignants, formateurs et chercheurs et constituent un moment unique de rencontre entre pratiques, recherches et réflexions dans les domaines de l'éducation, de la culture et de la communication scientifique.

• [www.jies-chamonix.org](http://www.jies-chamonix.org)

## Livres



**New trends in polymer science  
Macromolecular symposia  
(vol. 283-284)**

K. Matyjaszewski, R. Advincula,  
E. Saldivar-Guerra, G. Luna-Bárenas,  
R. González-Núñez (eds)  
390 p., 132 €  
Wiley-VCH, 2009

Cet ouvrage rassemble la plupart des communications (43) qui ont été présentées à Macromex 2008, le premier « US-Mexico symposium on advances in polymer science » qui s'est tenu en décembre 2008 à Los Cabos, au Mexique.

Bien que Kris Matyjaszewski, bien connu des polyméristes pour ses travaux sur la polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome (ATRP), figure en tête des organisateurs, la très grande majorité des résultats figurant dans ce livre émane d'équipes mexicaines.

La science des polymères est aujourd'hui très vaste, et on ne s'étonnera pas de trouver des articles extrêmement variés dans ce qui peut être considéré comme un panorama de la recherche mexicaine dans ce domaine. Il en résulte un livre extrêmement dense, dont la présentation n'est pas particulièrement attrayante ; la lecture est quelque peu facilitée par un classement des articles en cinq chapitres, quelquefois un peu artificiel : Techniques de précision pour la synthèse et la modification de polymères, Biopolymères, Physico-chimie et propriétés des polymères, Ingénierie et application des polymères, Transformation des polymères et composites.

Le premier chapitre est le plus important par le nombre d'articles. On y trouve beaucoup de travaux mettant en œuvre les diverses techniques de polymérisation radicalaire contrôlée. Rappelons brièvement pour les non-initiés que ces techniques apparues au début des années 90, qui s'apparentent aux polymérisations « vivantes », permettent par voie radicalaire d'obtenir des polymères de faible indice de polymolécularité et des copolymères à blocs, linéaires ou greffés. On notera dans ce contexte un intéressant article sur la synthèse de polymères thermostimulables de diverses architectures, issu d'une collaboration entre une équipe mexicaine et celle de Craig Hawker (Université de Californie, Santa Barbara), qui fait par ailleurs l'objet de la couverture du livre. À remarquer aussi, un article sur la polymérisation radicalaire contrôlée du styrène en dispersion dans le CO<sub>2</sub> supercritique par une équipe mexico-hollandaise (Université de Technologie, Eindhoven), qui met en œuvre des copolymères constitués de

blocs fluorés ou polydiméthyl siloxane, eux-mêmes obtenus par polymérisation radicalaire contrôlée. Figurent aussi des articles sur la polymérisation plasma (synthèse de polyéthylène à partir de l'hexène, copolymérisation de l'éthylène glycol avec l'allylamine) et sur la polymérisation catalytique, dont une revue critique présentée par un chercheur de DSM (R.L. Jones) sur les divers systèmes catalytiques permettant d'accéder à du polyéthylène de très haute masse molaire (UHMWPE).

Le chapitre sur les biopolymères présente des sujets extrêmement divers par leur nature et leurs applications ; nous rapporterons : la synthèse d'un nouvel agent de nucléation pour la cristallisation du poly(l-lactide), proposée par une équipe américaine de l'Université du Minnesota (M.A. Hillmyer) ; la synthèse d'un nouveau tensioactif biodégradable à base d' $\epsilon$ -caprolactone et d'isosorbide par polymérisation catalysée par une lipase ; une méthode originale pour préparer des nanocomposites constitués de nanoparticules de fer et de polymère conjugué par ablation laser d'une cible d'argent. Ces produits, qui résultent d'une coopération italo-franco-mexicaine, permettent la détection et la destruction de contaminants fongiques (*Paecilomyces variotii*).

Dans le chapitre sur la physico-chimie et les propriétés des polymères, trois articles sur le comportement des polymères en milieu CO<sub>2</sub> supercritique méritent d'être signalés. Ils résultent d'une collaboration entre des équipes mexicaines et le département de « chemical engineering » de l'Université du Texas à Austin. Le premier étudie la solubilité du polyméthacrylate d'octyle fluoré (PFOMA) en fonction des conditions de pression et de température du CO<sub>2</sub> et en déduit des informations sur les paramètres critiques gouvernant la taille des particules de polymère dans le procédé RESS (« rapid expansion supercritical solutions ») qui consiste à soumettre une solution de polymère à une rapide détente au sortir d'une buse. Les deuxième et troisième articles proposent une simulation Monte Carlo pour rendre compte de la taille des chaînes de polymère en solution dans les fluides supercritiques, sur une large gamme de pressions, densités et températures. Par cette approche, les auteurs font apparaître un nouveau « paramètre de conformation »  $\psi$ , qui traduit les interactions énergétiques entre le solvant et les unités monomères et permet de prévoir les transitions de phase dans les solutions.

Parmi les articles quelque peu disparates qui font l'objet des deux derniers chapitres, nous avons plus particulièrement retenu le travail d'une équipe mexico-hollandaise (Patrick J.J. Jirk *et coll.*) concernant la préparation et les propriétés de mélanges de dispersions acryliques et d'émulsions alkydes pour accéder à des vernis et peintures brillantes haut de gamme ; ainsi qu'un article de M.W. Urban (University of Southern Mississippi) qui fait le point des

diverses approches, dont l'activation plasma visant à modifier les surfaces des (nano)matériaux pour leur conférer des propriétés antiallure, anticoagulante et/ou antimicrobienne, et faciliter ainsi leur utilisation dans le domaine médical.

Les lecteurs comprendront aisément que ce livre n'est en aucune manière un ouvrage de vulgarisation, mais au contraire un ouvrage destiné à des chercheurs et enseignants très concernés par quelques-uns des multiples sujets que nous avons évoqués ci-dessus. On regrettera que les éditeurs n'aient pas fait plus d'efforts pour apporter une plus grande cohérence à cette « collection de communications », par exemple en développant la partie éditoriale et en limitant le nombre des contributions. Cela aurait certainement fortement augmenté l'intérêt de ce livre et élargi son audience.

Jean-Claude Daniel



**Le captage du CO<sub>2</sub>  
Des technologies pour réduire  
les émissions de gaz à effet de serre**

F. Lecomte, P. Broutin, E. Lebas  
204 p., 25 €

IFP Publications, Éditions Technip, 2010

Cet ouvrage collectif, cependant homogène et cohérent, présente un état de l'art très complet et documenté des techniques et projets concernant le captage du gaz carbonique et son environnement proche. Cette publication paraît d'autant plus opportune que de plus en plus d'équipes se mobilisent sur le sujet à travers le monde : on sait que le GIEC appelle notamment à la séquestration du gaz carbonique pour maîtriser le réchauffement climatique et que ces techniques seront prochainement reconnues comme « mécanisme de développement propre », bien qu'une clarification réglementaire soit encore nécessaire.

Ce livre intéressera avant tout les chercheurs et industriels concernés qui apprécieront la structure claire de l'ouvrage, l'exhaustivité de l'état de l'art et de l'inventaire des procédés, actuels ou futurs. Ils sont étayés par une importante bibliographie, la mention des bailleurs de procédé ainsi que la liste des projets dans le monde (plus de cent).

Les auteurs, après un argumentaire sur la nécessité et place du captage, dressent un panorama chiffré des sources d'émission de CO<sub>2</sub> permettant d'identifier leur potentiel pratique (production d'électricité, sidérurgie, raffinerie, cimenterie). Ils décrivent ensuite, de manière approfondie, les trois principales techniques envisagées, abordant à la fois les aspects scientifiques,

technologiques et économiques : d'une part le captage du CO<sub>2</sub> en postcombustion, c'est-à-dire son extraction dans des fumées diluées (applicable à la plupart des installations actuelles), puis le captage du CO<sub>2</sub> en oxycombustion, c'est-à-dire les procédés ayant recours à l'oxygène pour obtenir des flux concentrés, et enfin le captage du CO<sub>2</sub> en précombustion, c'est-à-dire les procédés transformant préalablement le combustible carboné en gaz de synthèse puis en hydrogène. Ils concluent l'ouvrage par une revue critique des données disponibles sur les coûts (investissement et opération) des différentes options. On pourra regretter, sans remettre en cause la qualité globale de l'ouvrage, que certains schémas restent peu explicites ; l'ajout de couleurs sur les nombreuses illustrations aurait facilité la compréhension.

Mais les néophytes et curieux liront aussi avec grand intérêt cet ouvrage pour découvrir les défis techniques et les importants surcoûts énergétiques (environ dix points de rendement) et financiers (investissement supplémentaire de 40 %) pour cette seule étape de captage et compression du CO<sub>2</sub> (le transport, la séquestration, la valorisation chimique ou biologique et la prévention des pollutions associées ne sont pas approfondis ici). Les groupes pétroliers pourront compenser tout ou partie de ces surcoûts par une production additionnelle de pétrole grâce à la réinjection dans les gisements. Pour les autres secteurs, étant donné le faible prix actuel des quotas de CO<sub>2</sub>, les aides publiques sont nécessaires pour assurer le développement de ces techniques et notamment l'amélioration de leurs performances (procédés d'oxycombustion ou de précombustion).

**Michel Azémar**



### Le plus grand des hasards Surprises quantiques

J.-F. Dars, A. Papillault  
224 p., 20 €  
Belin, 2010

Dans ce recueil, la parole est donnée à 64 physiciens et un chimiste théoricien contemporains, majoritairement français.

Ils sont célèbres pour la plupart, ou espoirs de leur discipline. Ce sont des patriarches, ou des femmes et hommes au faite de la maturité, ou de jeunes espoirs en plein essor. Leurs textes sont accompagnés de très beaux portraits en noir et blanc. Le thème imposé à toutes ces fugues est celui des phénomènes décrits par la mécanique quantique. Images et mots expriment la simple humanité de chacun, parlent de son travail quotidien, en font pour le lecteur admiratif un ami proche et respecté. Si l'objectif de ce livre était d'abattre les préjugés conventionnels, c'est réussi : nous voici en cohérence, sur les mêmes longueurs d'onde (de de Broglie ?). Mais avec tous, nous ne comprenons toujours rien à la mécanique quantique : c'est rassurant, en un sens, de trouver que notre perplexité de toujours est partagée par les plus avancés en la matière. C'est diablement frustrant aussi : mais de cette frustration là, l'esprit humain peut-il guérir autrement qu'en développant encore plus de modestie devant le mystère de l'existence ?

**Hervé Toulhoat**



### Chimie du bois

T. Stevanovic, D. Perrin  
242 p., 54 €  
Presses polytechniques et universitaires romandes, 2009

Il n'existe pas d'ouvrage récent en français qui traite des connaissances actuelles en chimie du bois ; c'est une lacune que les auteurs tentent de combler avec ce livre en six chapitres.

Dans le premier, ils présentent l'ensemble des connaissances en chimie organique, chimie macromoléculaire, techniques chromatographiques, spectroscopie et techniques de microscopie indispensables à une bonne compréhension des résultats. C'est une tâche immense et l'on ne fait que survoler ces champs d'investigation. Le spécialiste restera sur sa faim et le novice aura du mal à assimiler la masse de données présentées, la bibliographie étant réduite à seulement trois références.

Dans le second, après une présentation

claire de la formation et de l'anatomie du bois, les auteurs traitent de façon précise et convaincante des relations entre la structure macromoléculaire et l'ultra-structure des fibres et les propriétés mécaniques du matériau bois.

La cellulose est décrite au chapitre 3. Si les résultats sont globalement exacts, on doit regretter des imprécisions dues pour la plupart à des raccourcis. La liaison hydrogène y est présentée succinctement, mais aucune référence ne renvoie à des travaux récents (Alabugin, 2003). De même, la structure supramoléculaire de la cellulose est rapportée de façon exacte, mais le travail de Marhoefer (1996) est présenté comme une indication forte du caractère parallèle des macromolécules de cellulose II. Les travaux les plus récents vont dans le sens d'un alignement antiparallèle des molécules ; même si la question reste posée, ceci peut créer des confusions pour le non-spécialiste. Des mises au point importantes (Klemm, 2005 ; O'Sullivan, 1997) sont omises.

Le chapitre 4 aborde clairement la chimie des hémicelluloses ; c'est un domaine vaste dans lequel les auteurs ont su tirer l'essentiel, mais la mise au point de W. Glasser (2008) n'est pas citée, malgré son grand intérêt.

Dans le chapitre 5, les auteurs ont judicieusement présenté le débat qui oppose la théorie du couplage aléatoire des radicaux précurseurs de la lignine à celle du contrôle enzymatique de la lignification. Notons cependant une imprécision de nomenclature : les méthylènes quinones sont appelés ici « méthides de quinone », terme peu usité, même en anglais.

L'univers des « extractibles » est traité au dernier chapitre ; l'essentiel est dit, mais certains raccourcis ne facilitent pas la compréhension. Des références importantes qui aideraient le non-spécialiste ont été omises (Croteau, 2000).

En résumé, ce livre recouvre un vaste domaine et vise des publics ayant des origines différentes – c'est la difficulté majeure du genre. Malgré quelques manques au niveau de la bibliographie, les auteurs ont su bâtir un ouvrage qui fournit au biologiste, au mécanicien, au spécialiste du génie civil et au chimiste un langage et une base de connaissances communs qui permettent de mieux se comprendre pour agir ensemble dans le domaine des sciences du bois.

**Bernard de Jéso**

## 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° 931 (février 2011)

- Le bulletin aura cent ans au mois de mars 2007, par A. Gilles.
- Les lueurs de la rue Cuvier, par A. Gilles.
- Méthodes expérimentales de mesure d'excès énantiomériques, par O. Perraud, A. Martinez.
- Détermination expérimentale de l'épaisseur d'une couche de zinc d'un acier zingué, par L. Heinrich, A. Heinrich.
- La classification périodique a-t-elle une limite ?, par M. Ficheux.
- La classification périodique : un dossier par semaine, par M. Izbicki.

Sommaires complets, résumés des articles et modalités d'achat sur [www.udppc.asso.fr](http://www.udppc.asso.fr)

30 mars 2011

## RCO 2011

9<sup>e</sup> Rencontres de chimie organique

Versailles

• <http://www.rco-idf.net>



31 mars 2011

## Réunion du Club Histoire de la chimie

Paris

• [danielle.fauque@u-psud.fr](mailto:danielle.fauque@u-psud.fr)



1<sup>er</sup> avril 2011

## Journée « Particules, molécules et surfaces »

Besançon

• [claudine.filiatre@univ-fcomte.fr](mailto:claudine.filiatre@univ-fcomte.fr)



5 avril 2011

## Chimie pour l'énergie nucléaire du futur

Montpellier

• <http://www.nuclearchemistry2011.com>

5-7 avril 2011

## 8<sup>th</sup> International chlorine conference

Budapest (Hongrie)

• <http://www.cefic-events.org/EuroChlor2011>



11 avril 2011

## Stockage des énergies intermittentes

Réponses de la chimie

Paris

• <http://www.ffc-asso.fr/energies-storage-2011/index.html>

11-15 avril 2011

## Carbohydrate chemistry From synthesis to applications

Lyon

• <http://www.euroglycoscience2011.gwdg.de>



15 avril 2011

## 40<sup>e</sup> Anniversaire de la section régionale Champagne-Ardenne

Reims

• [karen.ple@univ-reims.fr](mailto:karen.ple@univ-reims.fr)



18-20 mai 2011

## Les chimistes, leurs institutions et leurs sociétés savantes entre les deux guerres

Nantes

• [danielle.fauque@u-psud.fr](mailto:danielle.fauque@u-psud.fr)  
<http://www.sfhst.org>



19-20 mai 2011

## HCF 2011

3<sup>rd</sup> Global Helsinki chemicals forum

Helsinki (Finlande)

• <http://finnexpo.multiedition.fi/wwwcem/cem/index.php>

19-21 mai 2011

## Chimie et terroir 2011

Beaune

• <http://chimieterroir.u-bourgogne.fr>



23-26 mai 2011

## GECat-GFZ 2011

Arêches

• <http://www.gecat.fr>



24-27 mai 2011

## International conference on natural products

Toulouse

• <http://www.naturalproducts.fr/1.html>

31 mai-4 juin 2011

## CanBIC-3

3<sup>rd</sup> Georgian Bay international conference on bioinorganic chemistry

Parry Sound (Canada)

• <http://www.CanBIC.ca>

5-8 juin 2011

## Global conference on energy sustainability in process industries

Hong Kong (Chine)

• <http://www.aiche.org/conferences/specialty/ESPI.aspx>

16-17 juin 2011

## Women in chemistry

Biographical portrait, contribution to the education and science, and recognition

Moscou (Russie)

• <http://www.chem.msu.ru/eng/events/wich2010/welcome.html>

21-24 juin 2011

## CHMC 2011

Renouveler le patrimoine de la chimie au XXI<sup>e</sup> siècle

Paris

• <http://www.chmc2011.fr>



26 juin-1<sup>er</sup> juillet 2011

## ICL'11

6<sup>th</sup> International conference Luminescence and optical spectroscopy of condensed matter

Ann Arbor (MI, États-Unis)

• <http://sitemaker.umich.edu/icl2011/home>

27-30 juin 2011

## ICCDU XI

11<sup>th</sup> International conference on carbon dioxide utilization

Dijon

• <http://www.ffc-asso.fr/ICCDU>



28 juin-2 juillet 2011

## France-Japan coordination chemistry symposium

Rennes

• <http://www.france-japan-coordchem2011.univ-rennes1.fr>



3-7 juillet 2011

## 19<sup>th</sup> ISPPCC

International symposium on the photophysics and photochemistry of coordination compounds

Strasbourg

• <http://isppcc-2011.unistra.fr>

10-15 juillet 2011

## ISOM XIX

International symposium on olefin metathesis and related chemistry

Rennes

• <http://isom19.univ-rennes1.fr>



24-28 juillet 2011

## OMCOS 16

16<sup>th</sup> IUPAC International symposium on organometallic chemistry directed towards organic synthesis

Shanghai (Chine)

• <http://www.omcos16.org>

30 juillet-7 août 2011

## IUPAC 2011

43<sup>rd</sup> IUPAC world chemistry congress

San Juan (Porto Rico)

• <http://www.iupac2011.org>

28 août-2 septembre 2011

## GECO 52

Groupe d'étude de chimie organique

Aber Wrac'h (Brest)

• <http://www.univ-brest.fr/geco52>



Vous trouverez de nombreuses autres manifestations sur le site de la SCF : [www.societechimiquedefrance.fr](http://www.societechimiquedefrance.fr), rubrique **Manifestations**.

## Bienvenue à la SCF !

Dans le cadre des actions identifiées lors du séminaire SCF 2010<sup>(1)</sup>, le Bureau a approuvé **deux documents relatifs aux nouvelles adhésions** :

1) Une nouvelle présentation du formulaire d'adhésion réservé aux étudiants de licence, master et grandes écoles, plus aéré et informatif. Ce formulaire propose également l'inscription gratuite à une division scientifique de la SCF.

Le document ne sera proposé pour l'instant qu'en format imprimé ; il est par conséquent disponible auprès des Bureaux des sections régionales et clubs de jeunes sociétaires, ou sur simple demande au service Adhésion de la SCF<sup>(2)</sup>.

2) Un livret d'accueil, décrivant succinctement la structure de la SCF et ses entités opérationnelles ainsi que les services qui viennent en soutien de ses actions, et comportant les adresses électroniques pertinentes.

Ce document sera également décliné en format pdf interactif, téléchargeable sur le site Internet de la SCF. En quelques clics, il offrira ainsi à tous les adhérents de notre association les informations essentielles pour répondre à leurs questions ou contacter la bonne personne.

**Le Bureau de la SCF**

(1) Voir *L'Act. Chim.*, 2010, 347, p. 63.

(2) Nadine Colliot, SCF, 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris. Tél. : 01 40 46 71 66.  
adhésion@societechimiquedefrance.fr

## Prochaines manifestations

**24-27 mai 2011**  
**JIREC 2011**

Orsay

Les 27<sup>e</sup> Journées de l'innovation et de la recherche pour l'enseignement de la chimie auront cette année pour thème : **la chimie et le vivant**. Qu'il s'agisse de chimie du vivant, de chimie pour le vivant ou encore de chimie inspirée du vivant, la chimie joue en effet un rôle essentiel dans la mise au point, la fabrication et l'administration de médicaments, dans la compréhension de l'origine de la vie et des mécanismes biologiques ; elle s'inspire également de la nature pour créer de nouveaux systèmes et apporter des solutions novatrices à des problématiques dans le domaine de l'énergie, de l'environnement, des sciences du vivant... Des contributions d'industriels, de chercheurs ou d'enseignants-chercheurs montreront les interactions existant entre la chimie, la biologie, la médecine et/ou la physique, et comment les intégrer dans l'enseignement.

Déjà au programme :

- *La chimie fait son cinéma en visualisation moléculaire*, par Marc Baaden.
- *De l'utilité de l'imbrication enseignement et recherche : un exemple à l'interface chimie-biologie*, par David Bonnaffé.
- *Nanotechnologies et vectorisation des médicaments*, par Patrick Couvreur.

**Date limite de soumission des articles : 29 avril 2011.**

• [www.miec-jirec-2011.u-psud.fr](http://www.miec-jirec-2011.u-psud.fr)

**9 juin 2011**

**Journée de printemps de la section régionale Rhône-Alpes**

Chambéry

Ce colloque est destiné plus particulièrement aux jeunes chercheurs et doctorants de la région pour leur permettre de confronter leurs expériences et de présenter leurs travaux. Trois prix leur seront décernés : celui de la meilleure communication orale et deux prix poster.

Déjà au programme :

- *La substitution allylique asymétrique : catalyse au Cu, à l'Ir ou... ?*, par Alexandre Alexakis.
- *Cellules photovoltaïques organiques P-I-N : architectures, procédés, performances et stabilité*, par Solenn Berson.

**Date limite de soumission des communications : 18 avril 2011.**

• [scf.ra2011@ircelyon.univ-lyon1.fr](mailto:scf.ra2011@ircelyon.univ-lyon1.fr)

**10-15 juillet 2011**

**ISOM XIX**

**International symposium on olefin metathesis and related chemistry**

Rennes

Thèmes :

- Olefin, alkyne, and alkane metathesis
- Catalyst and initiator design
- Catalyst recycling and green processes
- Theory and mechanism studies
- Applications in organic synthesis
- Applications to sustainable development and bioresources
- Applications in polymer chemistry and materials sciences
- Applications in medicinal and natural products chemistry

- Applications in industry

Avec les conférences plénières de Robert H. Grubbs (Caltech, Pasadena, États-Unis) et Richard R. Schrock (MIT, Cambridge, États-Unis), prix Nobel 2005, et Siegfried Blechert (TU, Berlin, Allemagne), Michael R. Buchmeiser (Institut for Polymer Chemistry, Stuttgart, Allemagne), Jean-Marie Basset (CPE, Villeurbanne) et Amir Hoveyda (Boston College, Chestnut Hill, États-Unis).

**Date limite de soumission des résumés : 15 avril 2011.**

• <http://isom19.univ-rennes1.fr>

**10 septembre 2011**

**Colloque**

**« Recherche-Enseignement 2011 »**

Paris

La Société Chimique de France, en association avec l'Union des Professeurs de Physique et de Chimie (UdPPC) et l'Union des Professeurs de Spéciales (UPS), organise un colloque d'une journée ayant pour but de mettre à la disposition des professeurs de chimie des collèges, lycées, classes préparatoires et BTS, ainsi qu'aux professeurs détachés dans l'enseignement supérieur, les grands thèmes actuels de recherche en chimie présentés par des chercheurs, récents lauréats de prix scientifiques en chimie.

L'objectif de ce colloque est double : d'une part permettre aux professeurs de mieux percevoir les grandes tendances et les centres d'intérêt actuels de la recherche en chimie, afin qu'ils puissent donner à leur enseignement un éclairage et une mise en perspective en relation avec une science vivante, et d'autre part, tisser des liens entre chercheurs et professeurs lors de discussions conviviales, liens qui pourraient peut-être perdurer et s'entretenir.

Des informations complémentaires seront publiées ultérieurement sur la page de la division Enseignement-Formation du site Internet de la SCF.

Rendez-vous pour cette première édition de 10 h à 17 h 30 à l'École Supérieure de Physique et Chimie Industrielles de la Ville de Paris (ESPCI), 10 rue Vauquelin, 75005 Paris.

• Pour tout complément d'information :  
[colloquere11@societechimiquedefrance.fr](mailto:colloquere11@societechimiquedefrance.fr)  
[www.societechimiquedefrance.fr/fr/colloque-de-la-recherche-a-l-enseignement.html](http://www.societechimiquedefrance.fr/fr/colloque-de-la-recherche-a-l-enseignement.html)

**N'oubliez pas le produit du jour !**  
**À retrouver tout au long de l'année**  
**sur le site Internet de la SCF :**

[www.societechimiquedefrance.fr/spip.php?page=produit\\_du\\_jour](http://www.societechimiquedefrance.fr/spip.php?page=produit_du_jour)



**La SCF sur Facebook, vous aimez ?**

Parlez-en autour de vous,  
et invitez vos amis et collègues à nous rejoindre !

• [www.facebook.com/pages/Soci%C3%A9t%C3%A9-Chimique-de-France/114534205270205](http://www.facebook.com/pages/Soci%C3%A9t%C3%A9-Chimique-de-France/114534205270205)

## Retour sur les cérémonies d'ouverture

**Ouverture officielle**  
**27-28 janvier 2011**  
**Paris, Palais de l'UNESCO**



© UNESCO/P. Chiang-Joo, International Launch.

Nombreux étaient celles et ceux à faire la queue avenue de Suffren fin janvier dernier pour assister à la cérémonie officielle d'ouverture de l'Année internationale de la chimie<sup>(1)</sup> : plus de mille personnes venant d'une soixantaine de pays, dont quatre prix Nobel et des représentants des hautes autorités. L'UNESCO a mis en ligne une série de photos et de vidéos montrant de larges extraits de cette cérémonie de lancement<sup>(2)</sup>.

Lors de sa conférence intitulée « De la matière à la vie : chimie ! », Jean-Marie Lehn a souligné l'importance de cette année internationale qui permettra de montrer que le domaine de la chimie est l'ensemble de toutes les entités et de toutes les transformations de la matière moléculaire, dans lequel la nature ne représente qu'un seul monde parmi tant d'autres attendant encore d'être créés. « *Le livre de chimie ne doit pas juste être lu, il doit être écrit !* » Parmi les nombreux stands, institutionnels et des industriels impliqués, celui de l'EuCheMS (European Association for Chemical and Molecular Sciences), animé par Séverine Bléneau-Serdel, Cécile Carret, Roselyne Messal et Marie-Claude Vitorge, offrait de nombreux documents d'information fournis par les différentes sociétés chimiques européennes représentées. Certains de ces documents étaient en consultation, dont l'ouvrage collectif de l'EuCheMS, *European Women in Chemistry*<sup>(1)</sup>, ou à visionner, tel le premier numéro du *Chemistry Calendar* publié par Louis Fornander (Université de Technologie Chalmers, Göteborg, Suède) que vous pouvez retrouver sur youtube<sup>(3)</sup>.

(1) Voir *L'Act. Chim.*, 2011, 348-349, p. 128.

(2) [www.unesco.org/new/en/natural-sciences/science-technology/basic-and-engineering-sciences/international-year-of-chemistry/communication-material](http://www.unesco.org/new/en/natural-sciences/science-technology/basic-and-engineering-sciences/international-year-of-chemistry/communication-material)

(3) [www.youtube.com/chemistrycalendar](http://www.youtube.com/chemistrycalendar)



Le stand de l'EuCheMS. Photo : SCF/I. Tkatchenko.

**Célébration du centenaire de l'attribution du prix Nobel de chimie à Marie Skłodowska Curie**  
**29 janvier 2011**

**Paris, Grand amphithéâtre de la Sorbonne**

La matinée était consacrée à la cérémonie officielle de lancement avec de belles interventions, les plus remarquées à l'applaudimètre étant certainement celles de Gérard Férey, représentant la SCF pour les autorités académiques et scientifiques, de Frédéric Mitterrand, ministre de la Culture et de Anna Dembowska, épouse du Président de la République de Pologne.

L'après-midi était ouverte aux lycéens, aux étudiants, aux enseignants et au public.

**« Dans la vie,  
rien n'est à craindre,  
tout est à comprendre »**

(Marie Curie)

Un diaporama sur la vie et l'œuvre de Marie Skłodowska Curie, réalisé par Renaud Huynh du Musée Curie, a servi de trame et de relais pour les deux tables rondes consacrées d'une part à son œuvre scientifique et son impact, et d'autre part à sa vie exceptionnelle. Ces deux tables rondes rassemblaient Nicole Moreau (IUPAC), Béatrice Dautresme (Fondation L'Oréal), Claude Cohen-Tannoudji (prix Nobel de physique 1997), Marie-Paule Pileni (UPMC), Pierre Radvanyi (Association Curie/Joliot-Curie), Renaud Huynh (Musée Curie, Paris) pour la première, et Hélène Langevin et Pierre Joliot (petits-enfants de Marie Skłodowska Curie), la ministre Claudie Haigneré (Universcience), Ewa Łetowska (Cour constitutionnelle de Pologne) pour la seconde ; Anne Lauvergeon (Areva), retenue par des obligations professionnelles, a transmis son message par vidéo.

Le journaliste Éric Cachart, animateur de cette journée, a su faire intervenir nos jeunes lycéens de Sceaux et de Saint-Germain-en-Laye qui ont pu poser leurs questions :

« *Comment Marie Curie s'est-elle fait une place parmi les scientifiques masculins de son époque ?*

*Est-ce que cette ascension vers la reconnaissance des scientifiques a été difficile ?*

*Comme il est quasiment impossible de dissocier le travail de Marie Curie de celui de son mari, je voulais savoir si sa collaboration avec Pierre Curie avait influencé sa manière de penser.*

*Comment Marie Curie a-t-elle réussi à concilier sa vie de famille avec un métier aussi prenant que le sien ?*

*En particulier, comment arrivait-elle à suivre l'éducation de ses enfants ?*

*Comment Pierre et Marie Curie se sont-ils rendu compte des effets de la radioactivité sur l'être humain ?*

*Comment Pierre et Marie Curie se rendirent-ils compte de l'existence de deux éléments différents, le polonium et le radium, et comment les séparèrent-ils ?*

*Quels scientifiques ont été influencés par la découverte de la radioactivité ?*

*Comment Marie Curie vivait-elle le fait d'être une figure si importante de l'histoire du féminisme étant donné qu'elle a été la première femme à avoir obtenu un prix Nobel et une chaire à la Sorbonne ?*

*Comment se fait-il qu'au début du XX<sup>e</sup> siècle, les institutions et entreprises scientifiques, de recherche notamment,*



La cérémonie officielle s'est déroulée dans le Grand amphithéâtre de la Sorbonne. Photo : SCF/S. Bléneau-Serdel.



Hélène Langevin et Pierre Joliot, petits-enfants de Marie Skłodowska Curie. Photo : SCF/S. Bléneau-Serdel.

étaient moins bien financées en France qu'à l'étranger (on peut notamment penser aux laboratoires visités en Angleterre par Pierre et Marie Curie invités par Lord Kelvin) ?

Pourquoi Pierre et Marie Curie ne sont-ils pas partis travailler à l'étranger, pour de meilleures conditions de travail notamment ?

Jusqu'à quel point Pierre et Marie Curie avaient-ils conscience des possibles débouchés énergétiques de leurs découvertes ?

Comment se fait-il que les époux Curie ont décidé de mettre leurs découvertes à la disposition de tous au lieu de déposer un brevet dont l'argent leur aurait permis de financer de nouvelles recherches qui leur tenaient à cœur ? Quelles sont les différentes applications de la radioactivité dans le domaine médical ? »

Chacune de ces questions a fait l'objet de réponses et de commentaires de la part de nos intervenants et la dernière fut une très belle introduction à la table ronde qui traitait :

- de la radioactivité aux rayonnements (Pierre Radvanyi, CNRS),  
- du radium au plutonium dans l'énergie nucléaire (Anne Lauvergeon, Areva),  
- du rayonnement alpha au service de la médecine, l'alpha-immunothérapie (André Aurengo, UPMC/Académie de médecine).

Cette journée fut un bel hommage rendu à la Grande Dame.

**Marie-Claude Vitorge**

## La chimie s'expose



*Rosæ Plasticæ*, Paris © Bernard Lachaud. *Champ mécanique*, Lille © Bruno Mazodier. *Sph'air*, Lyon © Bruno Mazodier. *Hélioflore*, Marseille © Shigeko Hirakawa.

À l'occasion du lancement de l'AIC, l'Union des Industries Chimiques (UIC) a créé la surprise fin janvier en dévoilant l'opération « L'art en la matière »<sup>(1)</sup>. Les industriels de la chimie ont ainsi donné la parole à quatre artistes plasticiens afin d'adresser un message fort au grand public : la chimie joue un rôle essentiel dans les grands enjeux de la planète, elle contribue à notre futur. Durant quatre jours, cet événement éphémère a eu lieu simultanément aux quatre coins de la France et les passants ont pu découvrir :

• *Rosæ Plasticæ* de Marie-Hélène Richard<sup>(2)</sup> – thème du recyclage et de l'économie circulaire – sur le Parvis de La Défense à Paris : un dôme de 5 m de haut couvert de roses réalisées à partir de près de 8 000 sacs plastiques, récoltés en grande partie auprès des salariés des industries chimiques qui se sont fortement mobilisés dans tout le projet. Pour l'artiste : « *La magie de l'art transforme cette matière première en symbole universel de la beauté avec ce message pour tous : toute matière créée par l'homme et non assimilable par la nature est précieuse, la gaspiller*

*est une aberration.* » Cette œuvre illustre la recherche de procédés favorisant l'émergence d'une économie circulaire de la matière, indispensable pour économiser les ressources fossiles, naturelles, et préserver le monde de demain.

• *Champ mécanique* de Vincent Leroy<sup>(3)</sup> – thème de la chimie du végétal – sur la place du Théâtre de Lille : un champ d'herbes géantes en Altuglas® réagissant et ondulant au moindre courant d'air. Cette œuvre symbolise la démarche des chimistes qui, face à la raréfaction du pétrole, développent des molécules et matériaux à partir de végétaux et remplacent ainsi le carbone issu du pétrole par un carbone renouvelable issu de la biomasse.

• *Sph'air* de Marie-Hélène Richard<sup>(2)</sup> et Stephan Bohu – thème de la qualité de l'air – place des Terreaux à Lyon : les passants étaient invités à déambuler parmi plus de 120 ballons géants gonflés à l'hélium. Parce que l'air est essentiel à tous, ces sphères évoquent les solutions apportées par l'industrie chimique pour préserver la qualité de l'air en réduisant ses émissions de gaz à effet de serre (- 50 % depuis 1990) et en aidant les autres secteurs à réduire leurs propres émissions.

• *Hélioflore* de Shigeko Hirakawa<sup>(4)</sup> – thème du développement des énergies nouvelles – place Villeneuve Bargemon à Marseille : une fleur de 4 m de haut et 6 m 20 de diamètre dont les six pétales sont constitués de panneaux photovoltaïques qui emmagasinent de l'énergie solaire tout au long de la journée afin que le cœur s'éclaire à la nuit tombée. Cette œuvre « *appelle à une cohabitation pacifique et équilibrée entre l'humain et la nature* » et montre que les industriels de la chimie apportent des solutions pour développer et améliorer les sources d'énergie renouvelables.

Sur les quatre sites, de nombreux salariés des industries chimiques

– devenus ambassadeurs de la chimie pour l'occasion – s'étaient mobilisés, malgré la rigueur hivernale, pour aller à la rencontre du grand public, mettre le rôle de leur discipline en avant, améliorer son image, dialoguer, susciter des questions... et peut-être des vocations.

Pour inaugurer cet événement, Olivier Homolle, président de l'UIC, a déclaré : « *Nous avons choisi d'illustrer par cet événement quatre thèmes qui sont au cœur de nos préoccupations quotidiennes comme de l'avenir de notre planète. Qu'il s'agisse de faciliter le recyclage, de développer des énergies nouvelles et renouvelables, de préserver la qualité de l'air ou de trouver des alternatives à la chimie du pétrole, notre industrie est engagée dans une action continue de recherche et d'innovation. Elle apporte déjà aux autres industries et par-là même à l'ensemble de la société, des solutions tout à fait concrètes. Mais la contribution de la chimie à notre quotidien et à la construction de notre avenir reste trop peu visible. L'Année internationale de la chimie nous donne l'occasion de la mettre en lumière.* »

D'autre part, l'UIC a organisé un concours de citations auprès des 178 000 salariés de l'industrie chimique en France<sup>(5)</sup>. L'objectif était de donner la parole aux femmes et aux hommes qui font la chimie, qui y travaillent, par passion, vocation ou opportunité et pour qui le mot « chimie » correspond à une réalité. Pour le lauréat, Jean-Michel Morata (Clariant) : « *En chimie, l'imagination de l'homme n'a de cesse de synthétiser ses rêves.* »

**Séverine Bléneau-Serdel**

(1) [www.lartenlamatiere.fr](http://www.lartenlamatiere.fr)

(2) [www.mhr-artinsitu.blogspot.com](http://www.mhr-artinsitu.blogspot.com)

(3) [www.vincenleroy.com](http://www.vincenleroy.com)

(4) <http://shigeko-hirakawa.com>

(5) Découvrir les dix citations retenues et les vidéos des trois premiers expliquant ce qui les a inspirés, le message qu'ils ont voulu faire passer sur [www.lartenlamatiere.fr/#/parole-de-chimistes](http://www.lartenlamatiere.fr/#/parole-de-chimistes)

## À voir, à lire, à faire découvrir...



- **Palais de la découverte** (Paris), « **Mission à Carbone City** » (événement labellisé AIC 2011) : ce jeu de rôle pédagogique adapté du « serious game » environnemental « Clim City » a été conçu par Arkema au sein du pôle de compétitivité Axelera. Cette exposition permet de sensibiliser les collégiens aux enjeux de la chimie, de l'environnement et leurs implications dans leur cadre de vie actuelle. Dans la ville de Carbone City, le visiteur-reporter en herbe mène son enquête sur les défis de la chimie et de l'environnement autour de cinq thèmes majeurs : la préservation des espaces naturels, la chimie-environnement au service des marchés d'applications, la chimie issue du végétal, le recyclage et la recyclabilité des matériaux, l'usine du futur. Elle leur propose de découvrir les évolutions de cette filière, d'en rencontrer les acteurs et, pourquoi pas, de susciter des vocations.



• [www.palais-decouverte.fr/index.php?id=2007](http://www.palais-decouverte.fr/index.php?id=2007).

- **Palais de la découverte** (Paris), **cycle Étonnante chimie** (événement labellisé AIC 2011) : des chercheurs de la société Arkema, relayés par les médiateurs du Palais, présentent des expériences innovantes de chimie. Des liaisons secrètes des molécules au plastique qui se cultive, en passant par les peintures haute performance ou les matériaux extraordinaires qui apprivoisent l'énergie, la chimie se dévoile dans toutes ses dimensions... Première expérience : les liaisons secrètes des molécules, **jusqu'au 30 avril 2011**, qui fait découvrir des matériaux révolutionnaires, basés sur

**Et dans votre région,  
que se passe-t-il ?**

L'AIC : un événement à suivre sur  
[www.chimie2011.fr](http://www.chimie2011.fr)



Mission à Carbone City, © Arkema.

la chimie supramoléculaire et capables de s'auto-cicatriser.

• [www.palais-decouverte.fr/index.php?id=2008](http://www.palais-decouverte.fr/index.php?id=2008)

- **Le courrier de l'UNESCO**, janvier-mars 2011, spécial « **La chimie et la vie** ».

• À consulter librement sur  
[www.unesco.org/new/fr/unesco-courier](http://www.unesco.org/new/fr/unesco-courier)

- L'article « Où en serions-nous sans la chimie ? » de Peter Atkins (Université d'Oxford, R.-U.) dans **Planète Science**, 9(1), janvier-mars 2011.

• À consulter librement sur  
<http://unesdoc.unesco.org/images/0019/001905/190542F.pdf>

- **CNRS le journal**, 252-253, janvier-février 2011, « **La chimie prend soin de nous** ».

• À télécharger librement sur [www2.cnrs.fr/journal](http://www2.cnrs.fr/journal)  
- **Chemistry International**, 33(1), janvier-février 2011, « **Marie Skłodowska Curie - a special issue commemorating the 100<sup>th</sup> anniversary of her Nobel Prize in Chemistry** ».

• Version html sur  
[www.iupac.org/publications/ci/2011/3301/index.html](http://www.iupac.org/publications/ci/2011/3301/index.html)

- **Les dossiers de La Recherche**, n° 42, hors-série février 2011, « **L'héritage Marie Curie - Numéro anniversaire 1911-2011** », avec également un cahier technique « **Cosmétiques - Les formules pour garder une belle peau** ».

• 6,90 € en kiosque ; plus d'informations sur  
[www.larecherche.fr/content/parution/article.html?id=29298](http://www.larecherche.fr/content/parution/article.html?id=29298)

- D'autre part, à l'occasion de l'AIC, le magazine **Sciences et Avenir** vous propose des **expériences** faciles à réaliser pour mieux connaître cette discipline. En janvier : faire du plastique avec du lait suivant un procédé découvert à la fin du XIX<sup>e</sup> siècle, et en février : comment faire de la mousse avec des nounours en gélatine...

• [www.sciencesetavenir.fr/actualite/fondamental/20110215.OBS8081/l-apprenti-chimiste-faire-du-plastique-avec-du-lait.html](http://www.sciencesetavenir.fr/actualite/fondamental/20110215.OBS8081/l-apprenti-chimiste-faire-du-plastique-avec-du-lait.html) et  
[www.sciencesetavenir.fr/actualite/fondamental/20110223.OBS8552/l-apprenti-chimiste-des-nounours-qui-font-mousse.html](http://www.sciencesetavenir.fr/actualite/fondamental/20110223.OBS8552/l-apprenti-chimiste-des-nounours-qui-font-mousse.html)

**La chimie au CNRS :  
un savoir-faire maison !**



À l'occasion de l'AIC, le CNRS lance un **nouveau site interactif** où l'on découvre toutes les innovations en chimie qui changent ou vont changer notre quotidien présentées dans les différentes pièces d'une maison. De la cave au grenier en passant par le jardin ou la salle de bain, la chimie est partout ! Au gré de sa ballade, on pourra découvrir grâce à des petits textes et des vidéos un nouveau procédé de dépollution de l'air intérieur : la photocatalyse, le problème de la conservation des photos, les vitrages très isolants à base d'argent, l'ultrafiltration pour le traitement de l'eau, l'effet lotus, des informations sur les matériaux au contact des aliments, etc.

Ludique et pédagogique, ce site est à la portée de tous, petits et grands, et recèle d'informations essentielles et étonnantes. Alors, venez vite pousser les portes de cette maison !

• [www.cnrs.fr/inc/chimissimo/accueil/accueil.html](http://www.cnrs.fr/inc/chimissimo/accueil/accueil.html)

# Alain Foissy : une vie au service de la chimie

**M**embre fondateur du Groupe Formulation de la Société Chimique de France, Alain Foissy venait de prendre en décembre 2008 une retraite bien méritée. Il s'apprêtait à orienter sa curiosité vers d'autres horizons, à changer d'air. Le destin en a décidé autrement. L'annonce de sa mort subite, le 11 juin 2009, a produit une émotion unanime. La journée d'hommage, organisée le 15 janvier 2010 à Besançon par ses collègues de l'Institut UTINAM, rassemblait famille, amis et collègues de travail. Elle a permis de mesurer l'impact de sa personnalité. Par leur présence, tous ceux qui l'ont connu, et estimé, étaient venus rendre compte de ses compétences scientifiques et de ses qualités humaines.

À présent, tous ont accepté de témoigner, collectivement et par écrit, de la richesse de leurs expériences et de leurs échanges avec lui. En cette Année internationale de la chimie, qui vient précisément de s'ouvrir à Paris, notre ami Alain Foissy mérite d'être cité comme modèle, passeur et rassembleur à la fois. Il a parfaitement incarné les trois piliers sans lesquels la chimie ne pourra répondre aux défis du développement durable : un enseignement et une formation de qualité pour initier chercheurs et industriels à la chimie, une recherche bien orientée pour innover véritablement, une industrie compétente et compétitive pour mettre ces innovations à la disposition du grand public.

Lors de sa réunion du 8 février, le Bureau du Groupe Formulation a décidé unanimement d'associer le nom d'Alain Foissy à un prix jeune chercheur, qui sera décerné annuellement lors des Journées du Groupe Formulation. Les modalités exactes d'attribution de ce prix seront discutées et communiquées ultérieurement. C'est notre manière de reconnaître et de faire connaître l'engagement de notre ami, avec qui nous avons eu la chance de travailler.

**Gilbert Schorsch**

*au nom du Bureau du Groupe Formulation de la SCF*

## Ses collègues et amis témoignent

### *Chef d'entreprise et chercheur imaginatif pour ses partenaires industriels*

Alain Foissy était un homme aux multiples talents, un professeur capable de transmettre en quelques instants ses connaissances, sa passion des sciences et de l'enseignement, un chef d'entreprise inépuisable pour son laboratoire, se surpassant par le travail, un chercheur imaginatif. Un homme de cœur unanimement apprécié, tourné vers les autres et à leur écoute. Alain Foissy trouvait dans les partenariats avec les entreprises (PME ou grands groupes) la richesse et la diversité, technique et humaine, et il excellait pour nouer avec elles des collaborations de recherche fructueuses.

Concernant le broyage et la dispersion du carbonate de calcium, ses travaux ont été fondamentaux pour la compréhension des phénomènes d'adsorption des polyacrylates.

Cela a permis des développements qui se sont traduits par des industrialisations très importantes, particulièrement la mise au point et la fabrication de suspensions de carbonate de calcium de faible granulométrie et de concentration élevée. Ces travaux ont aussi conduit à des applications pratiques importantes dans les secteurs de la papeterie et de la peinture.

Dans le domaine des revêtements et matériaux, il a fédéré des collaborations interdisciplinaires entre différents domaines industriels et universitaires, aboutissant à des solutions innovantes pour les technologies de synthèse des poudres et pour celles des dépôts de revêtements. Il a également été à l'origine de nombreux essais et développements chez des acteurs majeurs du domaine en France et en Europe.

Ses relations avec le domaine de l'énergie remontent aux années 80, à la grande époque de la récupération assistée des hydrocarbures. Depuis lors, elles n'ont cessé de se poursuivre, en s'élargissant à d'autres thématiques comme la formulation des boues de forage ou vers des projets plus exploratoires concernant la nanoencapsulation. Les travaux d'Alain Foissy sur la compréhension fine des phénomènes physico-chimiques au niveau des interfaces, comme par exemple l'adsorption des polymères sur des surfaces solides, ont conduit à des résultats inestimables pour le secteur pétrolier.

Toujours curieux de démarrer un nouveau sujet, il a abordé par exemple le secteur de l'optique ophtalmique en apportant un éclairage différent des phénomènes physico-chimiques aux interfaces, en permettant de développer des moyens de contrôle nouveaux et fort utiles pour le développement de nouveaux verres.

Au-delà des regrets et de l'immense tristesse que sa disparition nous cause, nous, étudiants, chercheurs, universitaires, industriels qui l'avons connu, éprouvons tous beaucoup de fierté d'avoir croisé son chemin dans notre parcours professionnel.

**Jean-François Argillier** (expert « colloïdes & interfaces », IFP Énergies nouvelles), **Pierre Caron** (directeur de projet, Direction R & D Projets Nouveaux Produits, Essilor), **Régis Poisson** (retraité et ancien directeur R & D à Rhône-Poulenc « Chimie minérale fine »), **François Ropital** (expert « corrosion & métallurgie », IFP Énergies nouvelles), **Jean-Marc Suau** (Laboratory Group Manager, Synthesis-Pilot, Coatex) et **Lionel Thierry** (directeur technique Europe, Coventya SAS)

### *Initiateur et animateur de réseaux internationaux*

Le décès d'Alain Foissy nous a particulièrement touchés, car nous n'avons pas seulement perdu un grand chercheur, un collaborateur hors pair, mais surtout un ami. Alain vivait dans ses projets et avec ses projets, d'un engagement profond, à la fois scientifique et humain. Il était non seulement soucieux de résoudre des problèmes techniques liés à une

## Alain Foissy (1946-2009)



Né en 1946 à Orconte dans la Marne, Alain Foissy devient ingénieur de l'Institut de Chimie de Besançon en 1969. Recruté comme assistant à l'IUT de Besançon pour mettre en place l'enseignement de génie des procédés et technologie chimique, il conçoit et développe aussitôt des manipulations innovantes concernant par exemple la réalisation d'un capteur solaire ou la corrosion et les traitements de surface de matériaux... Cet enseignement permettra au département de chimie d'ouvrir une option « sciences des matériaux » orientée vers le traitement de surface, en rapport avec les activités industrielles de la région Franche-Comté.

Après son DEA, il participe activement à la création du Laboratoire d'Électrochimie des Solides et s'intéresse au développement de systèmes conducteurs solides. Il choisit un matériau prometteur : l'alumine bêta dopée au sodium. Il s'intéresse notamment à la mise en forme de ce matériau sous forme de tube par électrophorèse en milieu organique et aux méthodes de caractérisation de ses propriétés. À cette époque, la physico-chimie des milieux organiques est mal connue et Alain Foissy est l'un des tout premiers à faire de la chimie minérale en milieu organique. Cette thématique est déterminante dans l'orientation de ses futurs travaux de recherche vers l'étude des suspensions colloïdales.

Il part deux années (de septembre 1973 à décembre 1975) aux États-Unis, dans le laboratoire du professeur Atkins à Santa Barbara. Détaché de mai 1986 à juillet 1987 au centre de recherches de PSA à Vélizy (France), il met en place des études sur l'élaboration par électrolyse de matériaux composites à matrice métallique contenant des particules minérales et organiques (SiC, CaF<sub>2</sub>, PTFE...).

Nommé professeur en 1987 à l'UFR Sciences et Techniques de l'Université de Franche-Comté, il développe alors des travaux de recherche consacrés à la physico-chimie des interfaces, et plus particulièrement à l'étude des interactions des molécules organiques avec les particules minérales et à l'effet des petits ions. Il fait partie des précurseurs dans ce domaine, combinant la chimie minérale et la chimie organique. Il s'intéresse notamment à la dispersion de la silice, ou encore du carbonate de calcium et du dioxyde de titane en présence de polyacrylate et à la stabilité de ces dispersions. Ces travaux ont des applications très diverses dans les peintures, les ciments, les dentifrices, les papiers... Directeur du Laboratoire Électrochimie et Systèmes Microdispersés de 1995 à 1999, il assure ensuite la direction de l'équipe « Chimie des interfaces » lors du regroupement de l'ensemble des laboratoires de chimie à l'université, jusqu'en 2006. Afin d'étudier l'adsorption de polymères et de tensioactifs non seulement sur les colloïdes mais aussi sur des surfaces étendues ainsi que le dépôt de particules sur des substrats, il initie la construction de dispositifs spécifiques dans l'équipe. En particulier, la collaboration avec le professeur François Membrey aboutit au développement de la réflectométrie laser à angle fixe qui permet de suivre *in situ* l'adsorption et la désorption des polyélectrolytes en fonction de différents paramètres tels que le pH, la force ionique, la nature des ions... S'appuyant sur les résultats obtenus par cette méthode et par l'étude des suspensions colloïdales, Alain Foissy propose des mécanismes d'adsorption de polyélectrolytes sur différents matériaux, toujours en prenant en compte les bilans de charge et l'effet des petits ions. Dès ses premiers travaux de recherche sur les suspensions colloïdales, il comprend que le dépôt et l'assemblage de ces particules aboutiront à des revêtements aux propriétés spécifiques. Il initie donc également la conception et la réalisation d'un dispositif de suivi *in situ* du dépôt de particules sur une électrode. Passionné par la compréhension des phénomènes fondamentaux présents aux interfaces solide-liquide, Alain Foissy sait rapprocher la démarche académique à celle plus pragmatique de l'entreprise, comme le montrent les nombreux contrats européens et industriels dont il a la responsabilité scientifique et administrative.

À l'Université de Franche-Comté, Alain Foissy introduit et développe les enseignements de la chimie des surfaces, des interfaces et des systèmes colloïdaux. En 1992, il crée le DESS « Chimie des surfaces et applications » qui fait partie des premières formations en formulation en France. Une vingtaine de cadres sont formés chaque année ; la plupart d'entre eux intègrent des entreprises actives dans les traitements de surface et les formulations (ciments, peintures, encres, cosmétiques etc.). Cette formation correspond aujourd'hui au Master « Formulation et traitements des surfaces ». Tout au long de sa carrière, Alain Foissy est très présent auprès des étudiants et soucieux de leur avenir. Citons par exemple son investissement dans différentes activités permettant la cohésion entre étudiants et enseignants, et dans la mise en place de plusieurs échanges ERASMUS en chimie.

Avant son départ en retraite, en décembre 2008, il sait préparer la transition tant au niveau de l'enseignement que de la recherche. Les activités qu'il a développées sont poursuivies actuellement au sein de l'Institut UTINAM. Alain Foissy est décédé brusquement le 11 juin 2009 d'un arrêt cardiaque, alors qu'il se promenait sur les rives du Doubs.

Il était réputé pour son enthousiasme pour la science, sa rigueur scientifique, son charisme, son engagement envers les étudiants et ses collègues, sa courtoisie dans les discussions scientifiques. Même s'il n'était pas d'accord, il savait respecter les arguments des autres lorsqu'il les jugeait recevables. Ses compétences, assorties d'une très grande modestie, dans les domaines des colloïdes et plus particulièrement de l'électrochimie interfaciale, sont reconnues à l'échelle internationale, dans le milieu académique comme dans le monde industriel.

*Claudine Filiâtre (professeur à l'Institut UTINAM, Université de Franche-Comté)*

*Cet article a été rédigé à partir des nombreux messages de sympathie que j'ai reçus et des témoignages de ses anciens collègues ou collaborateurs, en particulier : Bernard Montfort et Jean-Marie Lamarche (maîtres de conférences (retraités), IUT, Université de Franche-Comté) et Françoise Lafuma (professeur, ESPCI, Paris).*

série d'expériences, mais aussi très attaché aux relations avec ses collègues de travail. Alain avait une grande capacité pédagogique et une énergie créative flagrante dans la préparation de projets européens : EUPOLYMET, COPERNICUS, Programmes Cadre n° 5 (SILACOR) et n° 6 (NANOCAPS, Leonardo...) qui ont permis aux petites et moyennes entreprises du secteur de collaborer à des projets de recherche ambitieux. Il a établi des contacts bilatéraux avec des pays aussi variés que la Norvège, l'Allemagne, la Roumanie, la Bulgarie, la Pologne... Citons à titre d'exemple les travaux de recherche concernant l'assemblage de polyélectrolytes afin

de réaliser des films dits « multicouches ». En effet, il a particulièrement encouragé la préparation du projet européen NANOCAPS et a activement participé à sa réalisation et à son succès. Sa contribution scientifique a permis d'étendre considérablement les connaissances sur le dépôt de couches successives de polyélectrolytes lors de la formation de microcapsules et de publier plus de trente articles et conférences durant le projet. Plus spécifiquement, Alain Foissy a beaucoup apporté à la coopération scientifique entre la France et la Pologne. Son travail sur la modélisation des multicouches de polyélectrolytes, et sur le rôle de

l'équilibre des charges dans les multicouches est à l'origine d'un nouvel axe de recherche à l'Institut « Catalyse et Chimie de Surface » de l'Académie des sciences en Pologne.

**Christian Simon** (*Research Manager, SINTEF, Oslo, Norvège*) et **Piotr Warszinsky** (*professeur, Institut « Catalyse et Chimie de Surface », Académie des sciences, Cracovie, Pologne*)

### Directeur pragmatique et inventif pour ses doctorants

Alain était un homme profondément sensible et humaniste. Soucieux de partager, d'aider ses étudiants à se réaliser, à se construire un avenir, il a toujours su faire régner dans son laboratoire un subtil équilibre entre pragmatisme et inventivité, sérieux et bonne humeur, autonomie et encadrement.

Ses étudiants, doctorants, ingénieurs et techniciens de formation et d'horizons variés et complémentaires, constituaient pour lui une véritable équipe, une seconde famille. Outre ses qualités scientifiques, chacun avait du respect et de l'affection pour ce directeur, discret et modeste.

Véritable référence scientifique, il avait à cœur de former les étudiants « à l'ancienne », en utilisant des techniques simples dont il connaissait parfaitement la théorie et le fonctionnement. Il lui importait de transmettre son savoir. Il a toujours su se rendre disponible pour les jeunes chercheurs

afin de leur prodiguer ses conseils avisés. Grand travailleur (Alain arrivait chaque matin à 7 h au bureau), inventif, la simplicité était sa marque de fabrique : il savait, avec beaucoup d'astuces, éclaircir des phénomènes relativement complexes. Nous retiendrons à titre d'exemple ses bilans ioniques qu'il affectionnait particulièrement, permettant d'illustrer une conformation de chaîne de polymères aux interfaces.

Nous n'oublierons pas non plus ces bons moments simples et heureux, de partage autour d'une dégustation de fromages et de vins du pays, et bien d'autres... Alain était aussi un passionné de la nature ; il nous a fait découvrir et partager son amour pour sa région d'adoption, la Franche-Comté. Cette période « Foissy » restera pour nous une période forte et inoubliable de notre vie. Alain expliquait toujours que nous n'avions pas « tous les éléments ». Il s'est efforcé de faire de nous des chercheurs curieux, aptes à critiquer systématiquement mais de façon constructive les résultats de nos travaux.

Nous lui exprimons pleinement notre reconnaissance pour tout ce qu'il nous a apporté, bien évidemment sur le plan scientifique, mais aussi et surtout sur le plan humain.

**Marc Balastre** (*ingénieur de recherches, Rhodia*), **Cédric Geffroy** (*Global Head of Technology, Givaudan*), **Isabelle Pochard** et **Frédéric Bouyer** (*maîtres de conférences, Université de Bourgogne*) et **Cédric Buron** (*maître de conférences, Université de Franche-Comté*)



Les **Journées annuelles de Formulation de 2000**, organisées par Alain Foissy et son équipe, à Besançon, restent gravées dans la mémoire de tous les participants. À l'image de leur organisateur, elles furent à la fois d'un très bon niveau scientifique, diversité et qualité des contacts industriels obligent, et très conviviales. Elles commencèrent en effet la veille par une conférence grand public de Philippe Walter (Laboratoire du Musée du Louvre), au Kursaal à côté du théâtre, sur la formulation des cosmétiques dans l'Égypte ancienne.

**Abonnement 2011 (numéros spéciaux inclus)**  
**Cochez la case qui correspond à l'abonnement auquel vous voulez souscrire :**

	Abonnement papier + électronique*		Abonnement électronique seul*		Abonnement multiple**
	France		France / Étranger		France / Étranger
Particuliers	<input type="checkbox"/>	95 €	<input type="checkbox"/>	55 €	(pour les lycées et les institutions)
Lycées	<input type="checkbox"/>	110 €	<input type="checkbox"/>	70 €	<input type="checkbox"/>
Institutions	<input type="checkbox"/>	195 €	<input type="checkbox"/>	155 €	<input type="checkbox"/>
					400 €
					400 €

\* Courriel obligatoire \*\* Adresse IP obligatoire (cet abonnement correspond à un abonnement papier + dix abonnements électroniques + l'accès aux archives de la revue)

## 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 aujourd'hui dans les laboratoires, vol. I (janv.-fév. 2011) : 32 €
- 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) : 15 €
- Chimie organique physique. Hommage à Jacques-Émile Dubois (juin-juil. 2008) : 15 €
- Chimie et patrimoine culturel, vol. II (avril 2008) : 15 €
- La photochimie pour transformer la matière (mars 2008) : 15 €
- 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<sup>e</sup> 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 2010 ; 20 € à partir de 2010  
 (à partir de 2005, ces numéros sont également disponibles en version électronique sur le site)

- Numéro(s) souhaité(s) :

### Hors-séries "L'Actualité Chimique - Livres", co-édités et diffusés par EDP Sciences

- La chimie et le sport (janv. 2011) : 24 €
- La chimie et l'alimentation (oct. 2010) : 24 €
- 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 .....  
 Adresse (pour les particuliers, préciser l'adresse personnelle) .....  
 Code Postal ..... Ville ..... Pays .....  
 Tél ..... Fax ..... Courriel .....  
 Adresse IP (pour l'abonnement multiple) .....

**Montant total de la commande (frais de port inclus) :**

### 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 Abonnement, 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris. Tél. : 01 40 46 71 66 - Fax : 01 40 46 71 61.**  
**adhesion@societechimiquedefrance.fr - <http://www.lactualitechimique.org>**

