



# l'actualité chimique

Mensuel - Décembre 2011 - N° 358



Les secrets d'une coloration des cheveux réussie  
Faire face à la pénurie des métaux rares  
De l'ergot de seigle au LSD...  
Nobel 2011 : les quasi-cristaux à l'honneur



Société Chimique de France





**Le Bup**  
une revue scientifique

**Tous les Bup**  
de 1907 à ce jour  
**en téléchargement gratuit**  
pour toute adhésion  
et abonnement

**NOUVEAUTÉ**  
**2012**

L'abonnement en ligne  
uniquement

**CONGRÈS**

Nantes  
28-31 oct.  
2012

**CONSULTEZ**  
**BupDoc**



<http://udppc.asso.fr/bupdoc>

**ENVOYEZ**  
**DES**  
**ARTICLES**

lebup.secretaire@udppc.asso.fr



**RÉDACTION**

**Rédacteur en chef** : Paul Rigny  
**Rédactrice en chef adjointe** :  
 Séverine Bléneau-Serdel  
**Secrétaire de rédaction** : Roselyne Messal  
**Chef de rubrique, Collection « L'Actualité Chimique - Livres »** : Minh-Thu Dinh-Audouin  
**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, Un point sur : Jean-Pierre Foulon, Chimie des aliments et du goût : Hervé This, A propos de : Bernard Sillion, En bref : Séverine Bléneau-Serdel, Roselyne Messal, Actualités de la SCF et Agenda : Roselyne Messal, Livres et médias : Yves Dubosc

**Comité de rédaction :**

P. Arpino, H. Belhadj-Tahar, J. Belloni, E. Bordes-Richard, J. Buendia, N. Capron-Joubert, C. Cartier dit Moulin, C. Cordella, J.-C. Daniel, R.-E. Eastes, 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. Verdagner, P. Vermeulin, D. von Euw

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

Publication analysée ou indexée par :  
 Chemical Abstracts, base de données PASCAL

**ÉDITION** : Société Chimique de France  
 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris

**Rédaction** : 28 rue Saint-Dominique, 75007 Paris  
 Tél. : 01 40 46 71 64 - Fax : 01 40 46 71 63  
[redaction@lactualitechimique.org](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. 18

© SCF 2011 - Tous droits réservés

Dépôt légal : décembre 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)



## L'Année internationale de la chimie... et après ?

C'est une véritable explosion de manifestations autour de la chimie qu'a connue l'année 2011 grâce à son label d'Année internationale de la chimie. Au fil des nouvelles glanées sur le web, on a pu constater que c'est tout autour de la planète que les chimistes, particulièrement du monde académique, se sont mobilisés. En ce dernier mois de 2011, on rêverait d'un bilan avec des chiffres analysant les types de populations intéressées – grand public, élèves, étudiants, chercheurs, enseignants, industriels – et surtout une évaluation des effets que cette mobilisation a pu entraîner. Pour un vrai bilan « scientifique » et international, il faudra attendre, mais déjà, en restant au plan national, notons quelques sujets de satisfaction :

- La chimie, comme partenaire incontournable de la vie quotidienne, a été comme jamais présente dans les journaux et présentée de façon positive. Des comptes rendus de manifestations, parfois des « dossiers chimie » complets – industriels et scientifiques – ont pu être lus dans la presse nationale et, avec une proximité particulière avec les acteurs, dans les journaux régionaux.

- Les enseignants-chercheurs et les chercheurs ont fait preuve d'une magnifique mobilisation et de projets inventifs dirigés vers les publics les plus divers, du professionnel au grand public : représentations théâtrales, concours de poèmes, ateliers expérimentaux, conférences populaires... Cette mobilisation foisonnante s'est construite sur des initiatives tant individuelles qu'institutionnelles (l'Union des Industries Chimiques, l'Académie des sciences, les établissements universitaires, les centres de recherche, etc.).

- L'implication des enseignants de l'Éducation nationale ainsi que celle des CCSTI (Centres de médiation de culture scientifique technique et industrielle) ont été remarquables.

De nombreuses manifestations ont été inspirées par les thématiques « officielles » – le développement durable et, en l'honneur de Marie Curie, la radioactivité et la place des femmes dans la science –, mais l'imagination a été au pouvoir et tout a fleuri, de la gastronomie moléculaire à l'origine de la vie.

Il faut souligner l'énergie qui a été consacrée par les chimistes à ces opérations de présentation de leurs activités. Au-delà du souhait des chercheurs de faire connaître

leur vie professionnelle, eux dont les préoccupations apparaissent si souvent tellement spécialisées à leurs proches, on peut déceler l'impatience des chimistes de voir leur discipline si mal appréciée des concitoyens. « L'AIC ? Enfin l'occasion de montrer la chimie sous son vrai visage, bien différent des caricatures qui la disqualifient. » L'objectif sera-t-il atteint auprès du grand public ? On peut en douter tant certaines incompréhensions sont profondes – sur l'emploi des additifs alimentaires, sur l'usage des pesticides, sur les effets résiduels des molécules de procédé des polymères (le bisphénol par exemple), sur les nouvelles technologies. À tout le moins, ce qui a été mis en évidence, c'est la volonté des chimistes de tous bords de se mobiliser ensemble pour échapper aux anathèmes, d'aller ensemble sur le terrain pour s'expliquer.

Cette cohésion entre chimistes crée une forte demande de plus de communication entre eux qui s'est manifestée ailleurs, dans le local plus feutré du séminaire interne que la SCF a tenu en octobre dernier. L'amélioration de la circulation des informations provenant des divisions scientifiques, des sections régionales ou des clubs de jeunes, non seulement vers l'échelon parisien de la SCF, mais aussi des uns avec les autres, a été réclamée à de nombreuses reprises, comme un leitmotiv : pressant besoin des différentes entités de pouvoir partager leurs initiatives, leurs succès et leurs difficultés pour travailler mieux grâce à la mise en commun des expériences. *L'Actualité Chimique* a été louée par tous au cours de ces débats – réjouissons-nous en – et sollicitée. Attachée à sa vocation de revue à caractère scientifique, son objectif premier n'est évidemment pas de jouer le rôle de simple « bulletin de liaison », si utile qu'il soit. Mais la demande est là, il faut l'entendre. Faudra-t-il que la revue se dédouble ? Sujet de débat majeur pour le Conseil d'administration et son Bureau : quelle sera la formule qui répondra le mieux au souhait vivement exprimé par les membres de la SCF, tout en restant réaliste quant aux efforts demandés ? Parole à l'imagination : adressez-nous vos idées par courriel ou courrier des lecteurs ; nous en sommes preneurs.

**Paul Rigny**  
 Rédacteur en chef



<b>Éditorial</b>	<b>1</b>
L'Année internationale de la chimie... et après ?, par <b>P. Rigny</b>	1
<b>Chroniques</b>	<b>3</b>
Plaidoyer pour une recherche exploratoire, par <b>J.-C. Bernier</b>	3
<b>À propos de</b>	<b>4</b>
Daniel Shechtman, prix Nobel de chimie 2011 : la saga des quasi-cristaux, par <b>J.-C. Bernier</b>	4
<b>Comment ça marche ?</b>	<b>6</b>
Les colorations capillaires du XXI <sup>e</sup> siècle, par <b>A.-S. Pelletier, C. Vivet, J.-M. Aubry et V. Nardello-Rataj</b>	6
<b>Recherche et développement</b>	<b>13</b>
<i>Prix de la division Chimie physique</i>	
Les microréacteurs, un nouvel outil pour la chimie inorganique, par <b>A. Abou-Hassan</b> ( <i>prix de thèse 2010</i> )	13
Calcul de la tension interfaciale par simulation moléculaire : application à la sûreté du stockage géologique de gaz acides, par <b>F. Biscay</b> ( <i>prix de thèse 2010</i> ), <b>V. Lachet</b> et <b>P. Malfreyt</b>	19
<b>Industrie</b>	<b>24</b>
Métaux : matériaux stratégiques et pénurie. Quelles stratégies adopter pour faire face ?, par <b>M.-P. van Hoecke</b> et <b>M.J.-F. Leroy</b>	24
<b>Enseignement et formation</b>	<b>30</b>
Le « Sino-French program in chemical sciences and engineering », un programme stratégique de la Fédération Gay-Lussac	30
<i>Les travaux pratiques</i>	
L'analyse d'un complexe mononucléaire du cuivre(II) : un exemple de TP d'investigation, par <b>L. Heinrich</b>	32
<b>Histoire de la chimie</b>	<b>36</b>
Petit divertissement de chimie-fiction : si on avait pu résoudre l'équation de Schrödinger, la chimie moderne n'aurait-elle pas été privée de précieux concepts ?, par <b>P. Chaquin</b>	36
Ergotisme, mal des ardents ou feu de Saint-Antoine du Moyen Âge aux temps modernes. Le « triangle de Saint-Antoine » et le démarrage d'une importante industrie pharmaceutique au coude du Rhin, par <b>J. Streith</b>	40
<b>Maîtrise du risque chimique</b>	<b>47</b>
<i>Enseignement-formation</i>	
Formalabo, un outil pour intégrer la dimension HSE dans la mise en œuvre de TP en chimie de synthèse, par <b>L. Charpentier, P. Gall</b> et <b>J.P. Leroux</b>	47
<b>En bref</b>	<b>52</b>
<b>Livres et médias</b>	<b>55</b>
<b>Agenda</b>	<b>57</b>
<b>Actualités de la SCF</b>	<b>59</b>
<b>2011 : année internationale de la chimie</b>	<b>62</b>
<b>Un point sur</b>	<b>63</b>
L'identification humaine en police scientifique, par <b>E. Briant-Gicquel</b>	63
<b>Index 2011</b>	site*

\* L'index est disponible uniquement en format pdf, téléchargeable librement sur le site de *L'Actualité Chimique* (lien dans le sommaire en ligne du numéro de décembre). Rappel : un moteur de recherche sur les articles récents (depuis 2001) est à votre disposition ([www.lactualitechimique.org/larevue\\_rech.php](http://www.lactualitechimique.org/larevue_rech.php)).

## Plaidoyer pour une recherche exploratoire

« *Ce n'est pas en améliorant la bougie qu'on a découvert l'électricité* ». Telle était l'introduction d'une action de formation nationale du CNRS sur la nécessité d'une recherche exploratoire de nouvelles phases et d'édifices nouveaux, qui a réuni à Bordeaux les 5 et 6 octobre dernier plus d'une centaine de chercheurs universitaires et CNRS avec quelques témoins industriels. Même si cette phrase vise mieux la recherche et l'innovation incrémentale opposée à la recherche et l'innovation de rupture, elle reste emblématique d'une opinion de plus en plus audible de la part des chimistes et physiciens du solide, à savoir : comment réserver une plage et une place à une recherche libre, poumon d'air frais dans le cadre tyrannique d'une recherche de plus en plus encadrée par des programmes eux-mêmes enchaînés à des mots-clés rengaines.

Sans être nostalgique d'un passé hexagonal brillant où une chimie de synthèse créative créait la cristallochimie et s'alliait à la physique de la matière condensée pour former le tiercé gagnant « synthèse – structure – propriété », force est de constater qu'en donnant la priorité à la propriété au détriment des gammes ensorce-lantes de la synthèse, la « material science and engineering » avait tué une certaine créativité, celle-là même qui est la mère de la rupture !

Le constat a souligné qu'en un peu plus de cinquante ans, les évolutions n'ont pas été minces. Les recrutements sont passés de 21 à 29 ans, la thèse de cinq à trois ans. D'une délégation auprès du Premier ministre, on est passé à un ministère ; d'une confiance à l'imagination à des programmes à mots-clés européens, nationaux, régionaux (les mêmes). Le CNRS et l'université libérale ont laissé la place à une croyance de pouvoir piloter la recherche par des projets pointus à court terme. L'évaluation des personnes,

des laboratoires, des établissements est devenue comptable des indices h, des « highlights » et des moyens consacrés aux dites priorités. Les crédits récurrents ont fondu au soleil de ceux de l'ANR, conséquents certes, mais portant sur des projets à trois ans.

Les conséquences ont été assez bien analysées lors des tables rondes de Bordeaux :

- le manque de temps pour les thèses et les carrières qui privilégient la recherche sans risques, à la mode (incrémentale ?), plus rentable que la recherche risquée exploratoire en matière de publications ;
- la personnalisation des contrats sur projets et le fléchage des moyens défavorables à l'organisation par équipe, par laboratoire, voire à la collaboration interdisciplinaire ;
- l'abandon de la paillasse, y compris pour les jeunes entrants, au profit des « copier-coller » à l'écran pour présenter au moins cinq projets afin d'arriver à en financer un ;
- des crédits de fonctionnement misérables laissant peu de possibilités pour une recherche non fléchée.

Conscients des défauts du système, les experts raisonnables et les scientifiques de l'ANR se sont efforcés de mettre des moyens non négligeables dans des projets non thématiques dits blancs. Malheureusement, les experts administratifs les ont grisailés avec des dossiers de 20 à 40 pages, des cases à mots-clés, des mentions à l'utilité sociétale qui piègent les soumissions et les expertises. Là où une lettre d'intention de deux pages soumise à un panel d'expériences permettrait un premier tri suivi de l'envoi d'un document plus étayé mais à la réussite quasi certaine, alors le gris serait déjà un peu plus blanc...

Cette réunion à Bordeaux, haut lieu de la chimie du solide mais aussi terre girondine, est assez symbolique. Car

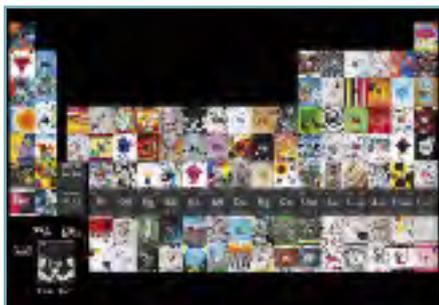
même si les Girondins ont perdu devant les Jacobins il y a plus de deux siècles, l'esprit de contestation d'un pouvoir central omniprésent reste enraciné. Encore faut-il que les contestataires définissent la recherche exploratoire. Elle le fut sous ses multiples aspects : procédés innovants d'élaboration, combinaisons d'échelles, familles structurales, nouvelles cristallisations, instrumentations originales... Mais c'est aussi une démarche personnelle pour le chercheur d'organiser et de trouver le temps, d'enseigner l'esprit d'originalité à la jeunesse, d'avoir le courage de tracer des pistes non fréquentées par la multitude. Pour les experts, c'est l'opportunité de sélectionner les projets improbables, les chemins rocailleux, les champs jamais exploités, les manip folles ; c'est favoriser la rupture non seulement en innovation, mais en mode de pensée. « *La chance ne sourit qu'aux esprits bien préparés* » (Louis Pasteur).

On ne manque pas d'exemples où la recherche exploratoire a conduit à des découvertes et des applications fondamentales : l'étude des structures pérovskites complexes et les supraconducteurs à haute température critique, la synthèse des fluorozirconates et les verres fluorés, l'examen du diagramme Al-Mn et les quasi-cristaux... Encore faut-il que le chercheur ait à l'esprit la citation de Claude Bernard : « *L'investigateur doit poursuivre ce qu'il cherche mais aussi voir ce qu'il ne cherche pas.* »

**Jean-Claude Bernier,**  
le 13 novembre 2011



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



#### Couverture :

Tableau périodique des éléments créé par 1600 collégiens de l'Académie de Toulouse : une œuvre d'art chimique pour célébrer l'Année internationale de la chimie.

Le projet « Un élément, une classe » a été réalisé avec Chimie pour tous en Midi-Pyrénées et grâce au soutien de nombreux partenaires : Académie de Toulouse, CNRS, Cultura, École doctorale Science de la matière/Université Paul Sabatier-Toulouse 3, INP-ENSIACET, Ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche, Union européenne.

© Françoise Viala (IPBS/CNRS-Université de Toulouse).

# Daniel Shechtman, prix Nobel de chimie 2011

## La saga des quasi-cristaux

Jean-Claude Bernier

© Technion – Israel Institute of Technology.



Daniel Shechtman, prix Nobel de chimie 2011.

il y a près de trente ans au printemps 1982 lorsqu'un chercheur israélien de l'Institut de Technologie Technion d'Haïfa, Dany Shechtman, en séjour au National Bureau of Standard (NBS, maintenant NIST) à Washington, étudie le diagramme manganèse-aluminium dans le but d'améliorer ces alliages pour l'aéronautique ; il pousse la concentration en manganèse au-delà des limites de solubilité et pratique l'hypertrempe à partir de la fusion pour préparer des échantillons métalliques refroidis très rapidement. Surprise : en diffraction électronique, les phases présentent des diagrammes révélant une symétrie icosaédrique *a priori* incompatible avec une périodicité cristalline et contraire à la théorie des groupes d'espace établie par A.M. Schönflies.

Évidemment, les cristallographes haussent les épaules et l'on croit tout d'abord à un artefact. Cependant, avec la supervision de John Cahn du NBS et l'aide d'un jeune



De gauche à droite : John Werner Cahn, Dan Shechtman, Ilan Blech et Denis Gratias réunis à l'occasion d'un congrès international sur les quasi-cristaux (1995, Avignon).

© CNRS Photothèque/Pierre GRUMBERG.

Le prix Nobel de chimie 2011 qui vient d'être attribué à Daniel Shechtman pour la découverte des quasi-cristaux remet sous le feu des projecteurs la saga de matériaux qui pendant plusieurs années furent au centre d'une polémique et restèrent quelque temps un mystère pour les métallurgistes et les physiciens, car ce sont des objets qui présentent du point de vue cristallin une symétrie inhabituelle d'ordre 5... quasi interdite !

L'aventure commence

Français, Denis Gratias, alors en stage à Washington au NBS, Dany Shechtman multiplie les expériences autour de la composition  $Al_{84}Mn_{14}$  ; elles montrent toutes, après solidification, des diagrammes révélateurs de cette symétrie « interdite ». En 1984, il publie avec ses co-auteurs (J. Blech, D. Gratias et J.W. Cahn) ses résultats dans un article resté célèbre de *Physical Review Letters* [1], concluant que c'est un arrangement atomique non périodique mais se répétant cependant à longue distance.

Les réactions de la communauté sont diverses : sceptiques, comme celle de Linus Pauling qui parle d'un « quasi-scientist » ; intéressées, comme celle de D. Levine et P. Steinhardt qui publient la même année dans *Physical Review Letters* la première description algébrique de cet ordre nouveau et proposent la dénomination « quasi-crystal » – qui restera pour ces nouveaux matériaux – ; enthousiastes, pour des centaines de chimistes, métallurgistes et physiciens qui se lancent dans la préparation de milliers d'alliages de formules Al-Me ou Al-Me-Me... qui montrent après refroidissement rapide ou même lent cette symétrie d'ordre 5.

En 1986, une équipe de Pechiney à Voreppe obtient même des monocristaux d'alliage Al-Cu-Li de structure icosaédrique présents dans une cavité d'alliage, tapissée de monocristaux comme dans une espèce de géode métallique. Tout récemment, en 2009, le premier quasi-cristal « naturel » a été découvert dans des échantillons provenant des montagnes de Koriakie dans le Kamtchatka en Russie, sans doute soumis à des températures volcaniques et à un refroidissement rapide.

Et pourtant, l'image la plus simple d'un arrangement quasi-périodique était déjà connu depuis 1979 grâce aux travaux d'un physicien théoricien, Roger Penrose, qui avait inventé le pavage d'un plan par deux types de « tuiles » sous forme de losanges qui s'arrangent régulièrement mais sans répétitions des motifs, connu sous le nom de « figure de Penrose ». Début 1985, Michel Duneau et André Katz, deux physiciens théoriciens de l'École Polytechnique jettent le cadre mathématique de la description de ces objets en proposant de passer dans un espace à quatre dimensions, le quasi-cristal est alors une coupe tridimensionnelle d'un arrangement périodique d'un espace de plus grande dimension, et le pavage (de Penrose), une coupe bidimensionnelle irrationnelle d'une structure périodique de dimension 4.



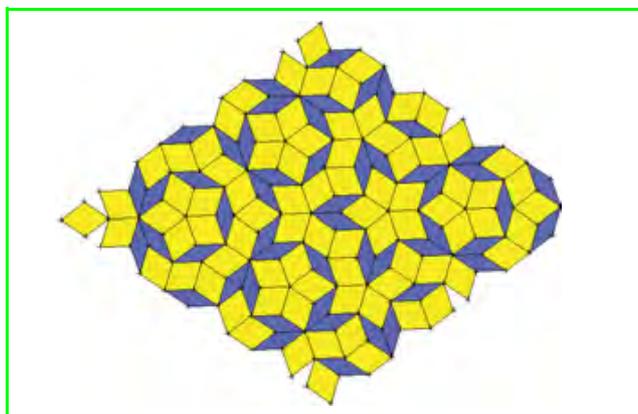
De gauche à droite : image de microscopie à effet tunnel d'une surface d'ordre 5 d'une phase quasi-cristalline Al-Pd-Mn de  $73 \times 73 \text{ nm}^2$  ; image de microscopie ionique à balayage d'un grain de quasi-cristal Al-Li-Cu ; paillettes d'alliages quasi-cristallins Al-Cu-Fe ; image en microscopie électronique à balayage d'un quasi-cristal Al-Pd-Re. Les facettes pentagonales traduisent la fameuse symétrie cinq interdite dans les cristaux ordinaires.

© CNRS Photothèque/Vincent FOURNEE, Kang WANG, Laurence MEDARD et Claire BERGER.

La démonstration de ces théories et leur confirmation cristallographique furent données par les chimistes et métallurgistes qui réussirent à préparer des cristaux macroscopiques et de bonne qualité dans les diagrammes Al-Cu-Fe et Al-Pd-Mn. À Sendai (Japon) et à Vitry-sur-Seine au Centre d'Études de Chimie Métallurgiques (CECM), des grains de plusieurs microns et même des monocristaux de plusieurs centimètres vérifièrent ces modèles mathématiques.

Comme on s'y attendait, les propriétés de ces matériaux sont particulières. La résistivité électrique est particulièrement élevée si l'on tient compte des composants métalliques qui ont une résistance de l'ordre de quelques  $\mu\Omega/\text{cm}$ , alors que les alliages quasi-cristaux atteignent plusieurs  $\Omega/\text{cm}$  comme Al-Pd-Re. De plus, cette résistivité augmente quand la température diminue. Enfin pour la conductivité thermique, ce sont plutôt des isolants. Du point de vue mécanique, ce sont des alliages durs et fragiles, avec une transition fragile ductile à haute température. Les poudres de quasi-cristaux peuvent être utilisées comme isolation thermique ou dispersoïdes dans les métaux à basse température de fusion, comme effet durcissant.

Mais ce sont surtout les propriétés de surface qui présentent les meilleures potentialités. En effet, l'énergie de surface de certains quasi-cristaux est à peine supérieure à celle du Teflon et bien inférieure à celle de l'acier poli. En conséquence, une goutte d'eau ne s'y étale pas et sa surface n'est pas mouillée par le liquide, elle n'est pas adhésive. Cette propriété a donné l'idée d'une application particulière pour les paliers des moteurs, mais aussi grand public pour un possible



Le pavage (en losanges) d'un plan non périodique imaginé par Penrose en 1979. Il a quelque chose de régulier mais ne se répète pas (image issue de Wikimedia).

revêtement des poêles à frire. Cette dernière application, démarrée en 1998-99 lorsque la Société nouvelle de métallisation d'industrie (SNMI, filiale du CEA), qui avait la licence d'exploitation des quasi-cristaux pour certaines applications (cédée par le CNRS), est rachetée par Saint-Gobain. Ce dernier sous-licencie le fabricant de casseroles Sitram et un projeteur de la société APS pour élaborer à partir de quasi-cristaux de type Al-Cu-Fe des revêtements d'ustensiles de cuisson concurrents du Teflon. L'opération démarre sous de bons auspices, mais se casse les dents une année plus tard ; en cause : la qualité et la reproductibilité du revêtement trop poreux et corrodable qui, malgré ses qualités antiadhésives, se dégrade rapidement. Douze ans après, avec la fin des brevets, une société américaine est en train de reprendre le flambeau, en espérant que la réglementation de plus en plus sévère sur les traces de dérivés fluorés dans l'alimentation y élimine progressivement le Téflon. Comme quoi du labo à la cuisine, le chemin est parsemé d'embûches...

Le prix Nobel 2011 qui couronne Daniel Shechtman pour la découverte des quasi-cristaux distingue le chercheur qui a dû pendant près de deux ans se battre contre les idées reçues d'une communauté bien pensante qui ne renie pas facilement ses dogmes. Lors d'un récent interview, il disait combien cette découverte lui avait appris qu'un bon scientifique doit être un scientifique humble, qui consent de voir et à accepter un phénomène nouveau en science bien qu'inattendu. On peut regretter que John Cahn n'y soit pas associé, mais notre cœur tricolore est heureux de voir que Denis Gratias ajoute un peu de rouge à un couronnement bleu et blanc.

Cet article est basé sur la rubrique le « Produit du jour », proposée tout au long de l'Année internationale de la chimie sur le site de la Société Chimique de France et coordonnée par Jean-Claude Bernier, Rose-Agnès Jacques, Igor Tkatchenko et Marie-Claude Vitorge ([www.societechimiquedefrance.fr/produit-du-jour/quasi-cristaux.html](http://www.societechimiquedefrance.fr/produit-du-jour/quasi-cristaux.html)).

### Pour en savoir plus

- [1] Shechtman D., Blech I., Gratias D., Cahn J., Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry, *Phys. Rev. Lett.*, 1984, 53, p. 1951.
- Gratias D., Les quasicristaux : quinze ans après de nombreuses énigmes subsistent..., 1999 ([http://zig.onera.fr/pages\\_perso/Denis\\_GRATIAS/Generalites.pdf](http://zig.onera.fr/pages_perso/Denis_GRATIAS/Generalites.pdf)).
- Janot C., Dubois J.-M., *Les quasicristaux, matière à paradoxe*, EDP Sciences, 2000.

# Les colorations capillaires du XXI<sup>e</sup> siècle

Anne-Sophie Pelletier, Cindy Vivet, Jean-Marie Aubry et Véronique Nardello-Rataj

**Résumé** La formulation des colorations capillaires contemporaines est le résultat d'un siècle d'innovations qui ont d'abord été développées dans le seul secteur professionnel pour s'étendre ensuite aux marchés grand public. Chez soi ou chez le coiffeur, les femmes se colorant les cheveux sont face à une large gamme de produits présentant une palette de couleurs très variées et différents types de colorations capillaires (permanente, temporaire...). Se colorer les cheveux est devenu un acte courant grâce à la facilité d'utilisation des produits. Les formulateurs s'efforcent maintenant de concilier beauté et respect du cheveu en créant des produits moins agressifs.

**Mots-clés** Coloration capillaire, oxydation, formulation.

**Abstract** Hair coloring in the XXI<sup>th</sup> century

The formulation of hair dyeing today results from a century of innovations that were first developed in the professional sector and then moved to the consumer market. At home or at the hairdresser, women coloring their hairs are facing a wide range of products with a palette of various colors and different types of hair coloring (permanent, temporary...). Hair coloration has become a common act thanks to the easy use of products. Formulators are now trying to match beauty and respect of hair by creating less aggressive products.

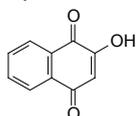
**Keywords** Hair dyeing, oxidation, formulation.

De tout temps, les femmes ont cherché à se colorer les cheveux pour masquer les signes du vieillissement et améliorer leur apparence. De plus en plus de personnes se colorent aujourd'hui les cheveux, les femmes d'âge mûr mais aussi les plus jeunes, et plus récemment les hommes. Les demandes toujours plus exigeantes des consommateurs ont amené les grandes sociétés de cosmétique à innover sans cesse dans ce domaine.

## Un peu d'histoire [1-2]

L'utilisation des colorations capillaires n'est pas récente : des documents et objets très anciens attestant de l'utilisation de produits colorants ont été trouvés en Égypte dans les tombeaux des Pharaons, de même que chez leurs contemporains – Grecs, Hindous, Chinois ou encore Romains.

Jusqu'à la moitié du XIX<sup>e</sup> siècle, l'histoire des colorations capillaires est dominée par l'utilisation de matières premières naturelles, extraites de plantes ou à base de métaux. Les méthodes employées étaient variées, parfois très dangereuses. Ainsi l'acétate de plomb, agent du saturnisme, était très prisé par les Romains. On retrouve également l'oxyde d'argent noir (Ag<sub>2</sub>O) ainsi que les cyanures métalliques, plus solubles et particulièrement toxiques. Pour se teindre la barbe, les hommes utilisaient le henné, un arbuste dont les feuilles contiennent un colorant rouge-orange, le lawsone ou 2-hydroxy-1,4-naphtoquinone, encore appelé acide hennotannique :



Cette molécule réagit chimiquement avec la kératine de la peau et des cheveux selon la réaction d'addition de Michael, conduisant à une coloration permanente relativement intense. En appliquant une préparation d'indigo à la nuance rouge produite par le henné, on obtenait une couleur brun-noir.

Dès la fin du XIX<sup>e</sup> siècle, la chimie connaît un essor considérable, fournissant de nombreuses molécules de synthèse. C'est alors que l'utilisation des colorations capillaires se popularise, avec pour principale fonction de cacher les cheveux blancs (figure 1). En 1907, Eugène Schueller met au point dans son appartement parisien la première teinture pour cheveux, qu'il baptise « L'Auréale » ; puis il crée en 1909 la « Société Française des Teintures Inoffensives », qui deviendra L'Oréal. Au milieu des années 1920, les teintures d'oxydation s'améliorent considérablement. La mode des colorations pour cheveux est née. Elle devient peu à peu un outil de bien-être pour les femmes et les hommes qui cette fois désirent changer ou améliorer leur apparence (voir encadré).

Aujourd'hui, les modifications apportées aux formules concernent en grande partie les additifs, destinés à faciliter l'application de la coloration ou à améliorer la texture du cheveu et le conditionnement du produit. Si la découverte de nouvelles molécules colorantes constitue un axe de recherche important, la mise au point de formulations apportant brillance, intensité des reflets et durée dans le temps l'est tout autant.

## Cahier des charges des colorations capillaires [3]

Bien que les colorations capillaires soient des produits utilisés depuis des centaines d'années, les consommateurs



Figure 1 - L'une des premières publicités du groupe L'Oréal (1927) : apparition des colorations à faire soi-même.

sont toujours plus exigeants quant à leurs performances. En plus de couvrir de mieux en mieux les cheveux blancs, elles doivent être plus simples d'utilisation, inoffensives, et leur application doit être de plus en plus rapide. Pour satisfaire ces demandes tout en respectant les contraintes technologiques, le formulateur doit donc suivre un cahier des charges strict.

La *fonction principale* d'une composition tinctoriale est de *colorer les cheveux*. Suivant le type de coloration, cette couleur doit avoir une tenue plus ou moins longue. Les colorations temporaires doivent s'éliminer dès le premier shampoing, alors que les colorations semi-permanentes ne disparaissent qu'au bout de six à huit shampoings. Les colorations permanentes tiennent quant à elles jusqu'à la repousse du cheveu, sachant qu'un cheveu pousse en moyenne de 0,3 mm chaque jour et que la durée d'un cycle de pousse est d'environ sept ans avant que le cheveu ne tombe.

Les *fonctions secondaires* des colorations capillaires sont nombreuses, parmi lesquelles on peut citer :

- l'*absence de sélectivité de la couleur*, qui implique que la coloration doit idéalement teindre toute la chevelure de la même manière, quelle que soit la couleur initiale du cheveu ;
- la *stabilité de la coloration*, qui ne doit pas devenir fade ni être altérée avec le temps ou les conditions extérieures (air, lumière, friction, brossages, transpiration, eau chlorée...).

Les consommateurs s'attendent également à un *traitement des cheveux sans dommage et compatible avec l'application d'autres produits sur les cheveux* tels que des masques capillaires, de la laque ou du gel.

La *résistance aux shampoings* varie selon le type de coloration choisi : ils doivent enlever complètement les colorations temporaires, progressivement les colorations semi-permanentes et ne pas avoir d'effets sur les colorations permanentes.

En outre, plusieurs contraintes sont liées à l'application même des colorations directement en contact avec le cuir chevelu. Par conséquent, les *conditions de température et de pH doivent être acceptables* : la température ne doit pas dépasser 40 °C et le pH doit se situer autour de 9-11.

Aujourd'hui, les consommateurs ne vont plus forcément chez des professionnels pour se faire teindre les cheveux. Les grandes sociétés productrices de produits de coloration telles que L'Oréal ou Henkel ciblent le grand public et proposent une grande diversité de produits à utiliser chez soi. Il faut donc que ces colorations soient *faciles d'emploi* et qu'elles ne nécessitent pas de matériel particulier. De plus, le temps de réaction ne doit pas être trop long (pas plus de 30-40 minutes).

Enfin, le produit doit avoir une certaine *consistance* pour ne pas couler dans le cou lors de l'application sans pour autant être trop visqueux. Les réactifs doivent pouvoir se *conserver* à température ambiante et pendant un temps assez long. La présence d'ammoniaque dans les colorations capillaires est quasiment incontournable, même si la tendance est de le remplacer et que des formulations « sans ammoniaque » sont aujourd'hui disponibles. Cependant, l'application de la coloration ne doit pas entraîner une odeur trop forte qui incommoderait les consommateurs.

Sur le plan réglementaire, la Directive européenne de 2003 sur les produits cosmétiques a établi une liste des substances autorisées dans les formulations de teintures capillaires, fixant les concentrations maximales d'utilisation à respecter pour les colorants introduits.

## Les différents types de colorations capillaires [4-5]

Plusieurs familles de colorations ont été développées pour atteindre des objectifs différents en termes de couleur

### Quelques innovations technologiques dans le domaine des colorations capillaires

**1832** (Henri Braconnot) : le pyrogallol est isolé, 1<sup>er</sup> colorant organique synthétique utilisé pour la coloration des cheveux.

**1863** (August Wilhelm von Hofmann) : découverte de la *para*-phénylènediamine : colorant très réactif pouvant être utilisé sur les cheveux humains.

**1883** (Monnet\*) : 1<sup>er</sup> brevet relatif à la coloration par oxydation.

**1888** (Hugo et Ernst Erdmann) : ajout de précurseurs tels que le *para*-aminophénol : apparition de nouvelles teintes.

**1897** (Hugo et Ernst Erdmann) : 1<sup>er</sup> brevet présentant le peroxyde d'hydrogène comme agent d'oxydation.

**1909** (Eugène Schueller) : 1<sup>ers</sup> essais concluants de colorations capillaires : « *teintures inoffensives* ».

**1927** (L'Oréal) : invention de l'*Imédia*, teinture fabriquée à partir de colorants organiques.

**1950** (Wella) : lancement de la 1<sup>ère</sup> coloration crème permanente, *Koleston*.

**1960** (L'Oréal) : lancement de *Belle Color*, longtemps n° 1 sur le marché des colorations permanentes.

**1989** (Wella) : 1<sup>ère</sup> coloration ton sur ton, *Color Touch*.

**2008** (L'Oréal) : lancement de la 1<sup>ère</sup> coloration capillaire permanente ton sur ton dont le temps de pause n'est que de dix minutes, *Excell 10'*.

**2009** (Schwarzkopf) : 1<sup>ère</sup> coloration contenant jusqu'à 80 % d'ingrédients naturels.

**2011** (L'Oréal, Schwarzkopf) : colorations « mousse » sans ammoniaque.

\*Brevet : Erdmann E., Monnet et Cie., French Patent 158558, 1883.

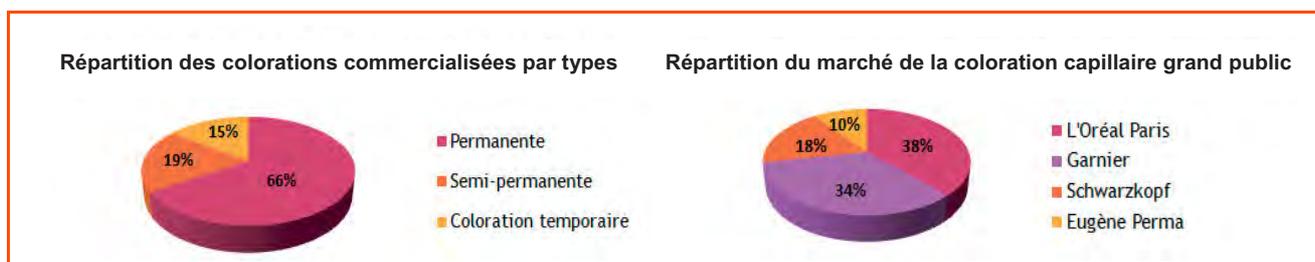


Figure 2 - Répartition du marché des colorations capillaires par types et par sociétés.

et de durabilité. Trois grands types de teintures capillaires sont présents sur le marché : les colorations temporaires, semi-permanentes ou permanentes (figure 2). Chacune répond à des attentes précises de la part du consommateur et leur mode d'action pour teindre les cheveux est différent.

### À quoi est due la couleur naturelle du cheveu ?

C'est la première question que l'on peut se poser quand on parle de teinture capillaire ; il existe en effet une grande variété de couleurs naturelles de cheveux. Cependant, elles se situent dans un petit segment de l'espace de couleurs CIE Lab<sup>(1)</sup>, correspondant à des longueurs d'onde d'absorption dominantes allant de 586 à 606 nm, tandis que la luminance, qui exprime ici le niveau de luminosité du flux lumineux renvoyé par la surface du cheveu, varie sur une large gamme de 1,8 à 90 %.

La couleur naturelle du cheveu résulte de la présence de *mélanine*, un pigment brun naturel produit dans le follicule pileux pendant la phase de croissance par des cellules appelées *mélanocytes*. La mélanine est ensuite absorbée par les kératinocytes, cellules présentes dans l'épiderme et produisant la kératine, alors que le cheveu est en formation. Ainsi le cheveu est coloré dès sa naissance et il est protégé des rayons ultraviolets du Soleil. Bien que la gamme de couleurs naturelles des chevelures soit très large, la mélanine ne représente que 1 % de la composition totale du cheveu. Un mélanocyte produit en fait essentiellement deux types de mélanine : l'*eumélanine* et la *phéomélanine* (ou phaeomélanine), dont les couleurs s'étendent respectivement du brun-rouge au noir foncé et du jaune au rouge. Ce sont principalement les proportions de ces deux mélanines qui déterminent la couleur du cheveu. Plus il y a d'*eumélanine*, plus le cheveu est noir. La taille et la forme des grains de pigments, leur répartition et leur structure cristalline jouent également un rôle dans la gamme étendue des couleurs naturelles de cheveux (figure 3).

Ces pigments sont obtenus à partir d'un amino-acide, la tyrosine **1**. Celle-ci est hydroxylée en 3,4-dihydroxyphénylalanine **2** (DOPA) par la tyrosinase, une oxydase contenant des traces de cuivre(I), puis oxydée en dopaquinone **3** (figure 4a). À ce stade, deux voies biosynthétiques différentes vont permettre d'obtenir les deux types de mélanines. La figure 4b illustre la voie conduisant à l'indoléquinone **8**, un intermédiaire particulièrement réactif dont la polymérisation oxydante permet d'obtenir l'*eumélanine*. Les pigments de phéomélanine sont des polymères contenant des unités de benzothiazole et de tétrahydroisoquinoline. Ils sont

aussi dérivés par biosynthèse de la dopaquinone **3** qui réagit avec la cystéine (figure 4c).

### Les colorations temporaires [6-7]

Ces colorations sont fugaces ; elles n'apportent qu'une légère modification, essentiellement des reflets de la couleur naturelle du cheveu, et disparaissent dès le premier shampoing. Qu'elles soient à base de colorants industriels ou de produits naturels, les molécules colorantes contenues

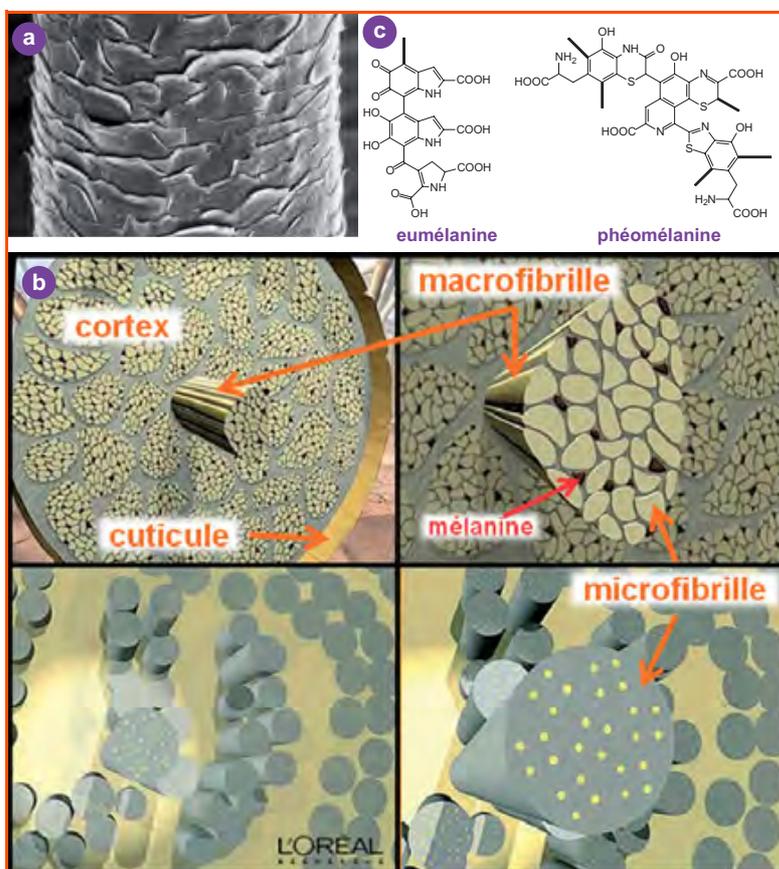


Figure 3 - a) Vue d'un cheveu au microscope électronique, faisant apparaître les écailles de son enveloppe externe (la cuticule). b) En coupant le cheveu dans le sens de la largeur, on découvre les longues cellules du cortex, unies entre elles par un ciment intercellulaire riche en lipides et protéines associées aux kératines. En s'approchant d'avantage, on voit que chaque cellule est formée de faisceaux orientés dans le sens de la longueur du cheveu : ce sont les macrofibrilles de kératine, avec les pigments de mélanine (en noir) qui déterminent la couleur du cheveu. Les macrofibrilles sont elles mêmes composées d'un agglomérat de microfibrilles, chacune étant un arrangement de protofibrilles. c) Motifs présents dans l'*eumélanine* et la *phéomélanine*. En gras sont indiquées les liaisons de la polymérisation.

© L'Oréal Recherche et innovation pour a) et b).

dans les colorations temporaires ont une grande affinité avec la kératine du cheveu et se fixent à sa surface sans pénétrer à l'intérieur du cortex. Ainsi, elles ne modifient pas la structure profonde du cheveu. Ce sont généralement des colorants azoïques, très sensibilisants, comme les amines indoliques.

### Les colorations semi-permanentes

Ces colorations sont capables de résister à plusieurs shampoings (en général six à huit) mais donnent au cheveu une couleur plus fade que les colorations permanentes. Elles servent à colorer les cheveux dans leur nuance naturelle ou un peu plus foncé et apportent des reflets et peuvent camoufler les cheveux blancs s'ils sont bien répartis dans une chevelure n'en comportant pas plus de 30 %.

En général, les colorants utilisés dans ce type de composition ont de basses masses molaires et une grande affinité pour les fibres kératiniques ; ces caractéristiques

leur permettent de pénétrer à l'intérieur de la cuticule et de diffuser dans le cortex. On trouve notamment :

- les *colorants aromatiques nitrés*, qui de par leur petite taille présentent une forte affinité pour les fibres kératiniques (figure 5a). La présence de groupes nitro sur le cycle benzénique les empêche de s'oxyder. Les couleurs obtenues vont du jaune au rouge ; cependant, si les groupes amino sont substitués, il est possible d'obtenir des couleurs allant du rose au bleu ;

- les *complexes anions-cations*, qui utilisent le fait que le cheveu est globalement chargé négativement. Il est en effet possible d'obtenir de nouveaux colorants en combinant un colorant acide (*i.e.* une molécule colorante acide possédant un auxochrome<sup>(2)</sup> basique de type carboxylate ou sulfonate la rendant anionique) (figure 5b) et un tensioactif cationique en quantités stœchiométriques ; il se formera alors un complexe stable mais *a priori* insoluble. Pour contourner ce problème, il est nécessaire d'ajouter un tensioactif non ionique qui permettra de disperser ou de solubiliser le

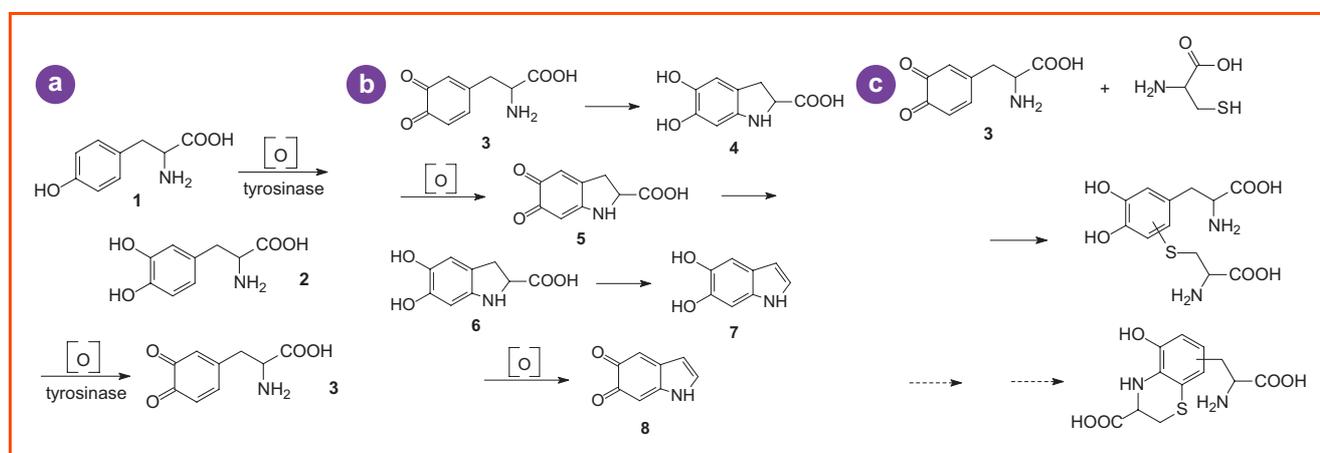


Figure 4 - a) Oxydation de la tyrosine en dopaquinone par la tyrosinase ; b) biosynthèse des précurseurs de l'eumélanine ; c) biosynthèse des précurseurs de la phéomélanine [5].

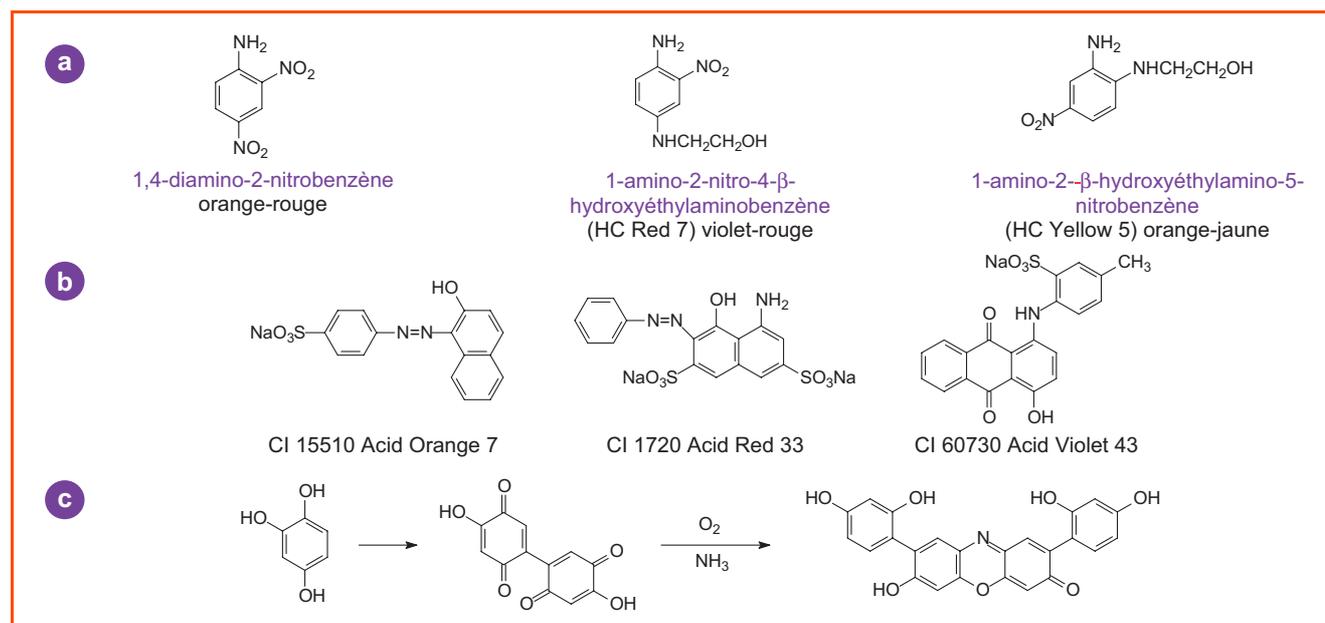


Figure 5 - Exemples de colorations semi-permanentes : quelques dérivés nitro (a) et colorants acides (b). c) Autoxydation d'un colorant, le 1,2,4-trihydroxybenzène, en présence d'air et d'ammoniac.

Formule type de coloration permanente		
Ingrédients (nom INCI)	Molécules	Fonctions
<b>Agents actifs</b>		
<b>Coupleurs</b> 2,4-Diaminophénoxyéthanol <i>m</i> -Aminophénol		Modifient les nuances et apportent des reflets Se combinent aux bases pour donner des espèces colorées
<b>Bases</b> <i>p</i> -Aminophénol Toluène-2,5-diamine		Apportent la couleur de fond et couvrent les cheveux blancs Se combinent aux coupleurs pour donner des espèces colorées
<b>Agents alcalins</b> Éthanolamine Ammoniac	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ $\text{NH}_3$	Permettent l'incorporation des bases et des coupleurs en ouvrant les écailles du cheveu
<b>Auxiliaires de formulation</b>		
<b>Eau</b>	$\text{H}_2\text{O}$	Solvant
<b>Alcool cétéarylique</b>	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ n = 16-18 en moyenne	Agent viscosant
<b>Oleth-30</b>	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_8-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ n = 30 en moyenne	Tensioactif
<b>Acide oléique</b>	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	Tensioactif (ionique en milieu alcalin) Épaississant
<b>Thiolactate d'ammonium</b>	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{HS})-\text{COO}^-, \text{NH}_4^+$	Agent réducteur
<b>Pentétate de pentasodium</b>		Agent chélatant
<b>2-oléamido-1,3-octadécane diol</b>	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{14}-\text{CHOH}-\text{CH}(\text{HOCH}_2)-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$	Émollit
<b>Parfum</b>	Mélange complexe	Masque les mauvaises odeurs et apporte une odeur agréable au produit

complexe, facilitant ainsi sa pénétration au sein de la fibre capillaire ;

- les *colorants autoxydables*, constitués principalement de dérivés du trihydroxybenzène, de l'aminohydroquinone et du 2,4-diaminophénol. Leur particularité est d'être suffisamment réactifs pour s'oxyder en présence de l'oxygène de l'air et donner ainsi des composés colorés (figure 5c).

### Les colorations permanentes ou colorations d'oxydation

Ce type de coloration, qui est le plus utilisé, permet d'obtenir un changement important de la couleur des cheveux, en plus clair ou plus foncé, en reflets, ou pour colorer les chevelures comportant un pourcentage élevé de cheveux blancs (jusqu'à 100 %). Comme leur nom l'indique, ces colorations sont durables : ce sont les seules qui offrent aux cheveux une coloration qui dure jusqu'à la repousse de la fibre capillaire, résistante à l'action des shampoings et des autres facteurs externes tels que le séchage, le frottement ou encore la lumière. Contrairement aux deux autres types de coloration, en général composés de colorants directs et formulés prêts à l'emploi, les produits de coloration permanente contiennent des colorants dits d'oxydation

formulés dans un support cosmétique alcalin (crème ou shampoing) à mélanger avec un agent oxydant au moment de l'emploi (voir tableau). De plus, ils reposent sur la formation de polymères colorés qui se fixent sur la kératine en pénétrant les cheveux. Ils sont obtenus à partir de deux composants : les *bases*, qui vont donner le fond de la couleur et couvrir les cheveux blancs, et les *coupleurs*, qui vont modifier les nuances et apporter des reflets.

Bases et coupleurs se combinent en présence d'un oxydant, encore appelé révélateur (en général le peroxyde d'hydrogène,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Incorporés dans la composition alcaline (pH  $\approx$  9,5 obtenu à l'aide de solutions ammoniacales) qui va permettre d'ouvrir les écailles du cheveu, les précurseurs d'oxydation pénètrent à l'intérieur du cortex de la fibre kératinique où ils réagissent entre eux pour former les colorants polymères. En effet, le cheveu a la propriété d'absorber de grandes quantités de liquide, d'autant plus importantes que la solution est plus alcaline. Cette absorption entraîne alors un gonflement du cheveu qui se traduit par l'écartement des écailles de la cuticule. Les colorants formés par les précurseurs d'oxydation sont des polymères qui, de par leur grande taille, sont retenus dans le cheveu. La cuticule constitue pour eux une barrière infranchissable qui explique la durabilité de la couleur obtenue ; elle emprisonne les molécules colorées formées

comme la mélanine, pigment naturel du cheveu. Les précurseurs vont réagir dès qu'ils seront mis en contact avec l'agent oxydant ; c'est pourquoi le mélange des composants ne doit se faire qu'au dernier moment.

Les bases d'oxydation (encore appelées intermédiaires primaires) sont des composés qui peuvent s'oxyder très facilement, en général des diamines aromatiques (avec un étiquetage obligatoire comme pour la *para*-phénylène diamine (PPD) ou la *para*-toluène diamine (PTD)), des diaminophénols et des aminophénols avec leurs groupements amino ou hydroxyles en *ortho* ou *para* d'un autre groupe amino. On peut également trouver des dérivés de la pyrimidine et du pyrazole depuis les années 1970 (figure 6).



Figure 6 - Bases d'oxydation dérivées de la pyrimidine et du pyrazole.

Les coupleurs sont des composés plus difficiles à oxyder. Les principaux sont la *mé*ta-phénylènediamine, le *mé*ta-aminophénol ou des polyphénols comme le résorcinol ou l'hydroquinone [8-10].

### Mécanisme d'action des colorations permanentes

Bien que la découverte des colorations permanentes remonte à plus de cent ans, la chimie mise en œuvre n'est vraiment comprise que depuis une trentaine d'années. Le mécanisme de formation des composés colorés à partir des précurseurs d'oxydation peut être scindé en plusieurs étapes. La base est oxydée par  $H_2O_2$  en présence d'ammoniac et donne une quinone diimine. Celle-ci réagit avec le coupleur pour former la leuco-indamine, qui est alors oxydée en amino-indamine. Cette dernière réagit avec la base de départ pour former un composé coloré à trois noyaux benzéniques qui peut à son tour se condenser avec la quinone diimine ou entrer dans de nouvelles séquences oxydation/condensation pour donner des pigments polynucléés. Un des exemples les plus simples est la réaction entre la base *para*-phénylènediamine et le coupleur *mé*ta-phénylènediamine (figure 7).

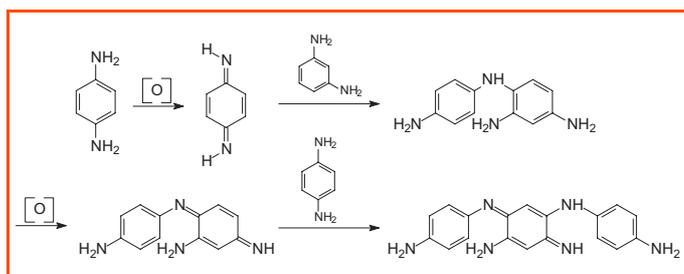


Figure 7 - Réaction entre deux précurseurs d'oxydation, la *para*-phénylènediamine et la *mé*ta-phénylènediamine, pour donner une espèce colorée à l'intérieur de la fibre kératinique.

## Les tendances et nouvelles voies d'innovation

Aujourd'hui, les colorations capillaires, comme tous les produits cosmétiques, sont soumises à une réglementation très stricte. Des études toxicologiques ont conduit à placer de nombreuses bases et coupleurs sur la liste des produits provisoirement autorisés par la Commission européenne. Il est donc stratégique pour les leaders du marché de mettre au point de nouvelles techniques visant à colorer les cheveux de façon durable avec des composés reconnus comme « absolument inoffensifs ».

### La voie biomimétique et le retour au naturel

La synthèse biomimétique des pigments naturels du cheveu se positionne comme une voie d'avenir. Depuis les années 1960, les chercheurs se sont intéressés au mécanisme de production des pigments de la mélanine qui n'est pas encore totalement élucidé. L'eumélanine est naturellement produite par polymérisation oxydative de la 5,6-dihydroxyindoline (figure 4b, 7) dont S.N. Mishra et G.A. Swan ont été les premiers à décrire la synthèse [11]. Depuis, de nombreux essais ont été effectués afin d'utiliser la 5,6-dihydroxyindoline en tant que colorant d'oxydation [12]. Cependant, ce composé est extrêmement instable en solution aqueuse et en présence de l'oxygène atmosphérique ; il s'oxyde et polymérise rapidement pour donner un produit coloré insoluble qui ne se fixe pas au cheveu. Il a donc été suggéré d'utiliser le 5,6-dihydroxyindole comme pigment précurseur dans la coloration biomimétique des cheveux. Dans cette méthode, l'eumélanine est formée *in situ* à partir du 5,6-dihydroxyindole ou de ses précurseurs, permettant d'obtenir des couleurs naturelles. De nombreux précurseurs d'eumélanine ont ainsi été incorporés dans les compositions, mais les nuances des couleurs naturelles n'ont jamais encore été réellement imitées.

Des études similaires ont été menées sur la phéomélanine, mais il semble que les intermédiaires soient plus difficiles à synthétiser. Des études menées dès 1997 ont permis de mettre au point des systèmes capables de produire des phéomélanines responsables de la coloration des cheveux dans les tons rouges [13]. Cependant, malgré la résolution du problème toxicologique et la grande variété de couleurs accessibles, ces systèmes fonctionnent trop lentement. En effet, pour obtenir une coloration permanente, il est nécessaire d'effectuer une application du produit de 8 à 16 heures sur la fibre capillaire ou quatre à six applications de 20 minutes. Il n'existe à ce jour aucun produit sur le marché européen utilisant les précurseurs de la mélanine seuls. En général, s'ils sont présents, les dérivés indoliques sont associés à des bases d'oxydation telles que la *para*-phénylènediamine qui permettent d'obtenir une palette de reflets aussi large que la gamme actuelle [13-14].

Un article paru en 2009 dans le magazine *Cosmetics and Toiletries* fait mention d'une nouveauté mise sur le marché américain : la première coloration capillaire permanente sans *para*-phénylènediamine et à base de composés 100 % naturels [15]. L'entreprise à l'origine de cette nouveauté, RBE-Colors (Renewable Botanical Enviro Colors), a lancé sa ligne de produits sous le nom de « Advanced Cosmetic Technologies ». La composition est constituée de petites molécules de masses molaires inférieures à 2 000 g/mol, extraites de plantes, et possédant un pouvoir colorant (voir encadré). De par leur taille, elles vont pouvoir pénétrer à l'intérieur du

### « Advanced Cosmetic Technologies »

Composition de la première coloration capillaire permanente sans *para*-phénylènediamine et à base de composés 100 % naturels :

- *Base minérale* : Aqua, Glycerin, Xathan Gum, Magnesium Gluconate, Hydroxyethylcellulose, Chondrus Crispus (Carrageenan), Magnesium Aspartate, Magnesium Citrate, Citric Acid, Isopropyl Alcohol, Ferrous Aspartate, Copper Gluconate, Zinc Gluconate, Zinc Aspartate, Copper Aspartate, Calcium Gluconate, Ferric Ammonium Citrate, Ferrous Gluconate Calcium Aspartate, Calcium Chloride, Lactic Acid, Benzyl Alcohol, Sweet Almond Oil, 100 % Pure Essential Oils.

- *Coloration 100 % bio-sourcée* : Aqua, Glycerin, Lawsonia Inermis (Henna), Rubia Cordifolia Root Extract, Indigofera Tinctoria Extract, CI 58000 from Rubia Tinctorum Root Extract, CI 73015 from Indigofera Tinctoria Extract, Beetroot Extract, Quercetin, Rutin, Decyl Glucoside, Haematoxylon Campechianum Wood Extract, Haematoxylum Braziletto Extract, Curcuma Longa (Turmeric) Root Extract, Astaxanthin, Crocetin (CI 75100), CI 75810 from Chlorophyllin-Copper Complex, Iron-Chlorophyllin Complex, Annatto (CI 75120), Gardenia Jasminoides Fruit Extract, Emblica Officinalis Fruit Extract, Saffron, Crocus Sativus (Crocus) Extract, Citric Acid, Lactic Acid, Benzyl Alcohol, Green Tea Extract, Anthocyanins, Pomegranate Extract, Sweet Almond Oil, 100 % Pure Essential Oils.

cheveu, sans utilisation d'ammoniaque ou autre alcalinisant. L'innovation brevetée consiste en une technique d'extraction spéciale utilisée pour séparer physiquement les couleurs de la matière végétale et les mélanger avec des sels minéraux naturels pour rendre la couleur des cheveux permanente. L'auteur parle aussi de « reproduction sélective ». Il est important de noter qu'il ne s'agit pas de n'importe quels extraits de plantes. En effet, de nombreux colorants naturels posent des problèmes de toxicité ou d'efficacité comme la juglone ou le henné. Les colorants utilisés sont en général des composés insaturés oxydables. La société utilise plus de quarante plantes pour sa gamme de couleurs, y compris la luzerne, le safran (rouge), le curcuma (jaune) et l'indigo (bleu). Pour fixer le colorant sur le cheveu, l'auteur préconise de coupler la partie colorante à un sel minéral (ion divalent ou trivalent) comme le citrate de magnésium ou le carbonate de calcium qui forme un complexe stable avec les protéines du cheveu. En associant divers extraits naturels avec différents sels minéraux, il est ainsi possible d'obtenir une large palette de couleurs. Le produit ne contient pas d'allergènes comme la *para*-phénylènediamine et les colorations résisteraient à une quarantaine de shampoings, ce qui équivaut aux performances des colorations permanentes actuelles [16-17].

### La coloration capillaire durable pour demain...

Aujourd'hui, il est clairement reconnu que la peau humaine n'est pas une barrière imperméable à certaines substances telles que celles contenues dans les colorations capillaires. De nombreuses études toxicologiques ont d'ailleurs été réalisées dans ce domaine. Néanmoins, la meilleure compréhension de la composition de la fibre du cheveu, des mécanismes de diffusion des colorants et des facteurs influençant les cinétiques conduit au développement de colorations capillaires à la fois plus efficaces et plus inoffensives. Les procédés d'oxydation devraient encore rester la technologie dominante basée sur des systèmes favorisant la repigmentation naturelle, biotechnologique ou semi-synthétique du cheveu. On peut également s'attendre au développement de nouveaux systèmes

permettant d'inhiber ou de prévenir la formation des cheveux blancs [18] et de nouvelles substances capables de stimuler les gènes à l'origine de la production de mélanine [5].

### Notes et références

- [1] *CIE Lab* : modèle de représentation de couleurs développé en 1976 par la Commission internationale de l'éclairage (CIE), caractérisant les couleurs (par la chrominance) et leurs intensités (luminances).
- [2] *Auxochrome* : groupement d'atomes ionisables dans une molécule pouvant changer la fréquence d'absorption d'un chromophore.
- [3] Corbett J.F., *Hair Colorants - Chemistry and Toxicology*, Micelle Press, Dorset (R.-U.), **1998** ; Corbett J.F., An historical review of the use of dye precursors in the formulation of commercial oxidation hair dyes, *Dyes and Pigments*, **1999**, *41*, p. 127.
- [4] Freeman H.S., Peters A.T., *Colorants for non-textile applications*, Elsevier, **2000** ; Chavigny C., *Parfums Cosmétiques Actualités*, **2001**, *159*, p. 48 ; Hefford R.J.W., History of hair colouring reviewed, *Personal Care*, mars **2009**, p. 13.
- [5] Rieger Martin M., *Harry's Cosmetology*, 8<sup>th</sup> ed, **2000**, p. 670.
- [6] Swift J.A., Holmes A.W., *Text. Res. J.*, **1965**, *35*, p. 1014 ; Wolfram L.J., Albrecht J., *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **1987**, *38*, p. 179.
- [7] Morel O.J.X., Christie R.M., Current trends in the chemistry of permanent hair dyeing, *Chem. Rev.*, **2011**, *111(4)*, p. 2487.
- [8] Auzou M.C., Melchior-Bonnet S., *Les Vies du Cheveu*, Gallimard, **2001**, p. 82.
- [9] www-hair-science.fr
- [10] Zviak C., Milléquant J., *Science des Traitements Capillaires* (2<sup>e</sup> ed.), C. Bouillon, J. Wilkinson (eds), **2005**, p. 251.
- [11] Brown K., Pohl S., *Permanent Hair Dyes*, Society of Cosmetic Chemists Monograph SCC, New York, **1996**.
- [12] Zviak C., *Science des Traitements Capillaires*, Masson, **1988**, p. 214.
- [13] Mishra S.N., Swan G.A., *J. Chem. Soc. C*, **1967**, p. 1424.
- [14] Hoeffkes H., Schumann K., Neuhaus W., US Patent 6 537 330, **2003** ; Hoeffkes H., Schumann K., Neuhaus W., US Patent 6 818 023, **2004**.
- [15] Brown K.C., Marlowe E., Prota G., Wenke G., A novel-natural-based hair coloring process, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **1997**, *48*, p. 133.
- [16] Bhagyalashkmi K. et al., US Patent 0124859, Unilever, **2002** ; Knuebel G., Konard G., Michel R., US Patent 005399713A, Henkel, **1995** ; Sünger G., Kolonko C., DE 102007056934A1, Henkel, **2007** ; Bartels H., Luchwig A., EP 1731196A1, Henkel, **2006**.
- [17] Plant-based, Permanent Hair Dye Launched, *Cosmetics and Toiletries*, mai **2009**.
- [18] www.actnaturals.com
- [19] Schaefer K., Dyeing to be natural, *Cosmetics & Toiletries*, juillet **2009**.
- [20] Wood J.M., Decker H., Hartmann H., Chavan B., Rokos H., Spencer J.D., Hasse S., Thornton M.J., Shaibaf M., Paus R., Schallreuter K.U., *Faseb J.*, **2009**, *23(7)*, p. 2065.



A.-S. Pelletier



C. Vivet



J.-M. Aubry



V. Nardello-Rataj

#### Anne-Sophie Pelletier

est ingénieur chimiste en formulation (Unilever Port Sunlight, G.-B.)<sup>1</sup>.

#### Cindy Vivet

est consultante en financement de l'innovation<sup>2</sup>.

#### Jean-Marie Aubry

est professeur à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Lille<sup>3</sup>.

#### Véronique Nardello-Rataj

est professeur à l'Université Lille 1 (EA Chimie moléculaire et Formulation)<sup>4</sup>.

Véronique Nardello-Rataj et Jean-Marie Aubry sont co-responsables du Master Chimie et Ingénierie de la Formulation à l'Université Lille 1 qu'Anne-Sophie Pelletier et Cindy Vivet ont suivi en 2009-2010.

<sup>1</sup> Courriel : pelletier\_as@yahoo.fr

<sup>2</sup> Courriel : cindy.vivet@free.fr

<sup>3</sup> École Nationale Supérieure de Chimie de Lille, Cité Scientifique, bât. C7, avenue Dimitri Mendeleïev, BP 90108, F-59652 Villeneuve d'Ascq Cedex.

<sup>4</sup> Université Lille 1, EA Chimie moléculaire et Formulation, Équipe « Oxydation et physico-chimie de la formulation », bât. C6, F-59655 Villeneuve d'Ascq. Courriel : veronique.rataj@univ-lille1.fr

# Les microréacteurs

## Un nouvel outil pour la chimie inorganique

Ali Abou-Hassan

**Résumé** Les microréacteurs représentent une nouvelle classe de réacteurs capable de fournir un meilleur contrôle des phénomènes de transport de fluides et de solutés, des réactions chimiques rapides mais aussi une réduction de leur coût par rapport aux réacteurs classiques. Leurs avantages ont été clairement établis dans plusieurs domaines de la chimie tels que la chimie analytique et la chimie de synthèse organique. Dans le domaine de la chimie inorganique et de la science des matériaux, ces microréacteurs sont utilisés principalement pour la séparation et l'extraction sélective des ions métalliques ou pour la synthèse de nanoparticules métalliques, d'oxydes de métaux et de semi-conducteurs. Par rapport aux synthèses classiques en volume, leur utilisation apporte un meilleur contrôle de la synthèse de nanoparticules d'oxydes de fer, ou encore une accélération du phénomène de vieillissement et de la vitesse d'enrobage par une couche de silice fluorescente.

**Mots-clés** **Microréacteurs, microfluidique, extraction liquide-liquide, nanomatériaux, oxydes de fer.**

**Abstract** **Microreactors: a new tool for inorganic chemistry**  
Microreactors are a new class of reactors that enable a better control of transport phenomena of fluids and solutes, rapid chemical reactions, but also a reduction in their cost compared to conventional reactors. Their benefits have been clearly established in several areas of chemistry such as analytical chemistry and organic synthetic chemistry. In the field of inorganic chemistry and materials science, these microreactors are used for the separation and selective extraction of metal ions or for the synthesis of metal oxide nanoparticles, metals and semiconductors. Compared to the bulk synthesis, using these microreactors leads to a better control of iron oxide nanoparticles synthesis and to the acceleration in their ageing or coating (with a layer of fluorescent silica) processes.

**Keywords** **Microreactors, microfluidics, liquid-liquid extraction, nanomaterials, iron oxides.**

D'importants efforts de recherche dans le domaine de la microfabrication ont été consacrés ces dernières années aux sciences analytiques pour développer des systèmes miniaturisés capables d'effectuer l'analyse totale d'un échantillon (on parle de « micro-total analysis systems » ou  $\mu$ -TAS). L'objectif est de combiner les méthodes analytiques classiques et des méthodes de détection performantes qui pourraient être placées séquentiellement au sein d'un même microsystème pour constituer un appareil idéal (rapidité, faible consommation d'échantillon et de solvants, efficacité...). Ceci permettrait d'effectuer l'ensemble des opérations nécessaires pour extraire l'information désirée sur des analytes particuliers qui seraient présents dans un mélange complexe [1]. Parallèlement à la poursuite du développement des  $\mu$ -TAS et des applications analytiques, de nombreuses études ont établi les avantages de la microfluidique dans le domaine de la chimie en général. Le concept d'un laboratoire sur puce ou « lab-on-a-chip » est apparu pour décrire une nouvelle technologie par laquelle des processus chimiques et des systèmes peuvent être miniaturisés en utilisant les technologies des microsystèmes. En chimie de synthèse, les microréacteurs constituent la composante clé d'un laboratoire sur puce [2]. Ils ont émergé comme une classe particulière de dispositifs qui ont montré leur large potentiel pour l'optimisation des réactions et la synthèse chimique. À ce jour, les résultats des recherches ont confirmé qu'ils peuvent être utilisés à la fois pour la chimie en phase gazeuse et liquide. Le but ultime serait

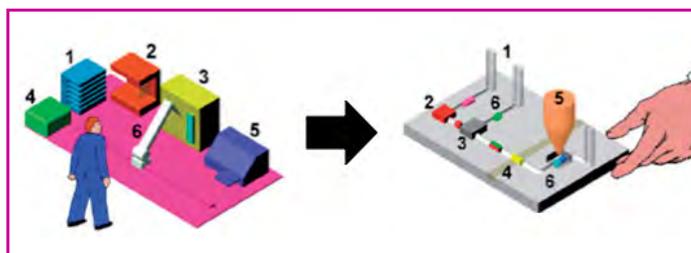


Figure 1 - Schéma, avec comparaison de taille, des systèmes automatisés existants (à gauche) et d'un laboratoire sur puce qui remplit la même fonction (à droite).  
1 à 6 : postes de synthèse et d'analyse.

d'intégrer l'ensemble des laboratoires chimiques et des laboratoires d'analyse sur une seule puce (figure 1).

La première partie de cet article présente un aperçu des microréacteurs décrits dans la littérature ainsi que leurs avantages pour la chimie d'une manière générale. La seconde montre des exemples d'applications illustrant leurs avantages spécifiques en chimie inorganique, qui vont de l'extraction liquide-liquide d'ions métalliques à la synthèse de nanoparticules et de nanomatériaux inorganiques, plus spécifiquement d'oxydes de fer. Enfin, seront abordées quelques conclusions et perspectives de cette nouvelle technologie pour la chimie inorganique.

## Microfluidique, micromélangeurs et microréacteurs

D'une manière générale, la microfluidique peut être définie comme étant l'ensemble des techniques qui permettent de manipuler de faibles volumes de fluides dans des canaux dont les dimensions sont de quelques dizaines à des centaines de micromètres [3]. Un effet évident de la réduction d'un système à l'échelle du micromètre est l'augmentation considérable de la surface par rapport au volume, souvent de plusieurs ordres de grandeur [4]. De ce fait, des phénomènes tels que la diffusion, la tension de surface et la viscosité deviennent plus importants à l'échelle du micromètre. Dans le cas de systèmes microfluidiques avec des géométries simples, le comportement du fluide est principalement influencé par la viscosité plutôt que par l'inertie, ce qui produit un écoulement laminaire. Ce comportement se produit si le nombre de Reynolds ( $Re$ ), qui donne le rapport des forces d'inertie aux forces visqueuses, est faible (voir encadré). La diffusion peut être efficace pour déplacer et mélanger les solutés sur les échelles micrométriques. L'importance relative des flux de diffusion comparée aux flux de convection pour le transport de molécules de soluté et de solvant est donnée par le nombre de Péclet ( $Pe$ ) (voir encadré) et peut être facilement ajustée par le choix de la vitesse d'écoulement et des dimensions du système utilisé. Quand le flux est laminaire, le mélange par diffusion dans les systèmes microfluidiques peut être très lent [5]. Pour contourner cette limitation et améliorer le mélange des fluides, un large éventail de systèmes a été

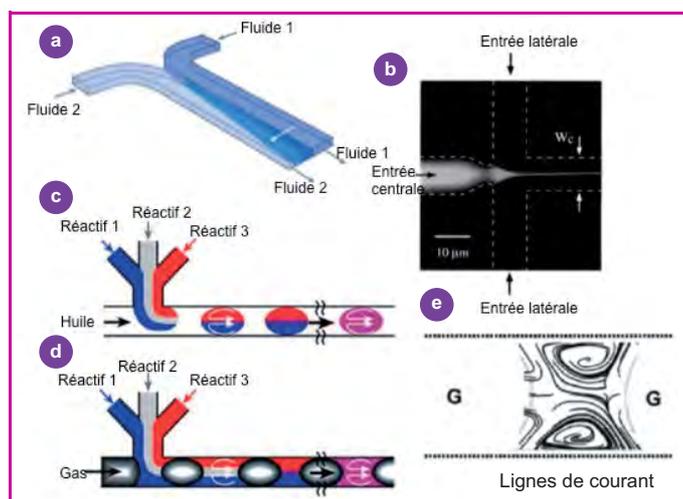


Figure 2 - Exemples de techniques de mélangeurs passifs utilisés en synthèse chimique : a) mélange de deux flux de fluides miscibles par interdiffusion ; b) mélange par focalisation du flux interne (centre) par un flux externe (latéral) ; c) systèmes microfluidiques à gouttelettes ou d) à flux segmentés ; e) agrandissement de la recirculation des lignes de courant dans une gouttelette du réacteur à flux segmentés.

conçu. Ces dispositifs sont basés sur le principe de division des flux en une multitude de « petits » flux avant de les combiner. Cela permet d'augmenter la surface d'interaction entre les fluides à mélanger et par conséquent d'accélérer le mélange des fluides [6]. La figure 2 montre des microréacteurs laminaires et à gouttelettes, nommés aussi micromélangeurs, qui sont souvent rencontrés en chimie en tant que microréacteurs pour l'extraction liquide-liquide ou pour la synthèse de nanoparticules inorganiques. Ils sont généralement classés comme étant passifs ou actifs. Les micromélangeurs passifs ne nécessitent pas d'énergie extérieure – le processus de mélange repose entièrement sur la diffusion ou l'advection chaotique (terme introduit au début des années 1980 pour qualifier des écoulements dans lesquels la trajectoire de polymères, ou particules solides de masse moléculaire élevée (traceurs) est chaotique) –, tandis que les mélangeurs actifs s'appuient sur des perturbations du fluide dépendantes du temps pour réaliser le mélange.

Selon le procédé mis en œuvre et l'application visée, les microréacteurs utilisés jusqu'à présent en chimie sont fabriqués en verre, silicium, poly(diméthylsiloxane) (PDMS), acier inoxydable, céramique ou résine « photoresist » à base d'époxyde (SU-8). Grâce à sa robustesse chimique et en température ( $> 200\text{ °C}$ ), à sa transparence et sa chimie de surface bien contrôlée, le verre est souvent considéré comme un matériau de choix pour développer des microsystèmes dédiés aux applications chimiques [7]. Le silicium a aussi beaucoup à offrir grâce à ses propriétés électriques et sa compatibilité avec une multitude de procédés de fabrication, y compris l'intégration de circuits électriques. Pour des applications à température ambiante ou jusqu'à  $200\text{ °C}$ , des microréacteurs à base de polymère (PDMS) peuvent être utilisés, sauf si des solvants organiques sont nécessaires, comme dans le cas de l'extraction liquide-liquide où le verre est de nouveau préféré.

## Avantages des microréacteurs pour la chimie

En raison de leurs petites dimensions, les microréacteurs offrent plusieurs avantages pour les procédés chimiques. Des

### L'importance des échelles

#### Le nombre de Reynolds, $Re$

Le nombre de Reynolds compare les forces d'inertie aux forces visqueuses d'un fluide. La viscosité, le frottement interne d'un fluide, produit une résistance au cisaillement et une tendance pour le fluide à se déplacer en couches parallèles, déplacement connu sous le nom d'écoulement laminaire. L'inertie traduit la tendance d'un corps en mouvement à conserver son mouvement initial et à résister au flux laminaire, ce qui peut entraîner des flux turbulents. Le nombre de Reynolds est défini comme  $Re = aU/v$ , où  $U$  est la vitesse du fluide,  $a$  une distance caractéristique du système (dans le cas de l'écoulement à travers un tuyau,  $a$  est le diamètre du tuyau), et  $v$  la viscosité cinématique du fluide.

#### Le nombre de Péclet, $Pe$

Le nombre de Péclet donne une indication de l'importance relative de la diffusion et la convection, la diffusion étant le mouvement aléatoire thermique des molécules au sein de leur environnement et la convection étant le transport à la suite du mouvement du fluide. Il est défini comme  $Pe = U_a H/D$ , où  $U_a$  est la vitesse moyenne du flux,  $H$  la longueur caractéristique du système perpendiculaire à la direction de l'écoulement et  $D$  le coefficient de diffusion de la particule ou d'une molécule d'intérêt.

#### Le nombre capillaire, $Ca$

Le nombre capillaire est le rapport entre les forces visqueuses et capillaires. La capillarité est l'élévation ou la dépression d'un liquide dans un petit passage, comme un tube mince. Dans un tube capillaire en verre, la surface de l'eau prend la forme d'un ménisque concave qui est en équilibre en raison d'une différence de pression à l'interface. Une telle différence de pression existe à chaque fois qu'une surface liquide est courbée (comme dans le cas des gouttes de liquide ou des bulles de savon). La plus grande pression se trouve sur le côté intérieur de la courbe. Le nombre capillaire est donné par  $Ca = U\mu/\gamma$ , où  $U$  est la vitesse de l'écoulement,  $\mu$  la viscosité du fluide et  $\gamma$  la tension superficielle.

paramètres tels que la pression, la température, le temps de séjour ou de contact ainsi que les débits peuvent être facilement contrôlés. L'écoulement dans les microcanaux est essentiellement laminaire et hautement symétrique par rapport aux écoulements dans des canaux macroscopiques où les régimes sont toujours turbulents. Les temps de mélange dans les micromélangeurs sont plus courts que dans les systèmes conventionnels. En effet, en raison de leurs petites dimensions, les temps de diffusion y sont réduits, permettant ainsi de meilleurs contrôles et homogénéisation du mélange réactif [8]. En outre, en raison du rapport surface/volume élevé, les microréacteurs permettent une grande efficacité d'échange de chaleur ; ainsi le mélange réactionnel peut être rapidement chauffé ou refroidi dans la microstructure et il est possible de travailler en condition isotherme avec des temps de résidence exactement définis [7-8]. En raison du petit volume des réacteurs (nL- $\mu$ L), la consommation des réactifs est faible et la réponse du système aux perturbations est rapide, permettant ainsi un réglage rapide des conditions de l'expérience pour obtenir le matériau avec les propriétés souhaitées.

Les réacteurs microfluidiques offrent aussi de nombreux nouveaux concepts pour la chimie de synthèse. Par exemple, un grand nombre de réactions chimiques indépendantes peuvent être effectuées en parallèle dans le but de synthétiser de nouveaux composés. Ces mêmes réactions peuvent aussi être combinées d'une manière continue pour être intégrées sur une seule puce. Enfin, la capacité de manipuler les concentrations des réactifs dans l'espace et le temps au sein de ces microstructures fournit un niveau supplémentaire d'étude des réactions chimiques qui n'est pas réalisable dans les réacteurs conventionnels où les concentrations sont généralement uniformes [9].

## Les microréacteurs au service de la chimie inorganique

### Séparation des ions inorganiques

La séparation est un problème très important en génie chimique ; bien qu'elle implique des solvants organiques, l'extraction liquide-liquide (ELL) reste l'une des techniques les plus efficaces pour extraire sélectivement ou séparer des espèces inorganiques [7]. La chimie inorganique est surtout concernée par l'ELL, par exemple quand des métaux lourds doivent être éliminés des effluents, ou quand des radionucléides de long temps de vie doivent être extraits et séparés d'autres constituants de la matrice. Classiquement, les espèces métalliques sont extraites des solutions aqueuses via l'utilisation de solvants organiques après chélation ou formation de paires d'ions. Toutefois, même si l'ELL est largement utilisée, le transport d'espèces moléculaires ou ioniques au niveau de l'interface des deux phases n'est toujours pas entièrement compris. L'interface est donc un paramètre critique dans l'ELL. L'augmentation du rapport surface/volume dans les systèmes microréacteurs rend l'utilisation de ces microsystèmes très pertinente pour étudier et/ou améliorer les processus de séparation et d'extraction. Ce concept a été largement examiné par Kitamori et son équipe qui ont proposé une méthodologie générale pour l'intégration sur une micropuce de toutes les opérations unitaires classiquement mises en œuvre en génie chimique [10]. Des microréacteurs en flux continu (figure 2a-b) ou en gouttelettes (figure 2c-d) ont été utilisés pour l'extraction liquide-liquide de composés d'intérêt. Par

exemple, dans un microréacteur de type laminaire, le temps d'extraction d'un complexe de Fe(II) par le chlorure de 1-octanaminium-N-méthyl-N,N-diocyl dans le chloroforme a été accéléré vingt fois par rapport à une extraction en réacteur conventionnel [11]. Dans tous les cas, quel que soit le microréacteur utilisé (flux continu ou en gouttelettes), une accélération de la séparation et une augmentation de la sélectivité de l'extraction de cations inorganiques ont été observées. Cependant, les résultats sont moins clairs concernant les facteurs d'enrichissement (abondance d'un élément chimique dans une phase comparée à une autre), qui ne sont pas souvent discutés explicitement. D'un point de vue fondamental, dès lors que les techniques spectroscopiques qui permettent une caractérisation locale d'espèces dans le microréacteur sont disponibles, ces microréacteurs peuvent être des outils intéressants pour étudier des phénomènes de séparation, explorer la sélectivité d'extractants et évaluer leur efficacité.

### Synthèse de matériaux inorganiques

En ce qui concerne la synthèse de matériaux inorganiques en microsystèmes, trois grandes familles ont été principalement étudiées : les semi-conducteurs (« quantum dots » ou QD), les métaux et les oxydes de métaux. Les métaux tels que Au, Ag, Pd, Cu [12] et les semi-conducteurs [9, 13] tels que CdSe, CdS, CdS/CdSe, ZnS, etc. ont reçu la plus grande attention, motivée par la facilité de détection en ligne de la réaction pendant la synthèse, grâce à des méthodes de spectroscopie d'absorption ou d'émission qui sont facilement intégrables aux microréacteurs. Nous nous limiterons ici au cas des oxydes de métaux et plus particulièrement aux oxydes de Fe(II) et Fe(III).

#### Les oxydes de fer

Le fer, notamment sous forme d'oxydes, est le troisième élément le plus abondant dans la nature, après le silicium et l'oxygène [14]. Les oxydes sont utilisés pour diverses applications industrielles en tant que pigments colorés, matériaux magnétiques, catalyseurs, liquides magnétiques ou ferrofluides, etc. [15]. La magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et la maghémite  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (produit de l'oxydation totale de la magnétite) sont magnétiques et représentent les deux phases les plus étudiées des oxydes de fer. À l'état divisé et pour des tailles de particules inférieures à 15 nm, ces matériaux manifestent un comportement très intéressant, dit superparamagnétique (voir ci-après). Ce superparamagnétisme leur confère des applications très vastes allant du stockage de l'information aux applications médicales via le ciblage pour la livraison des médicaments, ou leur utilisation en tant qu'agents de contraste pour l'imagerie par résonance magnétique (IRM). Pour toutes ces applications, il est nécessaire de contrôler la synthèse de ces nanoparticules magnétiques, leur monodispersité et leur état d'agrégation, puisque ces paramètres physiques permettront de modifier leurs propriétés physiques et physico-chimiques.

#### Nanoparticules magnétiques et superparamagnétisme

La magnétite est un oxyde mixte de Fe(II) et de Fe(III) de structure spinelle  $\text{AB}_2\text{O}_4$  où A représente les sites tétraédriques (occupés par des cations divalents pour une spinelle directe) et B les sites octaédriques de la structure (occupés par des cations trivalents pour une spinelle directe). Dans le cas de la magnétite, la structure spinelle est inversée car les sites tétraédriques sont occupés par un cation trivalent. Les propriétés de la magnétite résultent

de cette structure cristallographique et de la présence des cations métalliques magnétogènes. La magnétite comme la maghémite ont un comportement ferrimagnétique, souvent dit « ferromagnétique » par abus de langage. Un solide ferri-ou ferromagnétique est constitué d'une multitude de domaines résultant de la minimisation de l'énergie globale du système. Chaque domaine porte un moment magnétique permanent, résultant de l'orientation des spins et fixé selon une direction imposée par la structure cristallographique [16]. Pour la magnétite, la taille critique en dessous de laquelle un cristal devient un monodomaine est de l'ordre de 15 nm. Cela signifie que chaque particule porte un moment magnétique ( $m$ ) permanent dont la direction est fixée selon les axes de facile aimantation et dont l'intensité est  $m = m_s V$  (avec  $V$  : volume du grain, et  $m_s$  : aimantation à saturation volumique du matériau). Cette aimantation du matériau dans les particules a une valeur inférieure à celle du matériau massif ; par exemple pour la maghémite massive, elle est de  $4 \times 10^5 \text{ A.m}^{-1}$ , alors que pour les particules, elle est de  $3,10 \times 10^5 \text{ A.m}^{-1}$ . Lorsqu'une particule monodomaine est soumise à un champ magnétique, son moment magnétique doit quitter la direction de facile aimantation pour s'aligner selon la direction du champ. Ceci nécessite une énergie appelée énergie d'anisotropie ( $E_a$ ) dépendant du volume  $V$  de la particule et d'une constante  $K_{\text{eff}}$  (constante d'anisotropie effective), qui est une fonction de la nature du matériau, de la forme et la taille des particules et de leur état d'agrégation.

Le comportement magnétique des particules est ainsi régi par la compétition des trois termes énergétiques suivants :  $K_{\text{eff}}V$  (énergie d'anisotropie),  $kT$  (énergie thermique) et  $\mu\mu^{\circ}H$  (énergie magnétique). Dans le cas des grosses particules de maghémite de diamètre  $d > 6 \text{ nm}$ , l'énergie d'anisotropie  $K_{\text{eff}}V$  est grande devant l'énergie thermique  $kT$ , et le moment est bloqué dans sa direction de facile aimantation. Sous l'effet d'un champ magnétique, les moments s'alignent : au début difficilement ( $\mu\mu^{\circ}H$  petit devant  $K_{\text{eff}}V$ ), puis plus facilement quand le champ augmente, jusqu'à atteindre la saturation quand tous les moments sont alignés selon la direction du champ appliqué. Quand on coupe le champ, l'énergie d'anisotropie étant plus forte que l'agitation thermique, les moments ne se déplacent pas dans leur direction d'origine, il reste donc une aimantation rémanente  $M_r$ . Pour annuler cette aimantation rémanente, il faut appliquer un champ magnétique de direction opposée appelé champ coercitif.

Dans le cas des particules de maghémite de tailles inférieures, l'énergie d'anisotropie  $K_{\text{eff}}V$  est faible devant l'énergie thermique  $kT$ , qui suffit alors pour permettre aux moments de basculer d'un axe de facile aimantation à un

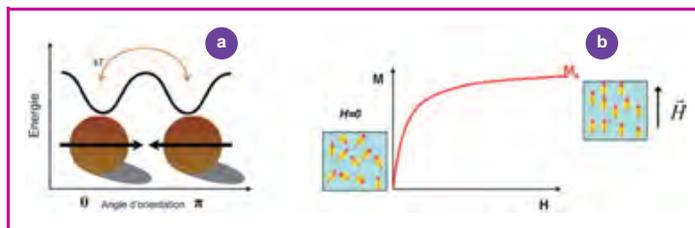


Figure 3 - a) Pour de très petites particules ferromagnétiques, l'énergie d'anisotropie magnétique est comparable à l'énergie thermique ( $kT$ ). Lorsque cela se produit, les particules deviennent superparamagnétiques, les fluctuations thermiques sont capables de faire basculer la direction de l'aimantation entre une orientation parallèle et antiparallèle au hasard. b) Courbe de magnétisation typique de nanoparticules superparamagnétiques (de type Langevin).

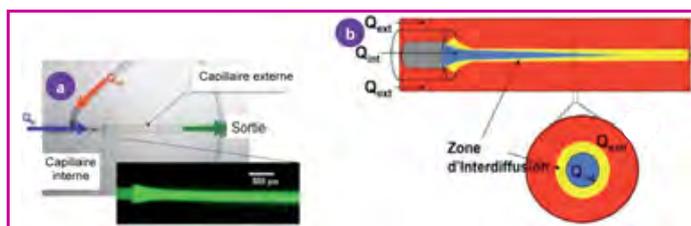


Figure 4 - a) Microréacteur à flux coaxiaux utilisé dans notre étude ; l'insert montre une image en épifluorescence où nous avons injecté une molécule fluorescente dans le flux interne, lequel apparaît coloré alors que le flux externe ne contenant pas de molécule fluorescente apparaît noir. b) Schéma agrandi du même microréacteur pour illustrer respectivement le microréacteur et une section du microréacteur.

autre (figure 3a). Les moments magnétiques peuvent alors s'aligner facilement dans la direction du champ appliqué ( $\mu\mu^{\circ}H > K_{\text{eff}}V$ ). De même, lorsque le champ est coupé, l'agitation thermique est suffisante pour que les moments magnétiques retrouvent leur position d'origine. On parle alors de superparamagnétisme. Lorsque le système est suffisamment dilué pour que les particules ne présentent pas d'interactions entre elles, sa courbe d'aimantation est une courbe de type Langevin, sans rémanence (figure 3b).

Les microréacteurs ont été proposés comme un outil pour contrôler la synthèse de ces nanoparticules et modifier leur état de surface. Quelques résultats sont présentés ci-après.

### Microsynthèse des oxydes de fer

La microsynthèse continue de nanoparticules de magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  par coprécipitation d'une solution aqueuse d'un mélange stœchiométrique de sels de  $\text{Fe(II)}$  et  $\text{Fe(III)}$  en milieu alcalin a été rapportée par notre groupe [17]. Un microréacteur à flux coaxiaux constitué d'un capillaire interne en verre (diamètre interne  $150 \mu\text{m}$ ) et de forme cylindrique est centré dans un capillaire externe, de forme également cylindrique et obtenu par moulage dans le PDMS (diamètre interne  $1,6 \text{ mm}$ ) (figure 4). Une étude approfondie des gradients de pH qui peuvent s'établir dans le microréacteur en fonction des rapports des débits a été effectuée. Expérimentalement, la fluorescéine a été utilisée comme une sonde de pH grâce à ses propriétés acido-basiques et de fluorescence, et les résultats ont été comparés aux simulations numériques afin de valider les valeurs du pH mesurées. Une cartographie du pH a été établie, ce qui a permis d'optimiser les paramètres de synthèse [18]. Pour les nanoparticules de magnétite, les débits des solutions de fer et de solution alcaline ont été modifiés en continu, afin d'obtenir les temps de mélange les plus courts et pour permettre de modifier les temps de séjours dans le réacteur. À la sortie du réacteur, la réaction de synthèse est bloquée par extraction rapide des nanoparticules dans le cyclohexane via l'utilisation d'un tensioactif – le bromure de diméthyl-dodécyl-ammonium (BDDA). Le comportement superparamagnétique des nanoparticules et leur structure spinelle ont été confirmés respectivement par mesure d'aimantation et par diffraction électronique. Les mesures d'aimantation et de microscopie électronique (TEM) ont montré que les nanoparticules produites en quelques secondes dans le microréacteur ont un diamètre  $d \approx 6 \text{ nm}$  et présentent une distribution en taille ( $\sigma \approx 0,2$ ) plus réduite par rapport aux nanoparticules obtenues pour la même synthèse dans un réacteur conventionnel ( $\sigma \approx 0,35$ ). D'autre part, une diminution de l'ordre des moments magnétiques des nanoparticules

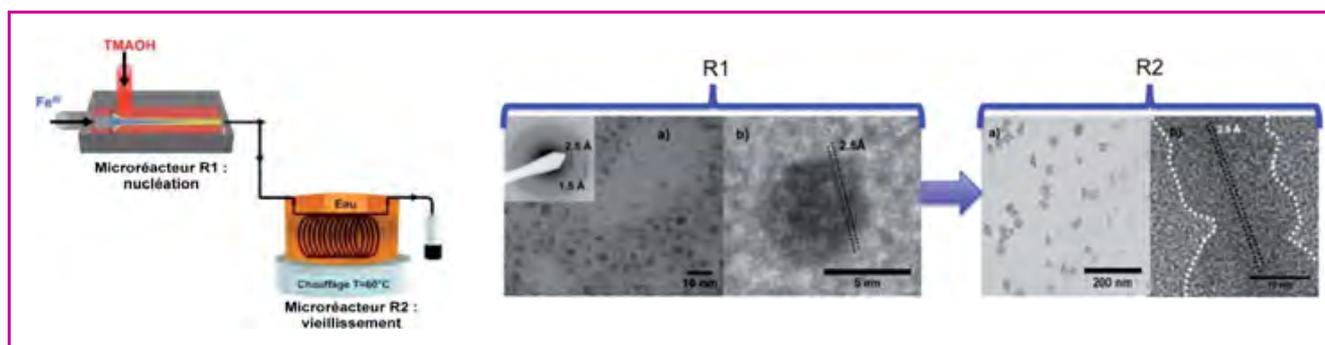


Figure 5 - Illustration du couplage entre le réacteur à flux continu et le microréacteur tubulaire, et images TEM et HRTEM de la ferrihydrite dans le microréacteur R1 (à gauche) et des nanoparticules de goéthite dans le microréacteur R2 (à droite).



Figure 6 - Schéma illustrant le principe de couplage de plusieurs microréacteurs à flux coaxiaux, chacun ayant une fonction définie. À droite : images de fluorescence des nanoparticules synthétisées en absence de champ magnétique (a) et en présence d'un champ magnétique dont la direction est orientée suivant la flèche (b).

synthétisées dans le microréacteur a été confirmée par les mesures d'aimantation.

Plus tard, le même microréacteur a été configuré en microréacteur de nucléation et connecté à un second microréacteur de vieillissement pour synthétiser, dans une étape séparée, des nanoparticules de goéthite  $\alpha$ -FeOOH [19] (figure 5). Dans le microréacteur de nucléation, des nanoparticules de ferrihydrite ont été précipitées par le mélange rapide de  $\text{FeCl}_3$  et d'une solution alcaline d'hydroxyde de tétraméthylammonium (TMAOH). Les nanoparticules de ferrihydrite  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  suspendues sont injectées directement dans un réacteur microtubulaire chauffé dans un bain à 60 °C pour permettre leur vieillissement en bâtonnets de goéthite (figure 5). Les images de TEM et de HRTEM (haute résolution) ont confirmé l'accélération du processus de vieillissement de la phase ferrihydrite en goéthite : des nanostructures de forme allongée de goéthite ont été détectées après seulement quinze minutes de vieillissement continu dans le microréacteur, alors qu'il faut compter plusieurs heures pour une même synthèse dans un réacteur conventionnel.

L'élaboration de nanoparticules multifonctionnelles capables d'effectuer plusieurs fonctions est un domaine de recherche en plein essor. Nous avons choisi d'étudier l'enrobage des nanoparticules par une couche de silice, pour former des nanoparticules de structure dite cœur-coquille  $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{SiO}_2$  en utilisant les microréacteurs. L'enrobage des nanoparticules magnétiques par une couche de silice que nous avons choisie fluorescente pour faciliter la détection et augmenter le caractère multifonctionnel permet d'une part d'apporter une meilleure stabilité colloïdale aux nanoparticules grâce aux groupements de surface de la silice, et d'autre part de pouvoir modifier chimiquement la surface de ces nanoparticules. Ainsi des molécules

biologiques telles que des protéines ou des anticorps peuvent se greffer à la surface des nanoparticules. La synthèse multi-étapes et continue de ces nanoparticules est schématisée dans la figure 6. Trois microréacteurs à flux coaxiaux, effectuant chacun une opération bien définie allant de la fonctionnalisation de la surface des nanoparticules magnétiques à leur enrobage, ont été couplés en série pour permettre l'enrobage des nanoparticules magnétiques par la couche de silice fluorescente [20]. Les images de TEM ont permis de mettre en évidence la présence de la couche de silice autour de ces nanoparticules après sept minutes de synthèse comparé à quelques heures en réacteur conventionnel. De plus, le caractère fluorescent et magnétique des nanoparticules a été confirmé par microscopie à fluorescence sous un champ magnétique où des chaînes fluorescentes de nanoparticules ont été observées.

Il est donc clair à partir de ces exemples que les microréacteurs peuvent être utilisés comme un outil de synthèse de nanomatériaux inorganiques : les synthèses sont facilement contrôlées et les processus de vieillissement et d'enrobage sont accélérés par rapport aux procédés conventionnels utilisés en volume.

## Conclusion et perspectives

Le rapport surface/volume élevé et la réduction des distances de diffusion dans les systèmes microfluidiques sont deux grands avantages, suffisamment attrayants pour convaincre les chercheurs de transposer leurs réactions chimiques d'intérêt à l'échelle microfluidique. Dans le domaine de l'extraction des métaux inorganiques, des travaux innovants avaient été réalisés, mais ils étaient limités à la simple séparation de quelques espèces métalliques. La

synthèse microfluidique des minéraux ou des composés moléculaires ou bio-inorganiques dans leurs formes discrètes ou cristallines reste également peu explorée. Jusqu'à présent, la microfluidique a été utilisée pour optimiser les procédés de synthèse des nanomatériaux. Par rapport aux méthodes classiques de synthèse en volume, les propriétés physiques ont été améliorées et un meilleur contrôle de la taille et de la polydispersité des particules a été démontré. La synthèse microfluidique de nanoparticules de semi-conducteurs (quantum dots) a reçu une grande attention, probablement liée à la disponibilité et à la facilité d'utilisation de certaines méthodes de caractérisation en ligne (spectroscopie d'absorption et de fluorescence). La fluorescence a été utilisée essentiellement en raison de sa simplicité de mise en œuvre et d'adaptation aux microscopes, mais aussi pour sa grande sensibilité. Néanmoins, la plupart des matériaux inorganiques ne sont pas fluorescents et la caractérisation doit être complétée en utilisant des méthodes d'analyse hors ligne, telles que la spectroscopie des rayons X ou la microscopie électronique à transmission.

L'intégration en ligne de méthodes d'analyse au sein des systèmes microchimiques permettrait une meilleure optimisation et l'accès aux paramètres cinétiques des réactions chimiques. Par contraste avec la synthèse organique en microréacteurs, où les techniques de caractérisation adaptées sont nombreuses [21], dans le domaine de la chimie des matériaux inorganiques, la spectroscopie UV/visible semble être la seule méthode in situ disponible à ce jour. Le développement des méthodes de caractérisation en ligne, comme aide à l'optimisation in situ des synthèses inorganiques dans les microréacteurs, constitue donc la priorité de ces prochaines années.

L'auteur remercie tout particulièrement René Massart à l'origine des ferrofluides aqueux et des nanoparticules magnétiques au laboratoire PECSA, Valérie Cabuil, Patrick Tabeling, Olivier Sandre, Jean-François Dufreche et Rana Bazzi, les principaux collaborateurs des études présentées ici, tous les membres du groupe « Colloïdes inorganiques » du laboratoire PECSA, et Stéphanie Descroix pour ses conseils durant la préparation de ce manuscrit.

## Références

- [1] Manz A., Graber N., Widmer H.M., Miniaturized total chemical analysis systems: a novel concept for chemical sensing, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **1990**, 1, p. 244.
- [2] Yoshida J.-I., Nagaki A., Yamada T., Flash chemistry: fast chemical synthesis using microreactors, *Chem. Eur. J.*, **2008**, 14, p. 7450.
- [3] Tabeling P., Introduction à la microfluidique, Belin, **2003**.
- [4] Atencia J., Beebe D.J., Controlled microfluidic interfaces, *Nature*, **2004**, 437, p. 648.

- [5] Whitesides G.M., The origins and the future of microfluidics, *Nature*, **2006**, 442, p. 368.
- [6] Ottino J.M., Wiggins S., Introduction: mixing in microfluidics, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, **2004**, 362, p. 923.
- [7] Abou-Hassan A., Sandre O., Cabuil V., Microfluidics in inorganic chemistry, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, p. 6268.
- [8] Jensen K.F., Microreaction engineering: is small is better?, *Chem. Eng. Sci.*, **2001**, 56, p. 293.
- [9] Song H., Chen D.L., Ismagilov R.F., Reactions in droplets in microfluidic channels, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, p. 7336.
- [10] Hibara A., Tokeshi M., Uchiyama K., Hisamoto H., Kitamori T., Integrated multilayers flow system on microchip, *Anal. Sci.*, **2001**, 17, p. 89.
- [11] Tokeshi M., Uchida M., Hibara A., Sawada T., Kitamori T., Determination of sub-yoctomole amounts of non-fluorescent molecules using a thermal lens microscope: sub-single molecule determination, *Anal. Chem.*, **2001**, 73, p. 2112.
- [12] Song Y., Doomes E.E., Prindle J., Tittsworth R., Hormes J., Kumar C.S. S.R., Investigations into sulfobetaine-stabilized Cu nanoparticles formation: towards development of a microfluidic synthesis, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, p. 9330.
- [13] Marre S., Park J., Rempel J., Guan J., Bawendi M.G., Jensen K.F., Supercritical continuous-microflow synthesis of narrow size distribution quantum dots, *Adv. Mater.*, **2008**, 20, p. 4830.
- [14] Cornell R.M., Schwertmann U., *The Iron Oxides Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, Wiley-VCH, **2003**.
- [15] Massart R., Preparation of magnetite nanoparticles, *IEEE Trans. Magn.*, **1981**, 17, p. 1247.
- [16] Abou-Hassan A., Sandre O., Cabuil V., Microfluidic devices in nanotechnology, Wiley-VCH, **2010**, p. 328.
- [17] Abou-Hassan A., Sandre O., Cabuil V., Tabeling P., Synthesis of iron oxide nanoparticles in a microfluidic device: preliminary results in a coaxial flow millichannel, *Chem. Commun.*, **2008**, 15, p. 1783.
- [18] Abou-Hassan A., Dufreche J.-F., Sandre O., Mériguet G., Bernard O., Cabuil V., Fluorescence confocal laser scanning microscopy for pH mapping in a coaxial flow microreactor: application in the synthesis of superparamagnetic nanoparticles, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113, p. 18097.
- [19] Abou-Hassan A., Sandre O., Neveu S., Cabuil V., Synthesis of goethite by separation of the nucleation and growth processes of ferrihydrite nanoparticles using microfluidics, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, p. 2342.
- [20] Abou-Hassan A., Bazzi R., Cabuil V., Multistep continuous-flow microsynthesis of magnetic and fluorescent gamma-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub> core/shell nanoparticles, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, p. 7180.
- [21] Bouchard L.S., Burt S.R., Anwar M.S., Kovtunov K.V., Kopytug I.V., Pines A., NMR imaging of catalytic hydrogenation in microreactors with the use of para-hydrogen, *Science*, **2008**, 319, p. 442.



### Ali Abou-Hassan

est maître de conférences au Laboratoire Physico-chimie des Électrolytes, Colloïdes et Sciences Analytiques (PECSA), UMR 7195 CNRS, à l'Université Pierre et Marie Curie\*. Il a reçu le **prix de thèse 2010 de la division Chimie physique** de la Société Chimique de France.

\* Laboratoire Physico-chimie des Électrolytes, Colloïdes et Sciences Analytiques (PECSA), UMR 7195 CNRS/UPMC Paris 6/ESPCI, Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, case 51, F-75252 Paris Cedex 05.  
Courriel : ali.abou\_hassan@upmc.fr  
www.pecsa.upmc.fr

## Index des annonceurs

Chromacim	p. 51	ICMUB	p. 35
CNRS Formation Entreprises	p. 61	UdPPC	2 <sup>e</sup> de couv.
EDP Sciences	p. 23		

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 – www.edif.fr

# Calcul de la tension interfaciale par simulation moléculaire

## Application à la sûreté du stockage géologique de gaz acides

Frédéric Biscay, Véronique Lachet et Patrice Malfreyt

**Résumé** La connaissance du comportement des équilibres de phase des hydrocarbures est primordiale pour la plupart des applications dans le domaine pétrolier. De nombreux projets tels que la réinjection de gaz acides (H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>) en couches profondes nécessitent une parfaite maîtrise des propriétés interfaciales. La tension interfaciale de systèmes gaz acides-eau est difficile à mesurer dans les conditions de stockage géologique, entraînant un déficit de données expérimentales. La simulation moléculaire est donc une alternative intéressante pour produire de telles données, en particulier en modélisant explicitement l'interface. Cet article présente quelques exemples d'équilibres liquide-vapeur de corps purs et de systèmes binaires (méthane-eau et gaz acides-eau), qui montrent que la simulation moléculaire est capable de reproduire la dépendance de la tension superficielle de corps purs en fonction de la température et la dépendance de la tension interfaciale de systèmes binaires avec la pression.

**Mots-clés** Tension interfaciale, simulation moléculaire, Monte Carlo, stockage du dioxyde de carbone.

**Abstract** Calculation of the surface tension from molecular simulation: toward the safety of acid gases geological storage

The knowledge of the phase equilibria of petroleum compounds is crucial for most applications in the oil industry. Many projects such as acid gases (H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>) deep storage require full control of interfacial properties. The surface tension of water-acid gas mixtures is difficult to measure under geological storage conditions. As a result, there is a lack of experimental data. The molecular simulation is an efficient tool for the prediction of such data, in particular in modelling the interface. This paper presents typical examples of liquid-vapour equilibria of pure components and binary mixtures (water-methane and water-acid gas), showing that molecular simulation is able to reproduce both the temperature dependence of the surface tension of pure components and the pressure dependence of the surface tension of binary mixtures.

**Keywords** Surface tension, molecular simulation, Monte Carlo, carbon dioxide storage.

### Contexte environnemental

Les risques associés aux changements climatiques ont suscité de nombreux débats ces dernières années. Aujourd'hui, la majorité des experts considèrent que ces risques sont réels et directement liés à l'augmentation des émissions de gaz à effet de serre, au premier rang desquels figure le dioxyde de carbone. Au fur et à mesure que des accords sont signés (Kyoto, Bali), de plus en plus de gouvernements s'entendent pour réduire au maximum leurs émissions de gaz à effet de serre.

Depuis plusieurs années, la communauté scientifique a entrepris de relever le défi du captage et du stockage du CO<sub>2</sub> [1], en envisageant plusieurs options. L'une d'entre elles consiste à le réinjecter sous terre, dans des aquifères salins profonds ou dans des réservoirs d'hydrocarbures dont la production diminue ou est terminée. Le succès de telles opérations dépend en grande partie de la capacité à s'assurer que le CO<sub>2</sub> sera bien contenu sous terre. Les principales propriétés influençant le stockage sont : les conditions d'injection, les propriétés pétrophysiques de la roche (porosité,

perméabilité, etc.), les propriétés thermodynamiques, la pression, la température et les propriétés interfaciales.

Pour que le stockage souterrain de CO<sub>2</sub> soit sûr, il est indispensable de s'assurer de la capacité de confinement de la couverture rocheuse qui se trouve au sommet du réservoir et au-dessous de laquelle est piégée la phase riche en CO<sub>2</sub>. Cette couverture, argileuse et imbibée d'eau salée (saumure), est très peu poreuse et très peu perméable, mais traversée de microfissures. La phase riche en CO<sub>2</sub> peut s'échapper à travers ces microfissures si la pression dans le réservoir devient élevée (figure 1, [2]) ; elle déplace alors l'eau (que l'on suppose ici mouillant la roche) si la pression de la phase riche en CO<sub>2</sub> (P<sub>CO<sub>2</sub></sub>) excède celle dans l'eau d'une valeur égale à la pression capillaire d'entrée (P<sub>ce</sub>) :

$$P_{CO_2} > P_{H_2O} + P_{ce}$$

$$P_{ce} = \frac{2\gamma_{eau/fluide}\cos\theta}{R}$$

où  $\gamma_{eau/fluide}$  est la tension interfaciale entre l'eau et le CO<sub>2</sub>,  $\theta$  l'angle de contact et R le rayon maximal des pores de la roche.

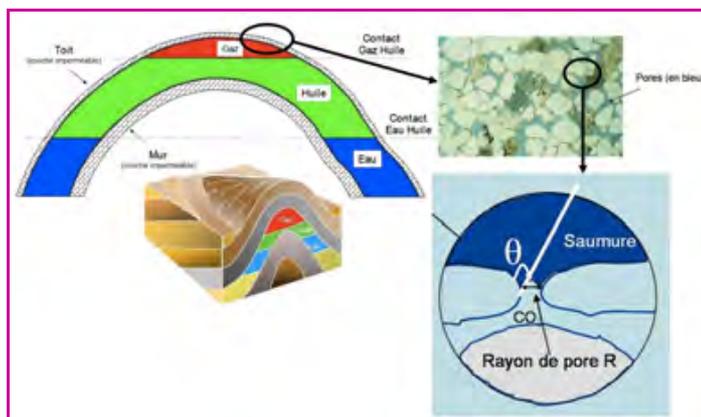


Figure 1 - Fuite par capillarité à travers la roche couverture.  
© 2009 IFP TRAINING et d'après [2].

La valeur de la pression capillaire d'entrée dépend de la tension interfaciale entre l'eau et le gaz injecté. Il est donc primordial de connaître les tensions interfaciales entre les fluides en présence dans le cadre de telles applications. Des valeurs expérimentales de tension interfaciale entre l'eau et le CO<sub>2</sub> ont été publiées par de nombreux auteurs depuis 1957 et un inventaire complet a été dressé en 2002 par Hebach *et al.* [3]. Ces revues ont clairement mis en évidence un déficit de données dans le cas de pressions et températures extrêmes. On remarque également que très peu de données sont disponibles pour les systèmes H<sub>2</sub>S-H<sub>2</sub>O. En effet, la toxicité de H<sub>2</sub>S rend les mesures de tension de surface extrêmement coûteuses. Au final, ce besoin de données expérimentales est un lourd handicap pour appliquer les méthodes classiques dans le domaine de la réinjection des gaz acides. Dans ce contexte de manque de données expérimentales, couplé à une déficience de méthodes de prédiction quantitatives, la simulation moléculaire apparaît comme une alternative intéressante [4].

Panagiotopoulos *et al.* ont proposé l'utilisation d'un ensemble statistique permettant de reproduire des propriétés d'équilibre de phases tout en s'affranchissant de la présence explicite d'une interface : l'ensemble de Gibbs [5]. Dans un tel ensemble, la modélisation d'un équilibre liquide-vapeur est réalisée avec deux boîtes, l'une représentant la phase liquide, l'autre la phase gazeuse. Cette méthode évite la modélisation explicite de l'interface et ne permet donc pas l'obtention de propriétés interfaciales. Des transferts de molécules entre les deux boîtes sont effectués et assurent ainsi l'équilibre thermodynamique du système. Toutefois, la modélisation d'un équilibre liquide-vapeur peut aussi se faire en présence

d'une interface explicite. Ce type de simulation requiert un nombre de molécules beaucoup plus important de façon à avoir des phases homogènes (« bulk ») et interfaciales bien développées. Par conséquent, l'effort calculatoire est considérablement augmenté. De plus, la modélisation explicite de l'interface soulève également de nombreuses interrogations sur la validité des approximations couramment utilisées pour la simulation de phases homogènes. En revanche, cette technique de simulation permet d'accéder aux propriétés de l'interface. La première étape, qui fait l'objet de ce travail [6], est donc de valider, par comparaison avec les données expérimentales existantes, le calcul de la tension interfaciale par simulation Monte Carlo sur des systèmes avec présence explicite de l'interface.

## Modélisation explicite d'une interface

Les systèmes étudiés dans ce travail sont modélisés en utilisant un potentiel AUA (atomes unifiés anisotropes). Cet acronyme signifie d'une part que les hydrogènes ne sont pas représentés de façon explicite et donc que les groupes d'atomes de type CH<sub>3</sub> ou CH<sub>2</sub> sont représentés par un seul centre de force, et d'autre part que la position de celui-ci est légèrement déplacée dans la direction des atomes d'hydrogène. Le potentiel que nous utilisons (AUA-4) nous permet de calculer les interactions [7]. Il a été optimisé sur plusieurs familles de molécules, en prenant en compte la densité du liquide à saturation, l'enthalpie de vaporisation et la pression de vapeur saturante [8]. Cependant, afin de souligner le côté prédictif de nos résultats, nous rappelons que ce potentiel n'a jamais été ajusté sur des valeurs de tension interfaciale.

La formation d'une interface génère une hétérogénéité en densité le long de la normale à la surface. Ayant fait le choix de placer systématiquement nos interfaces dans le plan xy, cette hétérogénéité se situe par conséquent selon l'axe z. Ce gradient de concentration pose des problèmes sur la troncature du potentiel, les effets de taille (aire de l'interface et taille de la cellule de simulation), les corrections à longue distance pour les grandeurs thermodynamiques et le calcul des interactions coulombiennes. Dans le cadre de la modélisation d'interfaces planes, l'équilibre mécanique stipule que la pression normale doit être égale en tout point du système. De plus, cette pression doit être équivalente à la pression tangentielle, à l'exception des régions interfaciales. En effet, au niveau de l'interface, la pression tangentielle présente un pic négatif responsable de la tension interfaciale (*figure 2b*).

Le calcul des profils de densités permet d'accéder aux masses volumiques des phases coexistantes (*figure 2c*), et

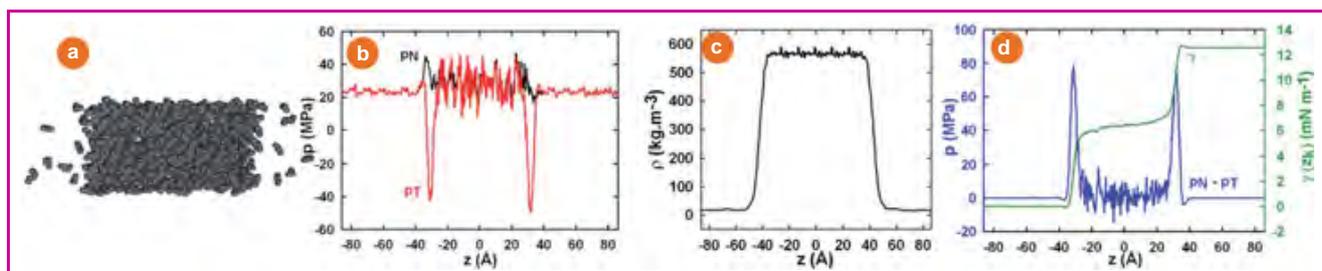


Figure 2 - a) Modélisation d'un équilibre liquide-vapeur du pentane avec présence explicite des interfaces. La phase liquide se trouve au centre et est entourée par deux phases gazeuses. b) Profils en fonction de z des pressions normale et tangentielle. c) Profil de masse volumique. d) Profil  $p_N - p_T$  (en bleu) avec son intégrale (en vert) dont chaque marche donne la valeur de la tension interfaciale pour l'interface traversée.

donc de vérifier qu'elles sont bien en accord avec les données expérimentales correspondantes.

La détermination de propriétés thermodynamiques nécessite de faire des moyennes des grandeurs thermodynamiques sur un ensemble de configurations représentatives du système à l'équilibre. Ces configurations d'équilibre (figure 2a) peuvent être générées soit par dynamique moléculaire, soit par Monte Carlo. Des études ont montré que les propriétés interfaciales dépendaient de la façon dont le potentiel était tronqué [6a, 6d, 9]. Dans ce travail, la méthode utilisée est la méthode de Monte Carlo. Les simulations de type Monte Carlo permettent de construire un ensemble de configurations représentatives du système à l'équilibre, sur lequel on effectue une moyenne des grandeurs thermodynamiques recherchées. Le principe est de construire les configurations de manière aléatoire, à partir des configurations déjà retenues, grâce à des mouvements Monte Carlo qui modifient les coordonnées des particules de la boîte de simulation. Les mouvements effectués pour passer d'un point à un autre de l'espace des configurations ne sont permis que lorsqu'un critère précis – le critère de Metropolis [10] – est satisfait. L'algorithme de la méthode de Monte Carlo utilisée dans ce travail est illustré par la figure 3.

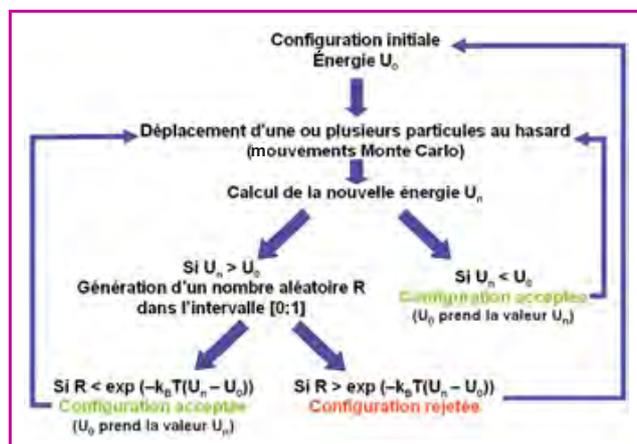


Figure 3 - Schéma illustrant l'algorithme utilisé par la méthode de Monte Carlo pour la sélection des configurations.

$k_B$  : constante de Boltzmann,  $T$  : température du système.

## Calcul de la tension interfaciale

L'étape suivant la génération d'un grand nombre de configurations est le calcul de la tension interfaciale qui se définit comme une force par unité de longueur. En effet, à l'interface entre deux milieux, on observe une anisotropie des forces intermoléculaires qui génère une tension interfaciale.

Ce calcul peut se faire selon deux voies : mécanique ou thermodynamique. L'approche mécanique consiste à définir la tension interfaciale comme l'intégrale de la différence des tenseurs de pression normaux et tangentiels le long de la normale à l'interface. La figure 2d montre un profil  $p_N - p_T$  (en bleu). En intégrant ce profil (courbe verte), on accède à la valeur de tension interfaciale du système. Cette méthode de calcul utilise la définition d'Irving et Kirkwood (IK) [11] :

$$\gamma_{IK} = \int_{-\infty}^{+\infty} (p_N(z) - p_T(z)) dz$$

Une autre approche consiste à définir la tension interfaciale comme la variation d'énergie libre pour une

## Tension interfaciale/tension superficielle

À la surface d'un liquide ou d'un solide où à l'interface entre deux milieux denses, les interactions entre molécules sont différentes de celles qui s'exercent en milieu homogène dense. Cette différence énergétique crée une énergie par unité de surface ( $J \cdot m^{-2}$ ) ou une force par unité de longueur ( $N \cdot m^{-1}$ ).

Lorsque l'interface sépare deux milieux denses (solide ou liquide), on parle de *tension interfaciale*. Entre un milieu dense (solide ou liquide) et un gaz, on parle alors de *tension superficielle*. La tension superficielle est à l'origine de nombreux phénomènes : le non-étalement de la rosée sur les pétales de fleurs ou de l'eau sur une toile cirée, le déplacement de certains insectes à la surface de l'eau, la formation des bulles de savon et l'ascension de l'eau dans un tube capillaire.

modification infinitésimale de l'aire de l'interface. Cette définition thermodynamique est utilisée dans les méthodes de perturbation telles que Test-Area (TA) [12] :

$$\gamma_{TA} = \left( \frac{\partial F}{\partial A} \right)_{N,V,T}$$

L'équivalence entre les deux voies a été démontrée [13] et nécessite l'utilisation de corrections appropriées à longue distance pour chacune des définitions. Il existe d'autres méthodes pour calculer la tension interfaciale [14]. Dans la suite de cet article, les valeurs calculées sont moyennées sur l'ensemble des résultats obtenus avec les différentes expressions.

## Résultats

Nous avons pour premier objectif de reproduire le comportement en température de la tension superficielle d'hydrocarbures (alcane linéaires ou ramifiés, cycloalcanes et aromatiques). De plus, un autre objectif majeur était de reproduire le comportement en pression de la tension interfaciale de mélanges gaz acide-eau.

Des calculs de la tension superficielle de différents hydrocarbures ont été réalisés [6a-c]. La figure 4 donne des résultats pour plusieurs alcanes linéaires en fonction de la température [15].

La première conclusion est que la simulation moléculaire est capable de reproduire les tensions interfaciales de ces différents espèces avec une déviation d'environ 10 % par

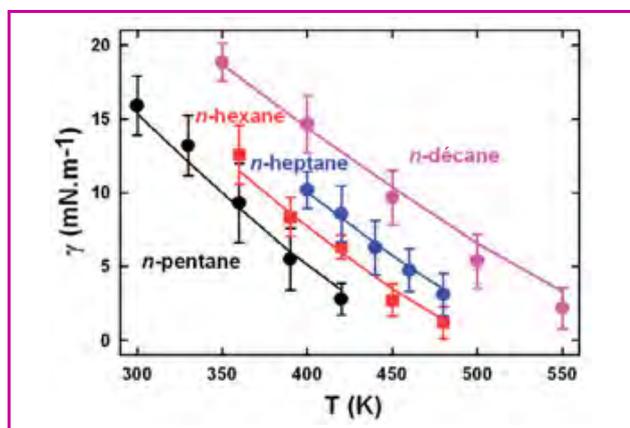


Figure 4 - Tension superficielle d'alcane linéaires calculée par simulation Monte Carlo (points) et comparée aux valeurs expérimentales (courbes) [15].

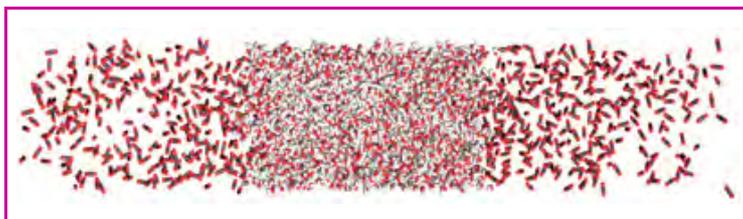


Figure 5 - Modélisation d'un équilibre  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  avec présence explicite des interfaces à 383 K et 30 MPa.

La phase riche en eau se trouve au centre, entourée par deux phases riches en  $\text{CO}_2$ . Les atomes de carbone, d'hydrogène et d'oxygène sont respectivement représentés en noir, blanc et rouge.

rapport aux valeurs expérimentales disponibles. Ceci constitue une bonne reproduction sachant que le champ de forces utilisé n'a pas été optimisé sur les tensions superficielles. Il semble ressortir de ce travail que ces valeurs sont bien reproduites lorsque les masses volumiques liquide et vapeur le sont aussi.

La simulation de mélanges binaires a également donné de bons résultats [6a, 6e-f], non seulement au niveau des tensions interfaciales, mais également pour les masses volumiques coexistantes, les solubilités et la coordinence de chaque molécule. Les systèmes étudiés étaient les mélanges  $\text{H}_2\text{O-CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O-CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{S-H}_2\text{O}$ . La figure 5 montre une configuration de système binaire  $\text{H}_2\text{O-CO}_2$ .

Une méthodologie différente de celle utilisée pour les équilibres liquide-vapeur de corps purs a dû être mise en place. Les simulations Monte Carlo ont été effectuées dans l'ensemble statistique  $Np_NAT$  (nombre de molécules, pression normale, aire de l'interface et température constants), et les expressions permettant le calcul de la tension interfaciale ont dû être adaptées pour des systèmes binaires. Elles ont permis pour chaque mélange de retrouver avec une bonne précision l'évolution de la tension interfaciale avec la pression à une température donnée pour les systèmes  $\text{H}_2\text{O-CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O-H}_2\text{S}$  et  $\text{H}_2\text{O-CH}_4$  (figure 6). De multiples vérifications ont été faites afin de s'assurer de la validité des résultats, notamment grâce à l'utilisation de profils de tension interfaciale, de température configurationnelle et de pression, en distinguant ses différentes contributions. Les résultats obtenus ont été comparés avec les valeurs expérimentales de Chiquet *et coll.* [16] et Shah *et coll.* [17] pour les mélanges  $\text{H}_2\text{O-CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O-H}_2\text{S}$  (figure 6a-b) et les valeurs de Jennings et Newman [18], Tian *et coll.* [19] et Wiegand et Franck [20] pour  $\text{H}_2\text{O-CH}_4$  (figure 6c). À notre connaissance, c'est la

première fois que la variation de la tension interfaciale avec la pression est reproduite par simulation moléculaire.

L'analyse microscopique de l'interface dans les systèmes  $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O-CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O-H}_2\text{S}$  a permis de démontrer que ces gaz s'adsorbaient sur la surface de l'eau en formant une monocouche. Il a été démontré que ces films étaient thermodynamiquement stables par l'intermédiaire d'un calcul de potentiel de force moyenne le long de la normale à la surface de l'eau [21].

## Conclusions

La méthodologie consistant à calculer la tension interfaciale par simulation moléculaire est maintenant bien maîtrisée. Nous avons déterminé les paramètres (effets de taille, ajout de corrections à longue distance, définitions) qui influencent le calcul de la tension superficielle. La variation de la tension interfaciale avec la température sur des équilibres liquide-vapeur de corps purs a été bien reproduite avec des potentiels classiques non optimisés sur cette grandeur. L'originalité de ce travail a été de reproduire la variation de la tension interfaciale avec la pression de systèmes binaires, et dans des conditions proches de celles du stockage géologique (températures et pressions élevées). Ces simulations ont dû être réalisées dans un ensemble statistique approprié.

Les perspectives de ce travail sont nombreuses. Puisque la simulation Monte Carlo avec interface explicite a permis de retrouver les valeurs expérimentales des tensions interfaciales de mélanges binaires, la prochaine étape pourrait être la simulation d'un système ternaire tel que  $\text{H}_2\text{S-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ , puis l'étude de mélanges multi-constituants, avec notamment la prise en compte de sels dans la phase aqueuse. Il est également prévu d'étendre la méthodologie au calcul de tensions interfaciales en présence d'un agent tensioactif.

Frédéric Biscay remercie IFP Énergies nouvelles pour le financement de son doctorat et l'ANR SUSHI (Grant N° ANR-07-BLAN-0268) pour le financement de son post-doctorat.

## Références

- [1] IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage, Cambridge University Press, 2005.
- [2] Chiquet P., Mécanismes thermophysiques déterminant la sécurité du stockage géologique du  $\text{CO}_2$ , Thèse de doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2006.
- [3] Hebach A., Oberhof A., Dahmen N., Kogel A., Ederer H., Dinjus E., *J. Chem. Eng. Data*, 2002, 47, p. 1540.

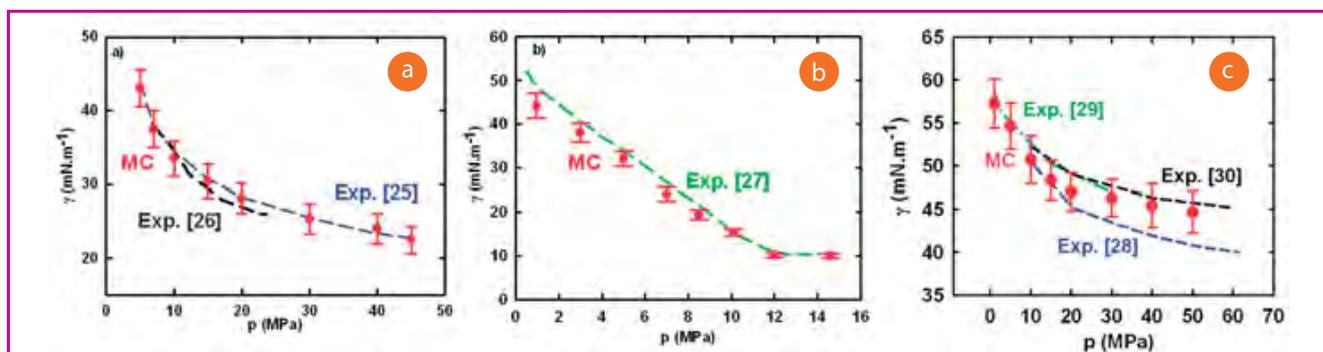


Figure 6 - Tension interfaciale de mélanges binaires : a)  $\text{H}_2\text{O-CO}_2$  à 383 K, b)  $\text{H}_2\text{O-H}_2\text{S}$  en fonction de la pression à 393 K et c)  $\text{H}_2\text{O-CH}_4$  à 373 K.

Points : simulations Monte Carlo. Courbes : données expérimentales provenant des travaux de Chiquet *et coll.* [16] et Shah *et coll.* [17] pour (a) et (b), et de Jennings et Newman (T = 379 K) [18], Tian *et coll.* (T = 373 K) [19] et Wiegand et Franck (T = 373 K) [20] pour (c).

- [4] Allen M.P., Tildesley D.J., *Computer Simulations of Liquids*, Clarendon Press, **1987**; Frenkel D., Smit B., *Understanding Molecular Simulation*, Academic Press, **1996**.
- [5] Panagiotopoulos A.Z., *Mol. Phys.*, **1987**, *61*, p. 813; Panagiotopoulos A.Z., Quirke N., Stapleton M., Tildesley D.J., *Mol. Phys.*, **1988**, *63*, p. 527; Panagiotopoulos A.Z., *Mol. Sim.*, **1992**, *9*, p. 1.
- [6] a) Biscay F., Modélisation moléculaire d'interfaces liquide-vapeur à haute pression et prédiction de la tension interfaciale, Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal, **2009**; b) Biscay F., Ghoufi A., Goujon F., Lachet V., Malfreyt P., *J. Phys. Chem. B*, **2008**, *112*, p. 13885; c) Biscay F., Ghoufi A., Lachet V., Malfreyt P., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2009**, *11*, p. 6132; d) Biscay F., Ghoufi A., Goujon F., Lachet V., Malfreyt P., *J. Chem. Phys.*, **2009**, *130*, p. 184710; e) Biscay F., Ghoufi A., Lachet V., Malfreyt P., *J. Chem. Phys.*, **2009**, *131*, p. 124707; f) Biscay F., Ghoufi A., Lachet V., Malfreyt P., *J. Phys. Chem. B*, **2009**, *113*, p. 14277.
- [7] Ungerer P., Beauvais C., Delhommelle J., Boutin A., Rousseau B., Fuchs A.H., *J. Chem. Phys.*, **2000**, *112*, p. 5499.
- [8] Bourasseau E., Ungerer P., Boutin A., *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, p. 5483.
- [9] Goujon F., Malfreyt P., Simon J.M., Boutin A., Rousseau B., Fuchs A.H., *J. Chem. Phys.*, **2004**, *121*, p. 12559.
- [10] Metropolis N., Rosenbluth A., Rosenbluth M., Teller A., Teller E., *J. Chem. Phys.*, **1953**, *21*, p. 1087.
- [11] Irving J.H., Kirkwood J.G., *J. Chem. Phys.*, **1950**, *18*, p. 817.
- [12] Gloor G.J., Jackson G., Blas F.J., Miguel E., *J. Chem. Phys.*, **2005**, *123*, p. 134703.
- [13] Ibergay C., Ghoufi A., Goujon F., Ungerer P., Boutin A., Rousseau B., Malfreyt P., *Phys. Rev. E*, **2007**, *75*, p. 51602.
- [14] Kirkwood J.G., Buff F.P., *J. Chem. Phys.*, **1949**, *17*, p. 338; Ghoufi A., Goujon F., Lachet V., Malfreyt P., *Phys. Rev. E*, **2008**, *77*, p. 31601.
- [15] Rowley R.L., Wilding W.V., Oscarson J.L., Tundel N.A., Marshall T.L., Daubert T.E., Danner R.P., *DIPPR Data Compilation of Pure Compound Properties*, Design Institute for Physical Properties, New York, **2002**.
- [16] Chiquet P., Daridon J.L., Broseta D., Thibeau S., *Energy Conversion and Management*, **2007**, *48*, p. 736.
- [17] Shah V., Propriétés interfaciales contrôlant la sécurité du stockage géologique des gaz acides, Thèse de doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour, **2008**; Shah V., Broseta D., Mouronval G., Montel F., *Int. J. Greenhouse Gas Control*, **2008**, *2*, p. 594.
- [18] Jennings H.Y. Jr., Newman G.H., *Soc. Pet. Eng. J.*, **1991**, *11*, p. 171.
- [19] Tian Y., Xiao X., Zhu H., Dong X., Ren X., Zhang F., *Wuli Huaxue Xuebo*, **1997**, *13*, p. 89.
- [20] Wiegand G., Franck E.U., *Bunsen Phys. Chem.*, **1994**, *98*, p. 809.
- [21] Ghoufi A., Malfreyt P., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, *12*, p. 5203.



F. Biscay



P. Malfreyt



V. Lachet

**Frédéric Biscay** est post-doctorant – ANR SUSHI (SimUlation de Systèmes Hétérogènes et d'Interfaces) – et **Patrice Malfreyt** est professeur à l'Université Blaise Pascal, Laboratoire de Thermodynamique et Interactions Moléculaires\*. Frédéric Biscay a reçu le **prix de thèse 2010 de la division Chimie physique** de la Société Chimique de France.

**Véronique Lachet** est ingénieur de recherche chez IFP Énergies nouvelles, Rueil-Malmaison\*\*.

\* Laboratoire de Thermodynamique et Interactions Moléculaires, UMR CNRS 6272, Université Blaise Pascal, F-63177 Aubière.  
Courriels : frederic.biscay@etudiant.univ-bpclermont.fr ; patrice.malfreyt@univ-bpclermont.fr

\*\* IFP Énergies nouvelles, 1 et 4 avenue de Bois-Préau, F-92852 Rueil-Malmaison.

Courriel : veronique.lachet@ifpenergiesnouvelles.fr

## Collection L'Actualité Chimique-Livres



Nouveauté

Octobre 2011  
978-2-7598-0642-3  
292 pages - 24 €



Août 2009  
978-2-7598-0426-9  
208 pages - 24 €



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



Juin 2010  
978-2-7598-0527-3  
228 pages - 24 €



Octobre 2010  
978-2-7598-0562-4  
244 pages - 24 €



Janvier 2011  
978-2-7598-0596-9  
264 pages - 24 €

Commandez-les sur  
[www.edition-sciences.com](http://www.edition-sciences.com)

# Métaux : matériaux stratégiques et pénurie

## Quelles stratégies adopter pour faire face ?

Marie-Pierre van Hoecke et Maurice J.-F. Leroy

**Résumé** La question de l'approvisionnement en matières premières devient un élément crucial de la politique économique des pays industrialisés ou récemment émergés. Parmi celles-ci, les métaux sont des composants précieux, dont il convient d'étudier la raréfaction ou la pénurie organisée. L'industrie et le consommateur se doivent de modifier leurs comportements, tant pour des questions de sauvegarde de l'environnement que pour des raisons économiques. Cet article se propose d'analyser les composantes géologiques et géopolitiques qui conduisent à la pénurie annoncée de certains métaux et d'avancer quelques pistes de solutions.

**Mots-clés** Métaux, matières premières, ressources, pénurie, géopolitique, éco-conception, recyclage.

**Abstract** **Metals: supply shortage of strategical raw materials**  
Securing raw materials supply is a crucial challenge for industrialized and newly emerged countries. Among them, metals are significant components. Their rarefaction or organized supply shortage have to be considered. Consumption behaviour of industry and final user should be modified, for environmental as well as for economical reasons. This article analyses geological and geopolitical mechanisms that lead to the announced and foreseeable supply shortage of some metals and offers some solutions.

**Keywords** Metals, raw materials, resources, supply shortage, geopolitics, eco-design, recycling.



Mine de cuivre de Sossego (Brésil).  
© CNRS Photothèque/Hervé THERY.

Le pétrole et les phosphates sont régulièrement cités comme des matières indispensables aux procédés industriels et reconnues comme limitées et non renouvelables. Il en est de même pour certains métaux et terres rares. Leur utilisation s'est considérablement accrue depuis trente ans en raison du développement économique des pays émergents. À cela s'est ajoutée une demande mondiale de métaux plus rares dans la croûte terrestre<sup>(1)</sup> pour de nombreux développements de haute technologie : le platine, le palladium, le

rhodium, l'indium, le germanium... Au rythme d'utilisation actuel, les réserves de métaux comme l'hafnium ou l'indium seront bientôt épuisées, or ils conditionnent la fabrication en nombre d'objets quotidiens tels que les téléphones portables ou les écrans plats.

D'autres métaux, dont les minerais sont moins rares mais très localisés dans quelques pays, deviennent de ce fait tout aussi stratégiques, leur localisation ajoutant une composante géopolitique, comparable à celle bien connue de l'approvisionnement en pétrole. La détention par une poignée de pays de ces ressources naturelles peut provoquer une pénurie organisée et influencer sur les coûts.

Il est donc urgent de soutenir les actions de recherche et développement visant à la mise au point de procédés moins métallophages ou ne requérant pas de métaux rares. Par ailleurs, la France, qui ne dispose pas de ressources minières, a développé un savoir-faire et une expertise dans des formulations et des procédés mettant en œuvre des métaux. Il est vital qu'une vigilance visant à protéger la propriété intellectuelle soit développée au niveau national afin d'éviter qu'elle ne soit transférée lors de collaborations universitaires ou industrielles.

Diverses méthodes visant à contrebalancer les pénuries, réelles ou provoquées, des métaux rares ou moins rares sont envisageables, qu'il s'agisse de mises au point de solutions alternatives, de repérages de nouveaux gisements, de récupération, de constitution de stocks ou d'augmentation de la durée de vie des produits finis. Il conviendrait d'estimer les gains potentiels attendus par chacune des pistes et d'effectuer le choix, le plus efficace possible, d'un bouquet de solutions.

### Classification des métaux par la Fédération européenne des géologues

- Métaux précieux : or, argent, platine et métaux du groupe du platine : PGM (Au, Ag, Pt + PGM).
- Autres métaux principaux : cuivre, plomb, zinc, étain (Cu, Pb, Zn, Sn).
- Métaux légers : aluminium, magnésium, titane (Al, Mg, Ti).
- Métaux et alliages ferreux : fer, nickel, manganèse, chrome, cobalt, molybdène, tungstène, vanadium, niobium (Fe, Ni, Mn, Cr, Co, Mo, W, V, Nb).
- Métaux nucléaires : uranium, zirconium, hafnium, béryllium, caesium, rubidium, terres rares (U, Zr, Hf, Be, Cs, Rb, REE : « rare earth elements »).
- Métaux électroniques : cadmium, gallium, germanium, mercure, sélénium, tellure, tantale, indium, rhodium (Cd, Ga, Ge, Hg, Se, Te, Ta, In, Rh).
- Autres métaux et métalloïdes : potassium, bismuth, bore, lithium, fluorine, soufre, baryum, antimoine, (K, Bi, B, Li, F, S, Ba, Sb).

Les éléments métalliques jouent un rôle majeur dans le développement de nos technologies depuis la nuit des temps puisque les avancées significatives de la protohistoire sont liées à la capacité d'isoler et de modeler le cuivre (chalcolithique), le bronze – alliage de cuivre et d'étain – (âge du bronze), puis le fer (âge du fer).

Depuis le club de Rome en 1960, l'épuisement des ressources et la pénurie des matières premières sont évoquées chaque fois que des événements majeurs se produisent, comme le choc pétrolier de 1973, la guerre Irak-Iran, la guerre en Irak... À cela viennent s'ajouter :

- une modification profonde de la consommation de ces matières premières en raison du développement de très grands pays comme la Chine et l'Inde ou encore de celui des pays émergents ;
- une demande de métaux qui souvent n'avaient aucune application importante il y a trois décennies et qui, en raison de propriétés spécifiques, conditionnent maintenant directement l'essor de nouvelles technologies. L'exemple des terres rares est à ce titre exemplaire. Il y a quelques années, elles étaient utilisées principalement dans la fabrication de pierres à briquet ou pour le ponçage du verre. Aujourd'hui, elles sont un composant primordial des produits issus des nouvelles technologies.

### État des lieux et estimation des réserves connues

Le *tableau 1* (page 26) fournit des données sur certains métaux, choisis pour leur pénurie proche ou leur localisation. Ces données concernent les réserves géologiques des minerais, l'état connu des réserves accessibles et éventuellement des réserves-bases, ainsi que les pays où se trouvent les gisements. L'estimation des réserves mondiales est souvent compliquée par le fait que les éléments se trouvent combinés dans les gisements : par exemple, le germanium et le cadmium se trouvent dans les mines de zinc ou de zinc-argent. On parle alors de « sous-produits », ces métaux n'étant pas extraits de mines spécialisées.

Les données sont issues notamment du BRGM – Bureau de Recherches Géologiques et Minières –, qui joue le rôle d'observatoire national des minéraux. Il rédige l'annuaire statistique mondial sur les minerais et métaux<sup>(2)</sup>.

Le *tableau 1* donne aussi les réserves exprimées en nombre d'années avant pénurie du métal concerné. Pour

l'estimation de la durée des réserves, on utilise un taux de consommation identique à la consommation actuelle, ce qui, bien entendu, introduit un biais. Cette estimation est tout à fait approximative et doit être prise plus comme un ordre de grandeur que comme un indicateur.

Il indique également les principaux pays producteurs du métal, après la phase de « séparation » – celle-ci étant parfois réalisée par d'autres pays que le pays possédant les réserves géologiques, voire même dans un pays tiers.

Les applications du métal évoquées dans le tableau ne sont pas exhaustives ; notamment, l'exploitation dans le domaine médical n'est pas toujours mentionnée si les quantités consommées sont très faibles.

La lecture d'un tel tableau indique une répartition très peu homogène des ressources minérales sur la surface terrestre et la **quasi absence de gisements économiquement exploitables en Europe**.

Plusieurs raisons ou mécanismes peuvent conduire à une pénurie, qu'il s'agisse d'épuisement des réserves minérales, d'inaccessibilité au minerai ou de pénurie due à l'exploitation contrôlée du minerai.

### Pénurie due à l'épuisement des réserves minérales

La pénurie intervient quand les réserves géologiques sont limitées et que les gisements connus s'épuisent, comme pour le **plomb** (il reste environ 40 ans de réserve), le **zinc** (~ 45 ans), le germanium (5 à 10 ans) ou l'indium (une quinzaine d'années).

Ces pénuries sont liées à une exploitation du minerai ; elles peuvent être accélérées par un engouement subit ou la découverte de nouvelles applications pour l'un ou l'autre des métaux. Le lithium n'est pas un élément rare dans la nature, mais la forte augmentation de la demande pour les batteries des voitures électriques risque de générer une pénurie à court terme.

L'**indium**, produit à raison de 580 t/an, ne se trouve qu'en quantité infime dans les mines de zinc et la communauté considère généralement que les ressources seront épuisées au cours de la décennie, malgré la découverte d'un important gisement en Allemagne en 2009 et de gisements en Chine. En 2010, la production se répartissait de la manière suivante : 35 % Chine (la production représentait 60 % de la production mondiale en 2008), 26 % Canada, 16 % Japon, 8 % Belgique, 15 % autres. L'indium est en partie recyclé par les industries de recyclage, principalement situées en Chine, Corée du Sud et Japon.

C'est pour la fabrication d'écrans LCD que l'indium est le plus utilisé car il est transparent en couche mince et adhère fortement au verre. Dopé à l'étain (« indium tin oxide », ITO), il représente le matériau idéal pour réaliser les fines électrodes recouvrant un écran LCD. Cela concerne donc les téléviseurs, les ordinateurs, les récepteurs GPS, les téléphones mobiles, les appareils photo, etc. Un petit écran plat de quinze pouces contient un gramme d'indium !

Une pénurie de **germanium** est également annoncée à très court terme (5 à 10 ans). Jusqu'en 1993, la France produisait 17 % de la production mondiale du métal – notamment dans les mines d'argent-zinc-germanium-cadmium du Tarn (Saint-Salvy) – et était le 3<sup>e</sup> producteur derrière les États-Unis et la Chine. Le recyclage produit 35 % de la consommation annuelle.

Tableau I - État des lieux et estimation des réserves connues (Mt : million de tonnes).

<sup>1</sup>Sources utilisées : BRGM ; USGS (United States Geological Survey) ; Bihouix P., de Gillebon B., *Quel futur pour les métaux ? Raréfaction des métaux : un nouveau défi pour la société*, EDP Sciences, 2010 ; « Approvisionnement de l'Europe en matières premières minérales non énergétiques. Métaux et minéraux industriels », Symposium organisé par AFAST/DFGWT (Association franco-allemande pour la Science et la Technologie/Deutsch-Französische Gesellschaft für Wissenschaft und Technologie), Paris, 3-4 juin 2010 ; Bernier J.-C., *Terres rares... Vous avez dit rares ?*, *L'Act. Chim.*, 2011, 351, p. 4.

<sup>2</sup>En moyenne, une éolienne d'1 MW contient 3,4 t de cuivre, et une installation photovoltaïque environ 4 kg de cuivre par kW (chiffres ECI : Institut européen du cuivre). On peut estimer que le parc éolien actuel de l'Union européenne représente environ 190 000 t de cuivre et les installations photovoltaïques près de 19 000 t.

<sup>3</sup>Gisements français épuisés pour la plupart.

Élément <sup>1</sup>	Réserves géologiques		Production	Utilisations	
	Réserves/ réserves- bases	Ans	Gisements		Pays producteurs
<b>Aluminium</b>	27 000Mt/ 38 000Mt (bauxite)	130	Minerai = bauxite : Guinée (27 %), Australie (21 %), Vietnam (7,8 %), Jamaïque (7,4 %), Brésil (7 %), Inde (3 %), Guyana (2,6%), Chine (2,6 %), Grèce (2,2 %)...	Minerai 205 Mt : Australie (31 %), Chine (16 %), Brésil (12 %), Inde (10 %), Guinée (9 %).. Métal 35 Mt : Chine (27 %), Russie (11 %), Canada (9 %), États-Unis (7 %), Australie (6 %), Brésil (5 %)	Transport, électricité, contenants...
<b>Cadmium</b>	1,6 Mt	70	La greenockite CdS est le minerai du cadmium mais n'est pas exploité ; le cadmium est un sous- produit des mines de zinc, de cuivre et de plomb (3 kg de cadmium par tonne de zinc en moyenne)	22 kt/an : Chine (22 %), Corée du Sud (16 %), Japon (11 %), Canada (10 %), Kazakhstan (9 %), Mexique (8 %), États-Unis, Russie, Allemagne, Pays-Bas (3 %), Inde, Australie, Pérou, Pologne, Bulgarie (2 %), Brésil, Corée du Nord, Norvège (1 %) – 10 à 15 % du cadmium sont issus du recyclage	Protection anticorrosion, photovoltaïque (avec tellure), batteries nickel-cadmium (remplacées par lithium et lithium-lanthane) – problèmes de toxicité
<b>Chrome</b>	800 Mt	145	Afrique du Sud (70 %, minerais pauvres), Zimbabwe (10 %), Kazakhstan (9 %), Inde (4 %) ; minerais riches : Turquie, Albanie, Grèce	5 Mt/an : Afrique du Sud (33 %), Kazakhstan (26 %), Zimbabwe (12 %), Inde (6 %), Turquie (5 %), Albanie (5 %), Finlande (4 %), Brésil (4 %)	Protection anticorrosion, sidérurgie, métallurgie (aciers inoxydables), matériaux réfractaires
<b>Cuivre</b>	550 Mt	35	Minerais très divers (165 variétés de minéraux connues) : Chili (29 %), Pérou (11 %), Mexique (7 %), Indonésie (7 %), États-Unis (6 %), Pologne (5 %), Chine (5 %), Australie (4 %)	16 Mt/an : Chili (35 %), États-Unis (9 %), Pérou (8 %), Chine (6 %), Australie (6 %), Russie (5 %), Indonésie (4 %), Canada (4 %), Zambie (4 %), Pologne (3 %), Kazakhstan (3 %), Iran (2 %)	Conducteurs, plomberie, pièces de monnaie, éoliennes, photovoltaïque <sup>2</sup>
<b>Cobalt</b>	7 Mt	100	Congo (49 %), Australie (20 %), Cuba (14 %), États-Unis (14 %)	68 kt/an : Congo (41 %), Zambie (12 %), Australie (11 %), Canada (10 %), Russie (8 %), Cuba (6 %)	Téléphones portables, ordinateurs, véhicules hybrides, superalliages, aimants
<b>Germanium</b>	500 kt	5-10	Accompagne le zinc en très faibles quantités	100 t/an : Chine (80 %), États-Unis, Japon – 35 % du germanium produit sont issus du recyclage	Semi-conducteurs, cellules photovoltaïques, fibres optiques, catalyseurs, optique infrarouge
<b>Hafnium</b>	610 kt/ 1 120 kt	20	Minerai = baddeleyite : Australie et Afrique du Sud (70 %), Indonésie et États-Unis	France, États-Unis, Russie	Industrie du nucléaire (80 % des usages), éclairage, chimie, industrie médicale, microélectronique
<b>Indium</b>	3 à 6 kt	13	Accompagne le zinc en très faibles quantités – se trouve également dans les mines de cuivre et d'étain : Canada, Pérou, Australie, Bolivie, Brésil, Japon, Russie, Afrique du Sud, États-Unis. Nouveaux gisements découverts en 2009 : Chine, Allemagne	580 t/an : Chine (35 %), Canada (26 %), Japon (16 %), Belgique (8 %), autres (15 %)	Principalement utilisé sous forme d'oxyde d'indium-étain pour la fabrication de puces électroniques, d'écrans à cristaux liquides et de cellules photovoltaïques. On le trouve aussi dans les barres de contrôle des réacteurs nucléaires
<b>Lithium</b>	13 Mt	?	Bolivie (40 %), Chili (22 %), Argentine (15 %), Chine (8 %), Brésil (7 %). Réserves découvertes en 2010 : Canada, Afghanistan	Hors États-Unis : Chili (35 %), Australie (34 %), Chine (18 %), Argentine (11,5 %)	Verres, céramiques, alliages légers pour aéronautique, piles et batteries, physique nucléaire par transmutation en tritium ou deutériure de lithium (bombe H). Milieux confinés : purification d'air capsules spatiales, sous-marins. Pharmaceutique : dépression, SLA
<b>Plomb<sup>3</sup></b>	80 Mt	20-25	Australie (30 %), Chine (14 %), États-Unis (10 %), Kazakhstan (6 %), Pérou (4 %), Mexique (2 %), Maroc, Suède, Canada, Afrique du Sud (1 %)	4 Mt/an : Chine (43 %), Australie (13 %), États- Unis (10 %), Pérou (8 %), Mexique (4 %), Bolivie (3 %), Canada, Inde, Russie, Suède (2 %) – 47 % du plomb utilisé sont issus du recyclage	Accumulateurs (71 %), laminés et munitions (13 %) chimie, pigments (11 %)
<b>Nickel</b>	140 Mt	90-100	Australie (19 %), Cuba (16 %), Canada (11 %), Indonésie (9 %), Nouvelle Calédonie (9 %), Afrique du Sud (9 %), Russie (7 %), autres (20 %)	1,2 Mt/an : Russie (19 %), Australie (12 %), Canada (12 %), Indonésie (9 %), Nouvelle Calédonie (8 %), Cuba (5 %), Colombie (5 %), Chine (5 %), autres (25 %)	Aciers inoxydables, superalliages, batteries rechargeables, aimants, catalyseurs
<b>Platine</b>	80 kt	360	Afrique du Sud (75 %), Russie (13 %),	220 t/an : Afrique du Sud (78 %), Russie (13 %), Canada (3 %)	Catalyse d'échappement (49 %), joaillerie (24 %), industries chimiques et pétrolières (13 %)
<b>Palladium</b> (groupe du platine)	71 kt/ 80 kt	320	Russie, Afrique du Sud, États-Unis, Canada	220 t/an : Russie (45 %), Afrique du Sud (38 %), États-Unis (7 %), Canada (5 %)	Catalyse d'échappement (49 %), industries électronique (16 %), joaillerie (15 %), prothèses dentaires (12 %)
<b>Rhodium</b> (groupe du platine)	3 kt	120	Afrique du Sud, États-Unis	25 t/an : Afrique du Sud (80 %), Russie	Catalyse, industrie verrière, chimie, électronique
<b>Zinc</b>	250 Mt	45	Gisements mal estimés Production minière : Chine (28 %), Pérou (13 %), Australie (12 %), États-Unis (7 %), Canada (6 %), Inde (6 %), Kazakhstan (4 %)...	11,5 Mt/an : Chine(38 %), Canada (6 %), Japon (6 %), Corée du Sud, Inde, Australie (5 %), Espagne (4 %), Kazakhstan, Mexique, Finlande (3 %)...., recyclage non négligeable	Galvanisation (47 %), ajouté à bronze, laiton, pièces moulées : automobile, équipements ménagers, toitures ; revêtement anticorrosion
<b>Terres rares :</b> scandium, yttrium et lanthanides (légères : lanthane, cérium, praséodyme, néodyme, prométhéum, samarium, europium, gadolinium ; lourdes : terbium, dysprosium, holmium, erbium, thulium, ytterbium, lutécium)			Chine (36 %), Russie (19 %), États-Unis (13 %), Australie (5 %), Inde (3 %), autres (22 %) Les terres rares légères sont les plus abondantes, les lourdes sont moins abondantes	Extraction minière : Chine (97 %), Inde (2,5 %)	Lanthane : moteurs hybrides, alliages. Cérium : catalyse, alliages, raffinage pétrole. Praséodyme, samarium, gadolinium : aimants. Néodyme : catalyse, raffinage pétrole, disques durs, écouteurs, moteurs hybrides. Europium : couleur rouge pour écrans TV et ordinateurs. Terbium, dysprosium, erbium : aimants permanents, matériaux phosphorescents et fluorescents (plasma vidéo, écrans, LED blanches...) Holmium : lasers, verre coloré. Thulium : radiographie médicale. Ytterbium : lasers, alliages. Lutécium : catalyse en raffinage. Yttrium : couleur rouge, éclairages fluorescents, céramiques, alliages

## Pénurie due aux difficultés d'accès au minerai

La pénurie existe quand l'exploitation des gisements est limitée, ce qui peut être lié à différentes situations :

- L'exploitation du gisement ou la séparation des métaux est économiquement peu rentable, *i.e.* l'extraction produit un taux de stériles – ou résidus de l'extraction, roches à teneur nulle ou faible en métal – trop important ou la teneur du minerai en métal est inférieure au seuil de rentabilité dit « seuil de coupure ». Par exemple, de 1950 à 2001, la France a produit 76 000 t d'uranium, extraits de 52 Mt de minerai pour 200 Mt de roches stériles.

Le platine entre dans cette catégorie, puisque 7 à 12 t de minerai doivent être transformées pour produire une seule once (31,1 g pour l'once troy) de métal. D'autres minerais sont rentables à teneurs faibles, comme le germanium à partir de 200 ppm (soit 0,2 kg par tonne). Le sous-sol national comporte encore certains filons contenant des sphalérites avec des teneurs intéressantes en germanium (de 200 à 750 g/t).

- L'activité minière d'exploitation du gisement est rendue impossible dans l'état des connaissances techniques actuelles. Outre les difficultés d'accès au site, qu'elles soient climatiques comme au Groenland, d'altitude comme les gisements d'opale d'Éthiopie à 3 000 m ou de profondeur pour les fonds marins, l'exploitation minière doit parfois faire face à des difficultés d'accessibilité au gisement. On comprend bien que la profondeur des filons, la configuration du terrain ou la position des gisements puissent engendrer des difficultés techniques d'extraction selon le type de gisement<sup>(2)</sup>.

## Pénurie due à l'exploitation contrôlée du minerai

Des pénuries peuvent être organisées, quand l'exploitation des gisements ou la séparation des métaux sont contrôlées par un nombre très restreint de pays, voire un seul. Par exemple, 90 % des réserves de platine sont localisées en Afrique du Sud et en Russie et 70 % des réserves d'hafnium sont en Australie et Afrique du Sud. C'est le risque du monopole avec pour conséquence la possibilité pour quelques producteurs de limiter les développements et les applications de procédés « high-tech ». Cette position de monopole peut conduire à une gestion politique de la pénurie.

Un écoulement contrôlé du métal par des pays en possession de stocks importants (comme la Russie pour le nickel) peut influencer largement sur les coûts et sur la fiabilité de l'approvisionnement.

Les **terres rares (lanthanides)**, pourtant présentes dans de nombreux gisements en Chine, Russie, États-Unis, Australie..., sont produites (séparation à partir du minerai) presque exclusivement par la Chine à raison de 1 200 t/an (97 % de la production minière mondiale est faite en Chine, qui possède 36 % des réserves mondiales). Les États-Unis et la Russie possèdent respectivement 13 et 19 %, mais n'extraient pas de terres rares.

Les terres rares interviennent dans de nombreux procédés qui pour la plupart ont été mis au point au cours des trente dernières années. Par exemple, le prix du **dysprosium**, produit à 100 t/an, est passé de 15,5 \$ en 2003 à 290 \$/kg en 2010. Il est utilisé pour la fabrication de lasers, de barres de contrôle dans le nucléaire et entre dans les matériaux pour le stockage de l'information (disques durs). Lorsque le dysprosium remplace 6 % du **néodyme**, autre terre rare, dans les aimants néodyme-fer-bore, il renforce

considérablement certaines propriétés exigées pour la fabrication des moteurs des véhicules hybrides. Cette application nécessite 100 g de dysprosium par véhicule et conduirait Toyota à utiliser la totalité de la production actuelle pour construire les deux millions de véhicules par an annoncés dans son plan de développement. Cela montre également que la substitution des véhicules à moteurs thermiques – un milliard dans le monde – par des véhicules hybrides n'est pas concevable avec une production de dysprosium, déclarée stratégique par la Chine, aussi limitée.

Depuis l'arrêt de la production de terres rares par Rhodia à La Rochelle et à Mountain Pass en Californie (Molycorp Inc.), la Chine contrôle l'accès à l'yttrium, l'euporium et le terbium pour la télévision couleur, au samarium pour les super-aimants, à de nombreuses terres rares pour la catalyse (pots d'échappements catalytiques), l'électronique, les lasers... pour le monde entier.

Pour briser ce monopole, la mine américaine « Mountain Pass Rare Earth Mine » a été réactivée et devrait reprendre la production fin 2012. En Malaisie, un projet – dont Rhodia est partenaire – d'usine de séparation utilisant des minerais australiens de terres rares doit entrer en exploitation fin 2011. Enfin, Toyota Tsusho réagit aussi et en Inde, sa filiale Toyota Rare Earths Orissa s'est rapprochée d'Indian Rare Earths et du Japonais Shin-Etsu Chemical pour la construction en 2011 d'une unité de 3 000 à 4 000 t d'oxydes de terres rares en Inde.

Le niobium et le tantale se trouvent dans des minéraux associés – colombite et tantalite – qui forment un minerai, le coltan, dont 70 % des réserves mondiales sont détenues par la République démocratique du Congo. Les autres gisements se trouvent en Australie, au Brésil, au Canada et en Chine.

Le **tantale** (produit à 1 800 t/an dont 300 provenant du recyclage) a permis la mise au point de condensateurs miniaturisés très performants pour la fabrication de téléphones portables de 3<sup>e</sup> génération, d'ordinateurs portables, d'appareils photo, de caméras, de consoles de jeux, etc., ainsi que pour une utilisation moindre dans des domaines de technologie de pointe comme l'industrie aérospatiale ou l'armement. Il a également de nombreuses autres applications en électronique comme les écrans à cristaux liquides, les filtres d'ondes acoustiques de surface, les GPS, les systèmes anticollisions et autres systèmes liés à la sécurité. Associé à d'autres métaux dans des superalliages pour l'aéronautique et l'aérospatial, il améliore la résistance à la corrosion, au fluage et à la température.

Quant au **niobium** (production de 63 000 t/an qui a doublé en 10 ans), 90 % sont utilisés dans la fabrication d'aciers et de superalliages de très grande résistance pour des réacteurs ou des turbines. Pour le reste, les applications concernent des développements de très haute technologie comme la résonance magnétique nucléaire, l'IRM et les aimants supraconducteurs à base de niobium-germanium (Nb<sub>3</sub>Ge), niobium-étain (Nb<sub>3</sub>Sn) et niobium-titane. Ils ont permis la construction du module lunaire d'Apollo, du LHC (Large Hadron Collider) à Genève et permettront celle d'ITER (International Thermonuclear Experimental Reactor) à Cadarache.

## Analyse

Les pénuries annoncées doivent être analysées pour qu'une stratégie nationale puisse être définie, soit par une diminution de la dépendance à ces métaux, soit par une augmentation de la capacité de production.

## Contexte géopolitique

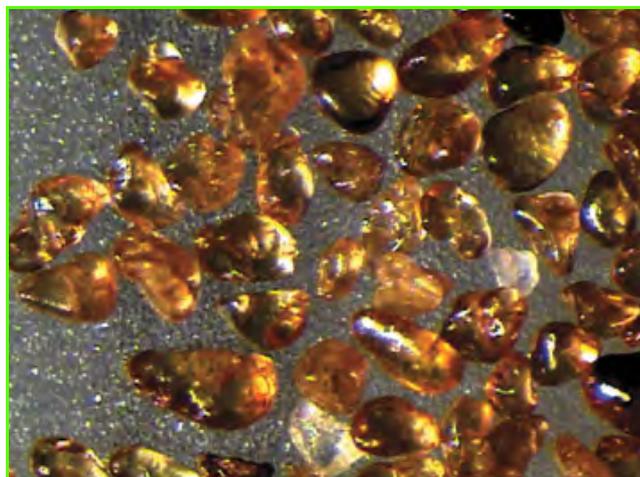
Le contexte géopolitique joue un rôle dans l'accès aux métaux. En 2000, la compagnie Sony a perdu une grosse part de marché car elle n'a pas pu produire la PlayStation 2 en quantité suffisante en raison d'une pénurie ponctuelle du tantale liée à des événements en République démocratique du Congo.

Une politique de **sécurisation et de fiabilisation des approvisionnements** en métaux doit être mise en place pour les années restantes. Deux méthodes sont utilisées par Rhodia pour l'approvisionnement en terres rares : la diversification des filières d'approvisionnement et la prise de participation dans les sociétés productrices. Ce point illustre de manière cruciale l'importance d'une intelligence économique partagée au sein de l'entreprise et au niveau national pour que des activités essentiellement basées sur des procédés et de l'expertise ne soient pas transférées à des concurrents dans le cadre de collaborations industrielles ou de joint-ventures.

La **constitution de stocks** pourrait être envisagée pour les « petits » métaux (produits en très faibles quantités). Le rhénium et le rhodium par exemple pourraient être de bons candidats à ce stockage. Le rhénium, métal stratégique pour l'aéronautique et le spatial en raison de ses caractéristiques de résistance exceptionnelle à la chaleur et à la corrosion, n'est produit qu'à raison d'une cinquantaine de tonnes annuellement et vaut 300 \$ l'once, soit le tiers du prix de l'or, et le rhodium, qui vaut huit fois plus cher que l'or, n'est produit qu'à raison de 25 t/an. Christian Hocquard (BRGM) a proposé de considérer le rhénium – sous-produit du molybdène produit dans les mines de cuivre du Chili et du Kazakhstan – comme un métal précieux et de le stocker dans les coffres de la Banque de France.

## Considérations environnementales

Les considérations environnementales influent sur la production des métaux et les terres rares en sont un excellent exemple. En effet, les minerais de terres rares (monazites pour la plupart) contiennent le plus souvent de l'uranium et du thorium qui, on le sait, sont des éléments radioactifs. La France et les États-Unis avaient un temps



La monazite est un minerai de terres rares, qui contient couramment du thorium et de l'uranium.

© CNRS Photothèque/J.-M. MONTEL.

renoncé à la mise en œuvre de procédés de séparation sur leur sol car il apparaissait plus rentable d'importer les éléments séparés que de les produire, étant donné le surcoût imposé par le traitement des déchets.

À cela s'ajoutent les problèmes de gestion de déchets radioactifs qui sont de ce fait laissés aux pays fournisseurs. Ce dernier aspect est très important et il a donné lieu à des contestations fortes pour l'implantation d'une usine en Malaisie qui utilise des minerais australiens, l'Australie transférant clairement le problème de la gestion des déchets à la Malaisie. Dans le cas d'un projet en Inde, il s'agit de minerais traités aujourd'hui pour en extraire l'uranium et le thorium. Les terres rares deviennent alors un « sous-produit » de cette activité qui concerne l'énergie électronucléaire.

Aux États-Unis, le projet de Mountain Pass reprend une activité pour laquelle la gestion des déchets radioactifs est parfaitement maîtrisée. Certains rapports laissent penser qu'il n'en est peut-être pas de même en Chine. La France n'a pas encore envisagé la reprise de l'activité sur son territoire.

Enfin, d'autres considérations environnementales doivent être envisagées, comme la destruction forestière générée par les activités minières.

## Contexte économique

Une demande très forte conduira à une augmentation significative du prix du métal et il s'ensuit que des minerais moins riches ou des gisements plus difficilement accessibles peuvent devenir économiquement exploitables et venir ainsi augmenter significativement les réserves estimées.

À cet égard, les nodules marins, récupérables sur le plateau continental, constituent une source potentielle souvent citée pour des éléments tels que le chrome, le fer, le cobalt, le nickel, le cuivre ou le zinc. Cependant, leur exploitation pourrait affecter très sensiblement l'environnement marin, ce qui n'apparaît pas acceptable aujourd'hui. En tout état de cause, c'est une piste de réflexion.

L'eau de mer est également régulièrement évoquée comme source de matières minérales et l'uranium présent à 3,3 mg/m<sup>3</sup> serait potentiellement exploitable. Cela reste une hypothèse et à ce jour, aucun pilote industriel utilisant les procédés d'extraction les plus avancés n'a pu être appliqué aux énormes volumes d'eau de mer à traiter – 100 milliards de m<sup>3</sup> pour charger un seul réacteur à eau pressurisée de 1 000 MW (70 t d'uranium à 3,5 % de <sup>235</sup>U).

## Recherche d'éléments de remplacement

Les pénuries annoncées tiennent compte de l'utilisation des métaux dans le contexte industriel actuel, avec les technologies mises en œuvre aujourd'hui. De nombreuses recherches sont en cours dans le monde pour mettre au point des procédés indépendants ou moins dépendants de métaux rares.

S'agissant par exemple du développement des pots catalytiques des véhicules hybrides, les ressources en platine et palladium suffiraient à peine à Toyota pour fabriquer les deux millions de véhicules annuels prévus. La technologie actuelle ne permet donc pas d'envisager le remplacement du milliard de véhicules à moteur thermique utilisés dans le monde aujourd'hui. Une autre solution doit être préparée.

## Le recyclage

Presque tous les métaux cités dans le *tableau I* font l'objet de recyclage et deux observations sont importantes à ce propos :

- le recyclage reste très partiel aujourd'hui, surtout en ce qui concerne les métaux rares utilisés dans les smartphones, les écrans plats, l'électronique, l'automobile... Pour l'améliorer, il faut impérativement en tenir compte dans la fabrication et donc pratiquer l'écoconception ;
- le recyclage des métaux tels que le cuivre et le zinc, déjà largement pratiqué, peut avoir un effet pernicieux sur l'accessibilité à des métaux rares, qui accompagnent souvent les métaux majeurs dans leur mine (des sous-produits). Le recyclage du cuivre et du zinc conduit à diminuer leur extraction et donc à diminuer l'offre de l'indium ou du germanium par exemple.

## Commentaires

Pour trouver des réponses aux pénuries annoncées de métaux rares ou moins rares, il convient de mettre en place une stratégie d'actions coordonnées de l'État et des entreprises. Pour que l'ensemble de ces actions présente l'efficacité maximale, il convient d'analyser l'ensemble du processus et de définir une position politique permettant de porter l'effort sur un ou plusieurs points de la chaîne, simultanément. Certaines actions ne pourront s'appliquer que pour certains métaux, le choix des solutions les plus efficaces devra prendre en compte leurs spécificités.

Les solutions qui peuvent être trouvées se situent à différents points cruciaux du processus, qu'il s'agisse de l'identification de nouveaux gisements, de l'extraction du minerai, de la séparation des éléments, de la formulation, de la conception des produits finaux ou du recyclage. On peut en citer quelques-unes :

- redynamiser l'exploration minière pour la localisation de nouveaux gisements dans un objectif de sécurisation de l'approvisionnement : cette solution présente un coût diplomatique non négligeable ;
- développer les capacités de R & D : définir de nouvelles méthodes d'extraction minière pour minimiser les coûts d'extraction ou rendre accessible des gisements (cette solution n'est pas valable pour les pénuries réelles de minerais) ; concevoir de nouvelles méthodes de séparation moins coûteuses : en baissant le coût de la séparation, on rendrait certains gisements rentables (non valable pour les pénuries réelles de minerais) ; concevoir des méthodes de fabrication de produits moins métallogènes (écoconception) ; développer la recherche de produits ou de solutions de remplacement ;

- favoriser la production de produits manufacturés à plus longue durée de vie pour éviter le gaspillage de métaux ;
- favoriser la réparation des produits finis versus leur remplacement ;
- organiser une récupération et un recyclage de métaux efficaces ;
- organiser une protection des métaux, tels que le cuivre, accessibles sur la voie publique et sujets au vol ;
- organiser des stocks des métaux les plus stratégiques – la Russie possède quelques stocks de ces métaux, dont un stock important de nickel, et serait le seul pays au monde à posséder un stock de platine.

Si plusieurs solutions concernent les capacités de R & D à développer, d'autres portent sur une modification profonde des comportements, tant de la part des utilisateurs que des fabricants.

Il convient pour l'État d'évaluer les méthodes utilisables pour les différents métaux, puis le gain potentiel ou prévisible de chaque méthode, et enfin de choisir les étapes et les méthodes qu'il veut favoriser ou soutenir pour chacun des métaux concernés. Un bouquet de solutions pourra ainsi être proposé au service d'une politique coordonnée, pour une plus grande efficacité. Dans ces évaluations, l'impact environnemental devra être pris en considération.

## Notes

- (1) L'abondance moyenne des éléments dans la croûte (en ppm) est donnée dans l'*annexe* téléchargeable librement sur [www.lactualitechimique.org](http://www.lactualitechimique.org), page liée à cet article.
- (2) Le *World Mining & Metals Yearbook*, publié par la Société de l'Industrie Minière. La version 2008 de l'annuaire est parue en mars 2011.



**Marie-Pierre van Hoecke**

est adjointe au Délégué interministériel à l'Intelligence économique, chef du pôle Recherche & Innovation\*.

**Maurice J.-F. Leroy**

est vice-président de la Commission nationale d'évaluation des recherches et études rela-



**M.J.-F. Leroy**

tives à la gestion des matières et des déchets radioactifs (CNE) et président de la Fédération Française pour les sciences de la Chimie (FFC)\*\*.

\* Délégation Interministérielle à l'Intelligence Économique, Pôle Recherche et Innovation, Immeuble Atrium, 5 place des Vins-de-France, F-75573 Paris Cedex 12.

Courriel : [marie-pierre.van-hoecke@je.gouv.fr](mailto:marie-pierre.van-hoecke@je.gouv.fr)

\*\* Institut Pluridisciplinaire Hubert Curien (IPHC), Université de Strasbourg, Campus de Cronenbourg, 23 rue Loess, BP 28, F-67037 Strasbourg Cedex.

Courriel : [mjf.leroy@gmail.com](mailto:mjf.leroy@gmail.com)

### 8 novembre 2011 : lancement d'un projet européen coordonné par le CNRS sur les métaux stratégiques

Les ressources minérales non énergétiques sont vitales pour l'économie européenne et la question de leur sécurisation et de leur approvisionnement est devenue cruciale. C'est pourquoi la Commission européenne vient de créer le projet ERA-MIN, coordonné par le CNRS, afin de structurer ce domaine de recherche actuellement très fragmenté et d'assurer ainsi sa représentativité dans les plus hautes instances européennes traitant de la recherche et de l'innovation.

ERA-MIN est structuré autour de trois thématiques principales : les questions transverses (intelligence minérale, perceptions et acceptabilités sociales, formation), les ressources primaires (milieux continentaux et marins, impacts environnementaux), les ressources secondaires (recyclage) et substitution.

Chercheurs coordinateurs du projet : Bruno Goffé ([bruno.goffe@cnrs-dir.fr](mailto:bruno.goffe@cnrs-dir.fr)) et Olivier Vidal ([olivier.vidal@ujf-grenoble.fr](mailto:olivier.vidal@ujf-grenoble.fr)).

- Pour en savoir plus : [www2.cnrs.fr/presse/communiqu/2344.htm](http://www2.cnrs.fr/presse/communiqu/2344.htm)

# Le « Sino-French program in chemical sciences and engineering »

## Un programme stratégique de la Fédération Gay-Lussac

Le « Sino-French program in chemical sciences and engineering » est une formation d'ingénieurs en chimie et génie chimique créée conjointement par le réseau de la Fédération Gay-Lussac (FGL) qui regroupe les dix-neuf écoles françaises d'ingénieurs chimistes et l'East China University of Science and Technology (ECUST) de Shanghai.



Signature de la convention entre la Fédération Gay-Lussac et l'ECUST par le Pr J.-M. Le Lann, président de la FGL, et le Pr Xuhong Qian, président de l'ECUST, en présence de S.E. Guillaume Delvallee, consul général adjoint, le 10 novembre 2010 à Shanghai.

Inauguré en septembre 2009, ce programme accueille actuellement cent vingt étudiants chinois dont la première promotion intégrera les écoles de la FGL en septembre 2012. Cette formation inédite d'ingénieurs en chimie, génie chimique, génie environnemental et matériaux est fondée sur une synergie entre la Chine et la France selon le schéma : trois années préparatoires à l'ECUST en Chine, trois années dans les cycles ingénieurs d'une des écoles de la FGL.

Après la 4<sup>e</sup> année du parcours, ces étudiants chinois obtiendront le Bachelor (Benke) délivré par l'ECUST, puis à l'issue du cycle complet de formation, le titre français d'ingénieur diplômé d'une des écoles de la Fédération Gay-Lussac et un grade de Master. En outre, ce programme permettra aux élèves ingénieurs français ayant une connaissance suffisante du chinois d'effectuer leur dernière année d'études à l'ECUST pour y suivre des enseignements de master.

L'ECUST, l'une des premières universités nationales chinoises, a mis en œuvre les moyens nécessaires au développement du programme à Shanghai (locaux dédiés, recrutement de professeurs français...). Quant aux écoles d'ingénieurs de la Fédération Gay-Lussac, elles ont depuis longtemps uni leurs forces pour offrir des perspectives d'avenir aux jeunes talents scientifiques intéressés par la

grande diversité des secteurs industriels et des métiers de la chimie.

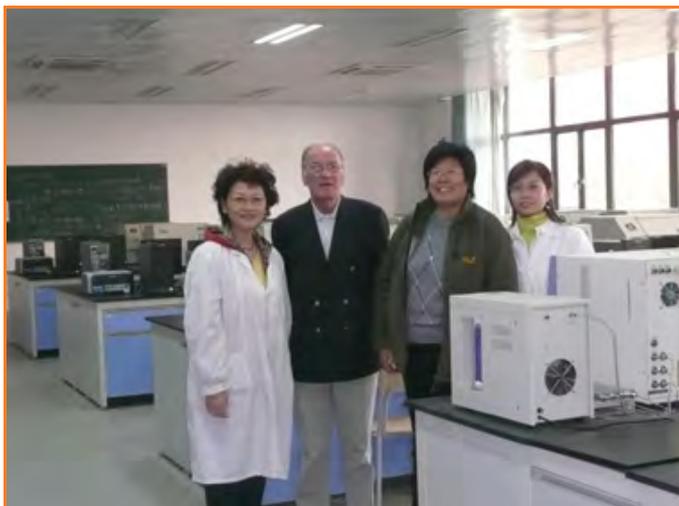
Consciente des enjeux stratégiques que représente la formation d'ingénieurs biculturels pour les entreprises françaises, mais aussi européennes et chinoises, la Fédération Gay-Lussac veut faire de ce partenariat avec l'ECUST :

- une formation qui répond aux besoins des entreprises (compétences scientifiques, technologiques et managériales, ouverture internationale et double culture, langues étrangères, valeurs éthiques et humaines) ;
- un vivier de recrutement d'ingénieurs de haut niveau, formés selon le modèle français et opérationnels rapidement dans les secteurs industriels et les services qui emploient des ingénieurs chimistes ;
- un outil de valorisation en Chine du modèle français de formation d'ingénieurs et des pôles d'excellence de la FGL ;
- un tremplin pour des collaborations de recherche avec une université de haut niveau, notamment en sciences et ingénierie chimiques ;
- un facteur de rayonnement de la culture et de la langue françaises à travers les sciences et l'ingénierie.

Afin de garantir une cohérence pédagogique entre les exigences du système chinois et les pré-requis des écoles de la FGL, des missions d'enseignement sont assurées à l'ECUST par des professeurs des écoles de la Fédération. Actuellement, quelque trente enseignants et enseignants-chercheurs



Les deux premières promotions du programme réunies dans un amphithéâtre de l'ECUST à Shanghai.



Le Pr Daniel Plusquellec, codirecteur du programme, en présence du Pr Cai Liangzhen, directrice du Département de Chimie, le 11 novembre 2010 dans un laboratoire de travaux pratiques du campus de Fengxian de l'ECUST.

sont mobilisables pour assurer des enseignements de français langue étrangère, de mathématiques, de physique, de chimie, de génie des procédés, etc. Le programme fonctionne avec deux co-directions : une en Chine et une en France. Daniel Plusquellec et Pierre Briend, professeurs à l'École nationale supérieure de chimie de Rennes (ENSCR) assurent la co-direction du côté français.

De façon à accentuer les synergies entre les deux institutions et à assurer le continuum formation/recherche, la Fédération Gay-Lussac souhaite développer des coopérations de recherche avec l'East China University of Science and Technology.

Un premier workshop a été organisé à Toulouse en mai 2011, à l'initiative du président de la FGL, le professeur Jean-Marc Le Lann, directeur de l'ENSIACET, qui a réuni les directeurs ou directeurs de la recherche des écoles de la FGL et une délégation de l'ECUST conduite par le vice-président Shan-Tung Tu en charge de la recherche et du développement international. Au cours de ce séminaire, plusieurs thématiques communes ont été identifiées dans les domaines du génie chimique, des matériaux polymères et de l'ingénierie des céramiques, du génie environnemental et du génie chimique pour l'énergie, et enfin des procédés biotechnologiques.

Parallèlement, un club de partenaires industriels, partie prenante du programme, est en cours de constitution. D'ores et déjà, les modalités de partenariat entre la Fédération et diverses entreprises françaises et européennes de la chimie, du secteur pharmaceutique et du domaine de la cosmétologie ainsi que des entreprises de services sont engagées, et un premier accord a été signé avec Arkema le 21 novembre 2011 à l'ECPM à Strasbourg lors du colloque recherche de la Fédération Gay-Lussac.

Le prochain workshop, réunissant la FGL, l'ECUST et les industriels associés, aura lieu à Shanghai au printemps prochain.

### Contacts

Jean-Marc Le Lann : jeanmarc.lann@ensiacet.fr  
 Daniel Plusquellec : daniel.plusquellec@ensc-rennes.fr  
 Pierre Briend : pierre.briend@ensc-rennes.fr  
 Christine Legrand (directrice communication, relations entreprises) : christine.legrand@cpe.fr

[www.19ecolesdechimie.com](http://www.19ecolesdechimie.com)



Les dix-neuf écoles de la Fédération Gay-Lussac.



**www.lactualitechimique.org**  
 Connaissez-vous bien le site de l'AC ?

**Vous y trouverez :**

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

**Et aussi :**

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

**Sans oublier que vous pouvez également :**

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

Alors vite, à votre souris !



# L'analyse d'un complexe mononucléaire du cuivre(II)

## Un exemple de TP d'investigation

Laurent Heinrich

**Résumé** Les activités expérimentales trop directives ne permettent pas à un étudiant de s'initier à une véritable démarche de recherche scientifique pour résoudre un problème posé. Une démarche d'investigation, au cours de laquelle il est amené à prendre des initiatives, peut être réalisée dans le cadre des TPE (au lycée), des TIPE (en CPGE, classe préparatoire aux grandes écoles) ou des séances de TP d'investigation. Cet article expose le déroulement d'une séance de TP d'investigation réalisée en fin de deuxième année de CPGE, dont la formulation est inspirée du modèle de TP du concours Centrale-Supélec. Il a pour but de déterminer la formule brute du complexe de cuivre(II)  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_a(\text{H}_2\text{O})_b(\text{SO}_4)_c$  en effectuant le dosage de l'ammoniac, des ions sulfate et du cuivre présents dans un échantillon.

**Mots-clés** Enseignement, travaux pratiques, démarche d'investigation, chimie analytique, complexe de cuivre, solutions aqueuses.

**Abstract** An example of investigation lab work : the analysis of a mononuclear copper(II) complex

Too directives experimental activities do not allow a student to learn a real scientific research approach to solve a problem. An investigative approach, in which the student is asked to take initiative, can be realized within the framework of TPE (« travail personnel encadré » in high school), TIPE (« travail d'initiative personnelle encadré » in CPGE, « classe préparatoire aux grandes écoles ») or practical work sessions of investigation. This paper presents the course of a lab investigation conducted late in a second year of CPGE, which aims to find the molecular formula of the copper complex  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_a(\text{H}_2\text{O})_b(\text{SO}_4)_c$  by determining the quantities of ammonia, sulfate and copper.

**Keywords** Teaching, lab work, investigative approach, analytical chemistry, copper complex, aqueous solutions.



De très nombreuses activités expérimentales consistent à proposer aux étudiants de suivre un protocole déjà établi et testé par leur professeur. Ce type d'activités peut se révéler utile pour illustrer expérimentalement des notions théoriques de cours ou encore pour former les étudiants aux différentes techniques de manipulation auxquelles ils seront confrontés lors de leurs différentes évaluations. Cependant, ces séances trop directives ne permettent pas à l'étudiant de

conduire une véritable démarche de recherche scientifique pour résoudre un problème, au cours de laquelle il serait amené à faire preuve d'initiative pour concevoir des méthodes de résolution, formuler et vérifier des hypothèses, observer et interpréter des phénomènes expérimentaux et mettre au point des protocoles.

Certains étudiants peuvent se familiariser avec cette démarche d'investigation dans le cadre par exemple des TPE (travaux personnels encadrés, au lycée) ou des TIPE (travaux d'initiative personnelle encadrés, en classe préparatoire aux grandes écoles) (voir réf. [1] pour quelques exemples récents de TIPE). L'initiative et la créativité expérimentales des étudiants peuvent être également sollicitées au cours de séances de travaux pratiques, nécessairement plus limitées dans le temps (voir réf. [2] pour quelques exemples récents).

Le concours Centrale-Supélec a proposé depuis la session 2010 des épreuves de TP d'investigation, dont les compétences attendues et cahiers des charges pour l'évaluation sont précisés sur le site Internet du concours [3]. Ce site donne également un exemple de sujet de TP d'investigation, accompagné des savoir-faire évalués et de précisions sur le travail attendu [4]. Le TP d'investigation proposé dans cet article, dont la formulation est inspirée du modèle de TP du concours Centrale-Supélec, a pour but de déterminer la formule brute d'un complexe mononucléaire du

cuiivre(II) et utilise plusieurs domaines de la chimie analytique. Cette séance de 3 h a été réalisée par des groupes d'une vingtaine d'élèves en fin de deuxième année de CPGE (classe de PC) et nécessite d'effectuer la synthèse du complexe au préalable (voir *annexe\**). L'énoncé du sujet fourni aux élèves et des exemples de protocoles expérimentaux (non fourni aux élèves) sont également donnés dans l'*annexe\**.

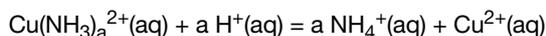
## Déroulement de la séance

### Gestion du temps

Les étudiants se répartissent en groupes de quatre ou cinq élèves et découvrent le sujet en entrant dans la salle. Le temps de prendre connaissance du sujet proposé, du matériel et des données disponibles, les groupes commencent assez rapidement les tests qualitatifs proposés par l'énoncé. Le TP ainsi formulé est conçu pour une durée de 3 h. Tous les membres du groupe participent à la première phase de réflexion et d'échanges permettant d'élaborer un protocole avec l'aide bienveillante du professeur. Cette première phase dure un peu moins de 2 h (1 h 30 environ pour les groupes les plus rapides). La dernière partie du TP, consacrée aux quatre ou cinq titrages à réaliser au sein de chaque groupe et à l'exploitation des résultats, dure un peu plus d'une heure.

### Détermination de la quantité de ligand ammine

La première phase de la démarche consiste à observer et à interpréter le résultat du test qualitatif proposé par l'énoncé (voir *annexe\**), éventuellement avec l'aide du professeur pour certains groupes. La décoloration totale de la solution bleu nuit du complexe de cuivre par addition d'acide sulfurique concentré conduit les étudiants à proposer la réaction suivante pour interpréter l'expérience :



On peut noter que la solution résultante est souvent bleu pâle en raison de la présence des ions  $\text{Cu}^{2+}$  en solution, mais que ce n'est pas systématique car cela dépend de la quantité introduite de complexe dans le tube à essai par les étudiants.

La deuxième phase de la démarche consiste à concevoir une méthode de dosage pour déterminer la quantité de ligand ammine contenue dans l'échantillon. La grande majorité des groupes a bien choisi d'utiliser la solution d'acide chlorhydrique à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  pour doser ce ligand, plutôt que l'acide sulfurique concentré qui aurait conduit à des résultats peu précis. Les étudiants ont envisagé alors deux types de titrage : le titrage direct de l'ion complexe par la solution de HCl à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  ou le dosage en retour en titrant un excès connu d'acide par la soude. Compte tenu du matériel disponible et des données fournies, ils choisissent ensuite la méthode de détection de l'équivalence. La majorité des groupes opte pour un titrage colorimétrique. Le professeur peut alors faire réfléchir les élèves au choix de l'indicateur par un raisonnement qualitatif sur l'état de la solution à l'équivalence ou à l'aide du logiciel de simulation ChimGéné 1.3. [5], qui permet entre autres de tracer des courbes  $\text{pH} = f(V)$ . Un exemple de courbe simulée par des élèves, qui ont choisi de doser un excès d'acide chlorhydrique par la soude, est indiqué sur la *figure 1*. Les étudiants choisissent alors d'utiliser l'hélianthine comme indicateur pour repérer la fin du titrage.

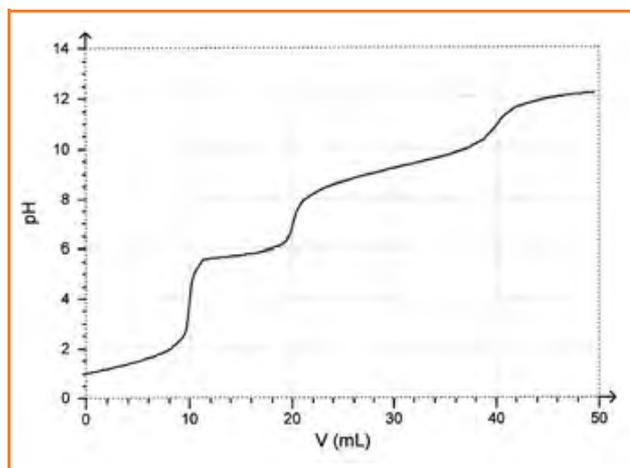


Figure 1 - Simulation à l'aide du logiciel ChimGéné 1.3 du titrage de  $V_0 = 10 \text{ mL}$  d'une solution contenant  $\text{H}^+$  à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $\text{NH}_4^+$  à  $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $\text{Cu}^{2+}$  à  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  par la soude à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Un groupe a également proposé d'effectuer le dosage direct de l'ion complexe par la solution de HCl à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  et de le suivre par conductimétrie. Une erreur de manipulation n'a malheureusement pas permis de vérifier la validité de cette méthode.

La troisième phase de la démarche consiste à choisir des conditions expérimentales précises (volumes de prises d'essai, ajout éventuel d'eau...) sachant que la masse de l'échantillon était imposée. Si la méthode du titrage direct n'a pas posé de problème à ce stade, celle du dosage en retour a nécessité une réflexion supplémentaire, notamment en ce qui concerne le choix de la prise d'essai pour l'excès connu de HCl. Certains groupes ont constaté que la neutralité du solide impliquait que  $c = 1$  et ont émis l'hypothèse que la somme  $a + b$  n'excédait certainement pas 10, ce qui leur a permis d'évaluer un bon ordre de grandeur de la masse molaire du complexe solide et de conclure qu'un volume de 50 mL de HCl à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  prélevé à l'aide de la fiole jaugée était convenable. Deux groupes ont effectué spontanément des tests qualitatifs sur de petites quantités d'échantillon de complexe, dont la masse était mesurée avec précision, en repérant approximativement la quantité de solution de HCl nécessaire pour observer la décoloration de la solution ; ces deux groupes ont abouti à la même conclusion que les groupes précédents. Quelques étudiants n'ont pas réussi à achever cette troisième phase dans un temps raisonnable malgré l'aide apportée par leur professeur ; un protocole expérimental leur a alors été fourni.

Une quatrième phase de réflexion est également nécessaire ici. Il fallait rappeler aux élèves que les concentrations des solutions de HCl à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  et de soude à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  ne sont pas connues précisément. Les étudiants ont par conséquent proposé de les titrer en préparant une solution de soude de concentration connue à partir de pastilles de soude disponibles. Cette solution permet ensuite de titrer la solution de HCl en présence de bleu de bromothymol par exemple, puis celle de soude fournie (titrée par la solution de HCl).

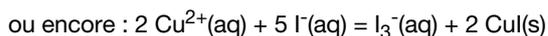
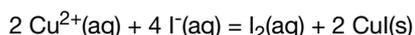
### Détermination de la quantité d'ions sulfate

À l'aide des données fournies, les élèves trouvent assez rapidement la réaction de titrage des ions sulfate par les ions baryum, ainsi que le suivi conductimétrique pour repérer

l'équivalence. Le professeur peut faire réfléchir les élèves sur la quantité d'eau à ajouter dans le bécher avant de commencer le titrage.

### Détermination de la quantité d'ions cuivre(II)

La première phase de la démarche consiste à observer et interpréter le résultat du test qualitatif proposé par l'énoncé, éventuellement avec l'aide du professeur. La formation du diiode mise en évidence par l'empois d'amidon et celle d'un précipité blanc de  $\text{CuI}$ , identifié à l'aide des données fournies, conduit les étudiants à proposer la réaction redox suivante pour interpréter l'expérience :



La deuxième phase de la démarche consiste à concevoir une méthode de dosage pour déterminer la quantité de cuivre(II) contenue dans le complexe. Le titrage par l'ion thiosulfate du diiode formé lors d'une première réaction entre les ions  $\text{Cu}^{2+}$  et un excès d'ions iodure est rapidement envisagé par les élèves. Toutefois, le professeur peut faire réfléchir les élèves à l'utilité d'un milieu acide à la fois pour décomplexer l'ion complexe  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_a^{2+}$  et pour éviter la dismutation du diiode.

La troisième phase de la démarche consiste à choisir les conditions expérimentales (volumes de prises d'essai, quantité d'iodure de potassium...). Sachant qu'un excès d'acide était nécessaire, la plupart des étudiants ont choisi de dissoudre le complexe solide dans une dizaine de millilitres de solution d'acide chlorhydrique, pour dissocier le complexe sous forme d'ions  $\text{Cu}^{2+}$ , avant d'ajouter une pipette (1 mL) d'acide sulfurique concentré. Certains étudiants, qui ont préféré dissoudre le complexe solide dans une dizaine de millilitres d'eau distillée avant d'ajouter l'acide sulfurique concentré (2 mL), ont obtenu des résultats analogues. En ce qui concerne l'excès nécessaire d'ions iodure, un rapide calcul utilisant la stœchiométrie de la réaction a conduit les élèves à ajouter environ 1 g d'iodure de potassium.

### Quelques résultats obtenus par les étudiants

#### Détermination de la quantité de ligands ammine

Le titrage direct de l'ion complexe par la solution d'acide chlorhydrique, préalablement titrée à  $0,101 \pm 0,002 \text{ mol.L}^{-1}$  a été envisagé par la moitié des groupes. Par exemple, pour une masse de 238 mg de complexe dissous dans 20 mL d'eau distillée, le virage de l'hélianthine est obtenu pour un volume de 37,7 mL d'acide versé (deux dosages concordants). Les étudiants en ont déduit la quantité d'ammoniac présente dans 1 g de complexe :

$$n_{\text{NH}_3} = 0,0160 \pm 0,0004 \text{ mol.g}^{-1}$$

Le dosage en retour de l'excès d'acide chlorhydrique par la soude, préalablement titrée à  $0,097 \pm 0,003 \text{ mol.L}^{-1}$ , a été envisagé par l'autre moitié des groupes. Par exemple, pour une masse de 248 mg de complexe dissous dans 50 mL de HCl à  $0,101 \pm 0,002 \text{ mol.L}^{-1}$ , le virage de l'hélianthine est obtenu pour un volume de 10,1 mL d'acide versé (deux dosages concordants). Les étudiants en ont déduit la quantité d'ammoniac présente dans 1 g de complexe :

$$n_{\text{NH}_3} = 0,0164 \pm 0,0006 \text{ mol.g}^{-1}$$

On peut constater que le dosage en retour conduit bien à une mesure moins précise que le titrage direct.

#### Détermination de la quantité d'ions sulfate

Les étudiants ont réalisé le titrage conductimétrique du complexe dissous dans 150 mL ou 200 mL d'eau distillée par le chlorure de baryum à  $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ . Pour une masse de 250 mg de complexe, un groupe a obtenu un volume équivalent de 9,8 mL. Les étudiants en ont déduit la quantité d'ions sulfate présente dans 1 g de complexe :

$$n_{\text{SO}_4^{2-}} = 3,92 \times 10^{-3} \pm 0,04 \times 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}$$

#### Détermination de la quantité d'ions cuivre(II)

Pour une masse de 253 mg de complexe dissous dans 20 mL de HCl à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , à laquelle étaient ajoutés 1 mL d'acide sulfurique concentré, 1 g d'iodure de potassium solide et de l'empois d'amidon, il a fallu verser 20,2 mL de thiosulfate de sodium à  $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  à l'équivalence. Les élèves en ont déduit la quantité d'ions cuivre(II) présente dans 1 g de complexe :

$$n_{\text{Cu}} = 3,99 \times 10^{-3} \pm 0,03 \times 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}$$

#### Exploitation

Grâce à la stœchiométrie du complexe  $a = n_{\text{NH}_3}/n_{\text{Cu}}$ , les élèves obtiennent rapidement :

$$a = 4,01 \pm 0,13 \text{ ou } 4,11 \pm 0,18$$

De même  $c = n_{\text{SO}_4^{2-}}/n_{\text{Cu}}$ , ce qui donne  $c = 0,98 \pm 0,02$ .

Enfin grâce au résultat du dernier dosage, les élèves obtiennent la masse molaire du complexe solide :

$$M_{\text{complexe}} = 251 \pm 2 \text{ g.mol}^{-1}$$

Or  $M_{\text{complexe}} = M_{\text{Cu}} + a M_{\text{NH}_3} + b M_{\text{H}_2\text{O}} + c M_{\text{SO}_4}$  ; les élèves en déduisent que  $b = 1,4 \pm 0,4$ .

Pour déterminer la masse molaire du complexe solide, il est également possible d'utiliser le résultat du deuxième dosage. Connaissant  $c$ , les élèves obtiennent alors :

$$M_{\text{complexe}} = 255 \pm 2 \text{ g.mol}^{-1}$$

Ils en déduisent que  $b = 1,6 \pm 0,4$ .

#### Conclusion

En principe, on doit trouver  $a = 4$ ,  $b = 2$  et  $c = 1$ . Les valeurs entières  $a = 4$  et  $c = 1$  ont été obtenues par l'ensemble des groupes. En revanche, la moitié des groupes obtient une valeur entière de  $b = 2$  et l'autre moitié  $b = 1$ , ce qui est relativement attendu compte tenu de l'incertitude importante sur la valeur expérimentale de  $b$  par cette méthode.

Le TP ainsi formulé est conçu pour durer trois heures. Tous les groupes ont réussi à terminer les manipulations et quelques groupes ont également eu le temps d'exploiter les résultats jusqu'au bout pendant la durée du TP. L'exploitation des résultats pour les autres groupes a été réalisée sous la forme d'un compte-rendu écrit rendu quelques jours après la séance.

Ce TP peut être raccourci. En effet, la neutralité électrique du solide implique que  $c = 1$ . Ainsi, les deuxième et troisième dosages sont donc redondants et l'un des deux

peut être enlevé. Il peut également être complété par la synthèse du complexe dans le cas d'un TP de 4 h.

Le TP ainsi conçu permet aussi aux élèves de se familiariser avec certains aspects du travail d'ingénieur, à savoir le travail en équipe et le rôle de coordinateur d'une équipe.

*Par leur dynamisme, leur motivation et leur intérêt pour la démarche d'investigation, les élèves de PC 2009/2010 du lycée Corneille de Rouen ont contribué à la réussite de ce TP. Qu'ils en soient remerciés. Un grand merci également à Sophie Marze, dont les remarques constructives ont permis d'améliorer le contenu de cet article.*

## Notes et références

\* Annexe téléchargeable librement sur [www.lactualitechimie.org](http://www.lactualitechimie.org), page liée au présent article.

- [1] Fajerweg K., Lalande J., Zhu S., Les nanoparticules d'or. Un sujet pour les travaux pratiques d'initiative personnelle encadrés (TIPE), *L'Act. Chim.*, **2009**, 335, p. 39; Heinrich L., Heinrich A., Détermination expérimentale de l'épaisseur d'une couche de zinc d'un acier zingué : un protocole mis au point dans le cadre d'un travail d'initiative personnelle encadré (TIPE), *L'Act. Chim.*, **2011**, 351, p. 46 et *Le Bup*, **2011**, 105(931), p. 195.

- [2] Bataille X., Beauvineau E., Cheymol N., Mas V., Vigneron M., Un TP de chimie analytique en séquence d'investigation, *L'Act. Chim.*, **2009**, 333, p. 42 et *Le Bup*, **2009**, 918, p. 973; Bataille X., Beauvineau E., Cheymol N., Mas V., Vigneron M., La démarche d'investigation pour motiver les étudiants : exemple d'un TP sur la spectroscopie infrarouge, *L'Act. Chim.*, **2009**, 334, p. 41; Bataille X., Beauvineau E., Cheymol N., Mas V., Vigneron M., Investigation et analyse chimique. Un TP-défi d'analyse qualitative et quantitative... sans aucune solution préparée, *L'Act. Chim.*, **2010**, 337, p. 45.
- [3] Compétences et cahiers des charges proposés par le concours Centrale-Supélec pour l'évaluation des TP à partir de la session 2010 du concours : [www.concours-centrale-supelec.fr/CentraleSupelec/MultiY/TPphysChim/savoirFaire.pdf](http://www.concours-centrale-supelec.fr/CentraleSupelec/MultiY/TPphysChim/savoirFaire.pdf)
- [4] Modèle de TP d'investigation proposé au concours Centrale-Supélec : [www.concours-centrale-supelec.fr/CentraleSupelec/MultiY/TPphysChim/TP0Chimie.pdf](http://www.concours-centrale-supelec.fr/CentraleSupelec/MultiY/TPphysChim/TP0Chimie.pdf)
- [5] [www.inovasys.com](http://www.inovasys.com)



### Laurent Heinrich

est professeur de classes préparatoires au lycée Corneille de Rouen\*.

\* Lycée Pierre Corneille, 4 rue du Maulévrier, F-76044 Rouen Cedex.  
Courriel : [heinrich.laurent@wanadoo.fr](mailto:heinrich.laurent@wanadoo.fr)



## Institut de Chimie Moléculaire de l'Université de Bourgogne - CNRS UMR 5260

### UNE INGÉNIERIE MOLÉCULAIRE

Synthèse organique – Chimie organométallique – Chimie de coordination – Catalyse et chimie fine – Chimie des gaz – Matériaux hybrides – Polymères – Electrochimie

### DES ENJEUX SOCIÉTAUX

#### ● CHIMIE POUR UN DÉVELOPPEMENT DURABLE

Procédés catalytiques – Synthèses économiques en atomes – Décontamination de milieux pollués – Détection, purification, stockage de gaz

#### ● SANTÉ, IMAGERIE MÉDICALE, THÉRAPIE

Agents organométalliques anticancéreux – Capteurs biomédicaux – Marquage de vecteurs biologiques – Imagerie multimodale – Théranostiques

### NOTRE PLATEFORME TECHNOLOGIQUE CERTIFIÉE

#### Pôle Chimie Moléculaire



Conseils - Expertises techniques - Partenariats - Sous-traitances  
RMN - Masse - IR - Raman - CHN - RX - Essais catalytiques  
Déterminations structurales - Analyses Physico-Chimiques

ICMUB UMR 5260  
9 Avenue Alain Savary - BP 47870 - 21078 Dijon Cedex  
[icmub.dir@u-bourgogne.fr](mailto:icmub.dir@u-bourgogne.fr) - [www.icmub.fr](http://www.icmub.fr)

# Petit divertissement de chimie-fiction

Si on avait pu résoudre l'équation de Schrödinger, la chimie moderne n'aurait-elle pas été privée de précieux concepts ?

Patrick Chaquin

**Résumé** Cet article présente, sans prétendre à une extrême rigueur historique, les principales étapes de l'étude quantique de la structure électronique des molécules. Devant l'impossibilité d'obtenir une solution exacte de l'équation de Schrödinger, physiciens et chimistes ont été contraints à des approximations dont dérivent certains concepts fondamentaux de la chimie moderne : configuration électronique, résonance et méthode des liaisons de valence, orbitales moléculaires et approximation frontalière, liaisons  $\sigma$  et liaisons  $\pi$ ... Ces concepts n'auraient donc (peut-être...) jamais été élaborés sans cette impasse mathématique.

**Mots-clés** **Équation de Schrödinger, structure électronique, liaisons de valences, orbitales, liaisons  $\sigma$ , liaisons  $\pi$ , évolution des concepts, histoire de la chimie.**

**Abstract** **Small entertainment of chemistry-fiction: if we had been able to resolve the equation of Schrödinger, would not the modern chemistry have been deprived of invaluable concepts?**

This article presents, without claiming a high historical exactness, the main steps in the quantum study of molecular electronic structure. Due to the impossibility to solve exactly the Schrödinger equation, physicists and chemists were lead to approximations from which arose fundamental concepts of modern chemistry such as electron configuration, resonance and valence bond method, molecular and frontier orbitals,  $\sigma$  and  $\pi$  bonds... Thus such concepts should (maybe...) never be built up without this mathematical dead-end.

**Keywords** **Schrödinger equation, electronic structure, valence bond, orbitals,  $\sigma$  and  $\pi$  bonds, concepts, evolution, history of chemistry.**

Vers la fin du XIX<sup>e</sup> siècle, avec l'introduction de la notion de valence, les molécules sont apparues comme un ensemble d'atomes liés entre eux, la cause physique de cette liaison étant encore mystérieuse. Des manuels de physique en étaient réduits à ressusciter les « atomes crochus » démocritéens, si l'on en croit des souvenirs de W. Heisenberg datant de 1920 : « [...] pour expliquer plus en détail pourquoi il fallait précisément un atome de carbone et deux atomes d'oxygène e pour former une molécule de gaz carbonique, le dessinateur avait pourvu les atomes de crochets et d'anneaux servant à les accrocher les uns aux autres au sein de la molécule » [1].

Une fois les constituants de l'atome identifiés, puis la relation entre le nombre d'électrons et la valence mise en évidence, le rôle de ces derniers dans la liaison chimique s'imposa comme primordial. En 1916, Lewis proposa sa représentation des molécules attribuant à chaque liaison une paire d'électrons figurée par un tiret [2]. Ce tiret représente à la fois la liaison, force s'opposant à la séparation de deux noyaux, et une première approximation de la structure électronique des molécules, avec la distinction entre les doublets liants, « partagés » entre deux (et seulement deux) atomes et les doublets non liants localisés sur un seul atome. L'extraordinaire succès de ce schéma et son éclatante santé pour un nonagénaire ont leur contrepartie. Ce qui était une étape dans la description de la structure électronique des molécules s'imposa comme une référence à laquelle tous les modèles ultérieurs furent sommés de se confronter, que ce soit pour en confirmer la robustesse ou pour en pointer les insuffisances.

Puis arriva la mécanique quantique. En 1926, Schrödinger établit l'équation portant son nom, que tout système de particules, donc atomes et molécules, est tenu de satisfaire. Mais malgré toute l'admiration qu'elle mérite, la mécanique quantique connaît sur au moins un point les mêmes limites que sa grande sœur la mécanique classique : elle achoppe sur le « problème à trois corps ». On ne sait donc traiter en toute rigueur que les systèmes à un seul électron, soit l'atome d'hydrogène – ce qui fut fait par Schrödinger lui-même en 1926 – et l'ion  $H_2^+$  (à distance internucléaire constante), dont l'intérêt pratique reste limité. Un peu frustrés, le chimiste et le physicien se voient obligés de ruser afin d'aller plus loin.

Pour les atomes à plusieurs électrons, Hartree (1927) introduisit l'*approximation orbitale* consistant à prendre *a priori* la fonction d'onde de  $n$  électrons (repérés par leurs coordonnées  $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots$ ) sous la forme d'un produit de  $n$  fonctions  $\phi_i$  de la coordonnée d'un seul électron :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2)\dots\phi_i(\vec{r}_i)\dots\phi_n(\vec{r}_n) \quad (1)$$

Tout naturellement, on postula que les orbitales  $\phi$  ont une expression analogue à celles de l'atome d'hydrogène, ce qui pérennise la notion de configuration électronique des atomes introduite dans le cadre de « l'ancienne quantification » (Bohr-Sommerfeld-Pauli) et la généralisera aux molécules (voir encadré 1).

Quant aux molécules, deux voies sont explorées. Dès 1927, Heitler et London proposent d'exprimer la fonction d'onde des deux électrons de la molécule  $H_2$  sous la forme d'un produit des fonctions atomiques  $1s_1$  et  $1s_2$  de chaque

**Encadré 1**
**Ancienne et nouvelle quantifications**
**Principe d'exclusion de Pauli et indiscernabilité des électrons**

Sur des bases purement empiriques (spectroscopie atomique), les nombres quantiques  $n$ ,  $l$  et  $m_l$  ont été introduits par Bohr et Sommerfeld. Pour interpréter les propriétés magnétiques des atomes, Pauli montra la nécessité d'un quatrième nombre quantique  $m_s$  (plus tard attribué au spin) et du « principe d'exclusion » selon lequel deux électrons d'un même atome ne peuvent avoir les quatre mêmes nombres quantiques. C'est ce qu'on appelle « l'ancienne quantification ».

Avec l'introduction de la fonction d'onde, s'imposa le « principe d'indiscernabilité ». Dans la mesure où la notion de trajectoire disparaît et où des électrons d'un même système (atome, molécule...) ont des régions communes de probabilité de présence, il devient impossible de « suivre » l'un d'entre eux. Dès lors, la permutation des coordonnées de deux électrons 1 et 2 doit laisser le système inchangé, donc le carré  $\Phi^2$  de leur fonction d'onde (supposée réelle) inchangé, soit pour la fonction elle-même :

$$\Phi(\vec{r}_1, \sigma_1, \vec{r}_2, \sigma_2, n) = \pm \Phi(\vec{r}_2, \sigma_2, \vec{r}_1, \sigma_1)$$

où  $r$  est la coordonnée d'espace et  $\sigma$  la coordonnée de spin. La nature du signe (+ ou -) dépend du type de la particule (boson ou fermion). Pour l'électron, fermion, la fonction d'onde doit être antisymétrique lors de l'échange de deux coordonnées. Dans l'approximation orbitale, le déterminant de Slater est une manière élégante de garantir cette propriété. Si les  $u$  sont des fonctions monoélectroniques incluant le spin (spin-orbitales), une fonction d'onde de deux électrons s'écrit :

$$\Phi = \begin{vmatrix} u_1(1) & u_2(1) \\ u_1(2) & u_2(2) \end{vmatrix}$$

Si on permute les coordonnées (1) et (2), le déterminant change de signe. Si les deux fonctions  $u_1$  et  $u_2$  sont identiques,  $\Phi$  s'annule. Le principe d'exclusion apparaît alors comme une conséquence du principe d'indiscernabilité.

Lorsque  $\Phi$  peut être mis sous la forme d'un produit d'une fonction de  $r$  et d'une fonction de  $\sigma$ , la fonction de  $r$  est symétrique (états singulets, cas de la fonction (3)) ou antisymétrique (états triplets).

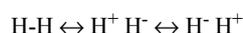
atome, avec une permutation destinée à satisfaire à l'indiscernabilité des ces électrons [3] :

$$1s_1(\vec{r}_1).1s_2(\vec{r}_2) + 1s_2(\vec{r}_1).1s_1(\vec{r}_2) \quad (2)$$

Chaque terme, pouvant être interprété comme décrivant le partage d'une paire électronique entre les deux atomes, s'identifie à la formule de Lewis « covalente » de  $H_2$ . L'ensemble des deux termes est décrit comme une « résonance », un « échange » entre deux configurations électroniques équivalentes. Cette fonction sera par la suite améliorée en la combinant aux termes :

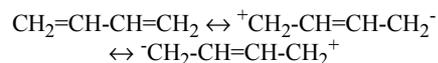
$$1s_1(\vec{r}_1).1s_1(\vec{r}_2) + 1s_2(\vec{r}_1).1s_2(\vec{r}_2) \quad (3)$$

dans lesquels les coordonnées des deux électrons sont associées à la même fonction atomique, pouvant s'interpréter comme des « formes ioniques », soit pour l'ensemble (2) et (3) :

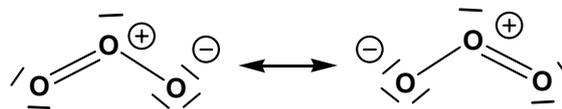


Ainsi se développèrent les notions de mésomérie et de résonance formalisées plus tard par Pauling (1930-1933) sous la forme de la méthode des liaisons de valence (VB, « valence bond ») (voir encadré 2). Ces notions sont

invoquées, spécialement dans l'enseignement, à chaque fois qu'apparaît un écart important entre la représentation de Lewis et la densité électronique réelle, par exemple pour une liaison fortement dissymétrique (caractère ionique) et une liaison « simple » partiellement « double » :



ou pour respecter la symétrie d'une molécule et l'équivalence de certaines liaisons, comme dans le benzène ou l'ozone :



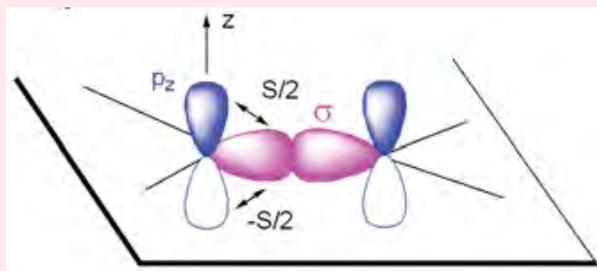
Il faut s'y faire : les électrons se répartissent de manière à minimiser l'énergie, pas toujours exactement là où Lewis les situait. Et nous autres chimistes, sous l'emprise du tropisme irrésistible de la représentation de Lewis, nous disons « telle molécule est stabilisée par la délocalisation des électrons. » Ne serait-il pourtant pas plus rigoureux de dire : « telle structure de Lewis est déstabilisée par la localisation des électrons ? »

L'autre voie utilisée dans le traitement des molécules est la méthode connue sous le sigle MO-LCAO. L'approximation orbitale est étendue aux molécules (« molecular orbital », MO) et on exprime chacune d'elles sous la forme d'une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO), de type « hydrogénoïde » (Lennard-Jones, 1929) [4]. La nomenclature  $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $\delta$ , etc. a déjà été introduite pour les électrons d'une molécule diatomique [5], par analogie à s, p, d, etc. pour les électrons de l'atome. Dans ces molécules linéaires, les orbitales  $\pi$  apparaissent comme résultant du recouvrement latéral d'orbitales atomiques p perpendiculaires à l'axe de la molécule. Par extension (et abus de langage), on associera aux « deuxièmes » liaisons de n'importe quelle molécule des « orbitales  $\pi$  », assurant des « liaisons  $\pi$  ». Pour des raisons de symétrie, ces orbitales moléculaires ne se mélangent pas aux autres et donnent naissance au « système  $\pi$  » de la molécule, l'ensemble des autres orbitales atomiques formant le « système  $\sigma$  ». La « séparation  $\sigma$ - $\pi$  » et la distinction même

**Encadré 2**
**Résonance, mésomérie, « valence bond »... : survol historique**

- 1872** Kekulé invoque une « oscillation de la quatrième valence du carbone » pour expliquer l'équivalence des six liaisons CC du benzène.
- 1922** Ingold, toujours au sujet des composés benzéniques, emploie le terme « *intra-annular tautomerism* ».
- 1926** Heisenberg utilise le terme de « résonance » (*Resonanz*) dans le calcul des états excités de l'atome d'hélium pour qualifier l'interaction énergétique des deux termes d'une fonction du type (2).
- 1928** Pauling établit une correspondance entre chaque structure de Lewis et une fonction d'onde de type Heitler-London.
- 1931** Le terme de « valence bond » est associé par Slater à la méthode de calcul quantique actuellement désignée sous le nom de « méthode VB » (méthode des liaisons de valence).
- 1933** Le terme de mésomérie (*mesomerism*) est introduit par Ingold.

## Encadré 3

 La séparation  $\sigma$ - $\pi$ 


Les orbitales atomiques  $p_z$  sont antisymétriques par rapport au plan moléculaire, alors que les orbitales  $\sigma$  sont symétriques. Le recouvrement  $S$  de  $\sigma$  et  $p_z$  se décompose donc en deux termes ( $S/2$  et  $-S/2$ ) de somme nulle. On peut montrer que l'intégrale d'échange  $\int p_z H \sigma \cdot dv$  est également nulle. Il en résulte que les orbitales  $p_z$  ne se combinent qu'entre elles pour former les orbitales moléculaires  $\pi$ , tandis que les autres orbitales atomiques  $s$ ,  $p_x$  et  $p_y$  se combinent entre elles pour former le système  $\sigma$ .

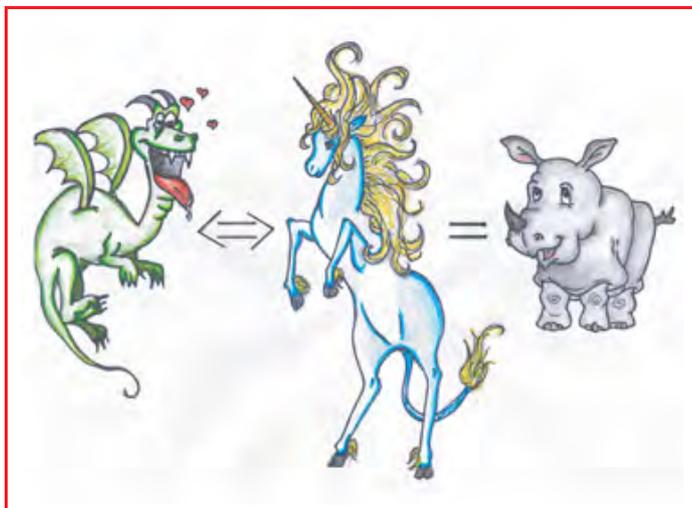
entre ces deux types de liaisons résultent donc du choix d'une base hydrogénoïde (voir encadré 3). Ceci permet de traiter séparément le système  $\pi$  des molécules conjuguées, qui se trouve régir l'essentiel de leurs propriétés physico-chimiques, avec des approximations telles que la méthode Hückel (1931). Plus tard, l'étude qualitative des orbitales et de leurs interactions donna lieu, dans les années 1960, au développement de la « chimie orbitale » (Fukui, Hoffmann). La notion d'orbitales frontalières (« frontier orbitals ») apparaît en 1952 [6].

Alors, si on avait pu résoudre l'équation de Schrödinger ? On aurait obtenu la fonction  $\Psi$  de la relation (1) sans avoir recours à son deuxième membre et à la notion de configuration électronique. Cette fonction aurait fourni la densité électronique totale et permis le calcul de toutes les grandeurs observables, sans passer par des notions de fonctions VB, de résonance et de mésomérie, d'orbitales moléculaires ; la distinction entre liaison  $\sigma$  et liaison  $\pi$  ne se serait pas imposée...

Par-delà l'aspect ludique et un peu provocant de cet exposé, l'histoire qu'il raconte nous rappelle qu'il ne faut pas confondre la carte et le territoire, le réel et le modèle, l'expression mathématique et l'objet physique. Les orbitales, les formes mésomères, les fonctions VB, la résonance *n'ont pas d'existence physique*, ce ne sont pas des « observables ».

Pour ce qui est des orbitales, il suffirait de rappeler qu'elles ne sont définies qu'à une transformation unitaire près [7] : il en existe une infinité correspondant à la même densité électronique totale, donc au même état physique. Les plus familières sont les « orbitales canoniques » qui possèdent la symétrie moléculaire et s'étendent à l'ensemble de la molécule (orbitales « délocalisées »). Le fait que l'énergie qui leur est associée est approximativement égale à l'énergie d'ionisation de l'électron qu'elles décrivent leur confère un attrait supplémentaire. À l'opposé, des « orbitales localisées » tendent à reproduire plus ou moins la structure de Lewis ou à alléger certains calculs. Les « orbitales » observées expérimentalement [8] sont en fait des densités électroniques [9], ou la représentation graphique du « trou » laissé dans une molécule par l'arrachement d'un de ses électrons (d'ailleurs assez semblable à l'orbitale canonique) [10].

Les formes mésomères et la résonance ont été l'objet de longues polémiques entre les tenants d'une interprétation réaliste, pour lesquels la molécule oscille rapidement entre des structures électroniques (défendue par Pauling jusqu'à la fin des années 1940) et les tenants d'une interprétation instrumentaliste pour lesquels les formes VB ne sont que des fonctions mathématiques dont seule la combinaison correspond à une réalité [11-12]. George W. Wheland fut l'un des plus actifs militants de cette position. La molécule, disait-il en substance, est comme un rhinocéros (animal réel), que l'on décrirait comme l'hybride d'une licorne et d'un dragon (animaux imaginaires), ce qui ne signifie pas pour autant qu'il passe alternativement de l'état de licorne à celui de dragon. Il déclarait d'ailleurs, en parfaite concordance avec notre propos : « *If the quantum mechanical problem could be solved rigorously, or even if a different approximate method were employed, the idea of resonating structures would not arise* » [11].



Un rhinocéros peut être décrit comme un « hybride de résonance » d'une licorne et d'un dragon, ce qui ne signifie pas qu'il passe alternativement de l'état de licorne à celui de dragon !

Illustration originale d'Alexandra Bousendorfer, étudiante en cycle préparatoire-UHA-Mulhouse, d'après la description donnée par G.W. Wheland, DR.

Toutes ces notions ont en revanche des *sens* physiques. En tant qu'approximations mathématiques, elles « marchent » plutôt bien, ce qui atteste de leur qualité en tant que modèles. En tant que concepts, elles permettent d'appréhender la réalité sous-jacente, parfois sous des angles différents (cf. la compétition orbitales-VB pour la description du benzène [13]). La méthode VB, utilisée qualitativement, permet une description de la structure électronique plus fine que le seul schéma de Lewis et s'est imposée au chimiste, en particulier organicien. D'un autre côté, les orbitales moléculaires constituent l'outil le plus simple, dans l'état actuel de nos connaissances, capable de résoudre nombre de problèmes de structure et de réactivité [14]. On peut penser que des calculs exacts, s'ils avaient pu prédire les propriétés de chaque système particulier, auraient en revanche rendu plus difficile l'établissement de règles générales et aisément manipulables.

Alors, si on avait su résoudre l'équation de Schrödinger, nul ne sait au juste comment aurait évolué la chimie, mais on peut estimer que « *cela aurait été vraiment triste* » (Pr Stéphane Humbel, Université Paul Cézanne, Marseille).

L'auteur remercie Alfred Maquet, François Volatron et Peter Reinhardt pour leurs remarques et suggestions lors de fructueuses discussions, ainsi que Jean-Charles Mougenel pour l'illustration originale.

## Références

- [1] Heisenberg W., *La Partie et le Tout* (trad. P. Kessler), Flammarion, 2010.
- [2] Lewis G.N., *J. Am. Chem. Soc.*, 1916, 42, p. 762 (dans cet article, le doublet d'électrons est représenté non par un tiret, mais par deux points).
- [3] Heitler W., London F., *Z. Physik*, 1927, 44, p. 455.
- [4] Lennard-Jones J.E., *Transactions of the Faraday Society*, 1929, 25, p. 668.
- [5] Hund F., *Z. Physik*, 1928, 51, p. 759 ; Mulliken R.S., *Physical Rev.*, 1928, 32, p. 186.
- [6] Fukui K., Yonezawa T., Shingu H., *J. Chem. Phys.*, 1952, 20, p. 722.
- [7] Voir par exemple Rivail J.-L., *Éléments de Chimie Quantique à l'Usage des Chimistes*, 2<sup>e</sup> éd., EDP Sciences/CNRS Éditions, 1999, p. 302.
- [8] Zuo J.M., Kim M., O'Keeffe M., Spence J.C.H., *Nature*, 1999, 401, p. 49.
- [9] Scerri E.R., *J. Chem. Ed.*, 2000, 77, p. 1492.
- [10] Haessler S., Caillat J., Boutu W., Giovanetti-Teixeira C., Ruchon T., Auguste T., Diveki Z., Breger P., Maquet A., Carré B., Taïeb R., Salières P., *Nature Physics*, 2010, 6, p. 200.
- [11] Mosini V., A brief history of the theory of resonance and of its interpretation, *Stud. Hist. Phil. Mod. Phys.*, 2000, 31(4), p. 569.
- [12] Park B.S., Chemical translators: Pauling, Wheland and their strategies for teaching the theory of resonance, *The British Journal for the History of Science*, 1999, 32, p. 21.
- [13] Brush S.G., *Stud. Hist. Phil. Sci.*, 1999, 30(1), p. 21 et 30(2), p. 263.
- [14] Anh N.T., *Orbitales frontières*, 2<sup>e</sup> éd., EDP Sciences/CNRS Éditions, 2007 ; Jean Y., Volatron F., *Structure Électronique des Molécules*, Dunod, 2003 ; Chaquin P., *Manuel de Chimie théorique*, Ellipses, 2000.



## Patrick Chaquin

est professeur émérite à l'Université Pierre et Marie Curie, Laboratoire de Chimie Théorique\*.

\* UPMC Université Paris 06, UMR 7616 CNRS/Sorbonne Universités, Laboratoire de Chimie Théorique, Case courrier 137, 4 place Jussieu, F-75252 Paris Cedex 05.  
Courriel : chaquin@lct.jussieu.fr



FONDATION DE LA MAISON DE LA CHIMIE

## Chimie et nature

25 janvier 2012

Maison de la Chimie – 28 bis rue Saint-Dominique (Paris)



Des experts scientifiques et industriels des sciences de l'atmosphère, de la terre, de l'eau et des substances naturelles débattront avec des chimistes sur l'apport de la chimie pour une meilleure compréhension de la nature, afin de la protéger, économiser ses ressources, et pour s'en inspirer au service de l'homme.

## Programme

Introduction – Bernard Bigot

La chimie, un outil pour comprendre la nature – M. Rohmer

Table ronde : La chimie pour comprendre la nature, la nature pour inspirer la chimie

- La chimie atmosphérique : contexte, récents développements et applications – E. Villenave

- Biogéochimie et écologie des sols – J.-F. Soussana

- L'eau, sa purification et les micropolluants – M. Coquery et S. Martin

- La nature pour inspirer le chimiste : substances naturelles, phytochimie et chimie médicinale – F. Guéritte

- Matériaux inorganiques et hybrides bio-inspirés – C. Sanchez

## Session 1 :

La chimie pour protéger les ressources naturelles

- Phytoremédiation des sols – J.-L. Morel

- De la chimie des écosystèmes et des cocktails... – E. Blin

- Le dioxyde de carbone, une matière première pour une révolution industrielle : le stockage d'énergie et les synthèses chimiques – J. Amouroux

## Session 2 :

La chimie pour produire de nouvelles ressources naturelles

- Recyclage des métaux : mimer les processus naturels – B. Goffe

- Valorisation biologique des agro-ressources – P. Monsan

- Chimie du végétal, fer de lance de la chimie durable – C. Rupp-Dahle



À la frontière de la chimie et de la biologie : biocatalyse et catalyse bio-inspirée – M. Fontecave

Conclusion – D. Dron

Inscription gratuite avant le 14 janvier 2012 : [http://actions.maisondelachimie.com/prochains\\_colloques.html](http://actions.maisondelachimie.com/prochains_colloques.html)



# Ergotisme, mal des ardents ou feu de Saint-Antoine du Moyen Âge aux temps modernes

## Le « triangle de Saint-Antoine » et le démarrage d'une importante industrie pharmaceutique au coude du Rhin

Jacques Streith

### Résumé

L'ergot de seigle (*Claviceps purpurea*) est un champignon toxique qui a fait de terribles ravages pendant le Moyen Âge et encore au cours des temps modernes, provoquant la gangrène des membres, des hallucinations, des accès de folie et souvent la mort. Plusieurs artistes, tels que Mathias Grünewald ou Jérôme Bosch, ont fixé sur toile ces drames humains. Les moines hospitaliers de Saint-Antoine ont eu pour mission de soigner dans leurs hospices religieux les malades atteints d'ergotisme dont les causes demeuraient néanmoins incompréhensibles pendant bien des siècles. C'est au cours du XIX<sup>e</sup> siècle, mais surtout pendant la première moitié du XX<sup>e</sup>, que des savants réussirent à isoler et à purifier la dizaine d'alcaloïdes, tous toxiques, contenus dans l'ergot de seigle et à en étudier les propriétés physiologiques. Pour l'essentiel, nous devons au savant suisse Arthur Stoll et à son équipe de chercheurs d'avoir entrepris ce travail de très longue haleine au sein de la société Sandoz qui, à cette fin, avait créé en 1917 une petite section de recherche pharmaceutique à Bâle. Au fil des décennies, cette section devint le département pharmaceutique de Sandoz qui supplanta graduellement les autres divisions opérationnelles. Après fusion de Sandoz avec la firme bâloise Ciba-Geigy, la mise en commun de leurs départements pharmaceutiques respectifs a conduit à l'émergence de la société pharmaceutique Novartis.

### Mots-clés

**Ergot de seigle, ergotisme, acide lysergique et dérivés, industrie pharmaceutique, histoire.**

### Abstract

**Ergot and ergotism during the Middle Ages and in modern times. The « Antonius Triangle » and the launching of a major pharmaceutical company on the Rhine knee**

Ergot is a disease of cereal plants like rye which is caused by the fungus *Claviceps purpurea*. This fungus produces toxic alkaloids that, if ingested, cause ergotism in humans, *i.e.* symptoms such as hallucinations, severe gastrointestinal upset, a burning sensation in the limbs and extremities (St. Anthony's fire) and a form of gangrene. During the Middle Ages and even during modern times, well known painters like Mathias Grünewald or Hieronymus Bosch captured on canvas the great pain which the ergot-afflicted patients had to endure. In 1917, the directors of the dye-manufacturing company Sandoz decided to diversify their portfolio by asking Swiss professor Arthur Stoll to initiate and direct a new research section in Basel dealing with pharmaceutical products. Stoll decided at once to study the pharmacological properties of ergot alkaloids which he was able to isolate in a pure and crystalline form. Along with his coworkers, he expanded the field of application of ergot derivatives, originally limited to obstetrics and gynecology, to internal medicine, neurology, psychiatry, and still other branches of medicine. Thanks to Arthur Stoll and his research team and after three decades of great efforts, the pharmaceutical section of Sandoz became the most prosperous department of that company. At the end of the 20<sup>th</sup> century, the pharmaceutical departments of Sandoz and Ciba-Geigy merged to become Novartis, a new drug company which belongs to the world leaders in the field of pharmaceutical products.

### Keywords

**Ergot, ergotism, lysergic acid derivatives, pharmaceutical industry, history.**

L'ONU ayant décrété 2011 Année internationale de la chimie, il nous a paru intéressant d'analyser la vie et l'œuvre du professeur Arthur Stoll (1887-1971), à Bâle, dans le but de souligner ses importantes contributions qui ont fortement marqué le développement de la chimie des produits naturels et de leurs dérivés pharmaceutiques dans l'espace du Rhin supérieur.

Plusieurs chimistes remarquables de la région du Rhin supérieur ont fortement marqué de leur empreinte l'essor des sciences et des industries chimiques et pharmaceutiques au

coude du Rhin. La firme bâloise Sandoz avait été créée en 1886 dans le but de fabriquer des matières colorantes pour l'industrie textile. Désirant induire une diversification, la direction de cette société décidait plus de trente ans plus tard, en 1917, d'élargir ses activités en créant l'amorce d'un département pharmaceutique qu'elle confiait au chimiste organicien Arthur Stoll, un expert en produits naturels. En tout premier lieu, ce dernier eut l'ambition d'étudier les constituants de l'ergot de seigle avec pour objectif d'enrichir la pharmacopée en principes actifs nouveaux issus de ce

champignon toxique, principes qui soient à la fois originaux et efficaces. Cette entreprise de longue haleine, poursuivie par Stoll et son équipe avec opiniâtreté, se révélera payante ; mais c'est seulement vers 1928 que la Section Pharma de Sandoz commencera à rapporter quelques bénéfices.

En se plaçant sur le très long terme, on estime que trois générations de chercheurs auront été nécessaires pour faire de l'activité industrielle de la Section Pharma de Sandoz – deuxième par la chronologie – la branche maîtresse de l'entreprise et l'un des fleurons de l'industrie pharmaceutique mondiale. La création, en 1917, d'une petite unité de recherche pharmaceutique autonome chez Sandoz doit être considérée comme l'événement majeur des quelque 110 années d'histoire de cette firme (jusqu'en 1996, année de sa fusion avec Ciba-Geigy). La création de cette nouvelle branche d'activité – il y a près d'un siècle – devait éclipser toutes les autres diversifications au sein de Sandoz, du moins à très longue échéance. Qui plus est, nul ne contestera que l'ascension prodigieuse de son Département Pharma ait été principalement l'œuvre du pionnier Arthur Stoll et de son équipe de chercheurs.

Notons enfin que vers la fin du siècle dernier, les patrons de Sandoz et de Ciba-Geigy – une autre grande entreprise chimique bâloise, active à la fois dans le domaine de la chimie de spécialités et dans celui des produits pharmaceutiques et des produits phytosanitaires – ont décidé de faire un pas de plus et de procéder à la fusion de l'ensemble de leurs divisions. Par la suite, les divisions « industrielles » étaient scindées en deux parties et devenaient deux entreprises indépendantes sous le nom Ciba Specialty Chemicals et Clariant. La réorganisation de l'ensemble des activités relatives aux sciences de la vie de ce tout nouveau conglomérat conduisit *in fine* – mais seulement après externalisation des importantes activités agrochimiques regroupées en 2000 au sein de la nouvelle firme Syngenta – à l'émergence de Novartis, une entreprise à dominante pharmaceutique. Avec Aventis et Hoffmann-La Roche, qui sont également implantées en Europe continentale, Novartis fait partie en 2011 des dix plus grandes entreprises pharmaceutiques du monde.

## L'ergotisme

L'ergotisme est le résultat d'un empoisonnement, habituellement suite à l'ingestion de substances naturelles toxiques contenues dans l'ergot de seigle (*Claviceps purpurea*), un champignon qui infecte le seigle ainsi que d'autres céréales (figure 1). En 1596, la Faculté de médecine de Marburg désignait officiellement l'ergot de seigle comme unique cause de la maladie. Contractée par intoxications alimentaires (seigle ergoté), cette maladie n'est pas contagieuse, mais outre la gangrène qui attaque leurs membres, les malades pouvaient avoir des manifestations hallucinogènes et être considérés de leur temps comme « possédés du démon » (voir encadré). L'ergot, ainsi nommé d'après l'éperon qu'il forme sur la plante, a été identifié et désigné ainsi par le Français Denis Dodart, qui avait signalé le rapport entre l'ergot de seigle et l'empoisonnement du pain par une lettre adressée à l'Académie royale des sciences en 1676 [1].

De tous les fléaux qui ont décimé les habitants au Moyen Âge, l'ergotisme était l'un des plus meurtriers. En raison des sensations de brûlures ressenties par les malades dans leurs membres, cet empoisonnement gangréneux était aussi connu sous le nom de « feu sacré » (*ignis sacer*), de « mal des



Figure 1 - a) Épi de seigle porteur d'un ergot du champignon *Claviceps purpurea* ; b) Graines de seigle saines après battage et mélange de graines de seigle et d'ergots de seigle après battage d'un seigle ergoté. a) Photo D. Jacquin, Wikimedia commons ; b) Photos R. Altenkamp, Wikimedia commons.

ardents » ou encore de « feu de Saint-Antoine ». L'intoxication par l'ergot de seigle est l'une des explications médicales et psychologiques de la sorcellerie ou de la possession démoniaque telles qu'elles sévissaient au Moyen Âge et encore au cours des temps modernes.

C'est ainsi que pendant l'été 1951, une série d'intoxications alimentaires ont frappé la France, dont la plus sérieuse à partir du 17 août à Pont-Saint-Esprit, où elles ont fait sept morts, cinquante « internés » dans les hôpitaux psychiatriques et 250 personnes affligées de symptômes plus ou moins graves ou durables. Le pain acheté dans une boulangerie locale provoquait des nausées, des douleurs gastriques, des brûlures d'estomac, des vomissements, des maux de tête, voire des accès de folie avec des convulsions, des hallucinations « démoniaques » et, plus grave encore, des tentatives de suicide. Soixante ans après les événements de Pont-Saint-Esprit, on ne sait toujours pas à quoi les attribuer. Cliniquement, les symptômes étaient ceux d'une forme mixte d'ergotisme ou « mal des ardents ». D'où l'hypothèse du « feu de Saint-Antoine » comme cause première de ce fléau : en 1951, le corps médical avait estimé que le « pain maudit » aurait pu être contaminé par de l'ergot de seigle (*Claviceps purpurea*). Mais ce diagnostic n'a jamais été prouvé de façon indubitable [2].

Lorsqu'il est écrasé par les meules, l'ergot apparaît comme une poudre rouge, bien visible sur la plante en herbe,

### L'ergotisme

**Symptômes** : les symptômes peuvent être divisés en deux groupes : les signes convulsifs et les signes gangréneux.

**Forme convulsive** : les symptômes convulsifs comprennent des crises de convulsions et des spasmes douloureux, des diarrhées, des maux de tête, des nausées et des vomissements. En plus des convulsions, il peut exister des hallucinations qui ressemblent à celles déclenchées par le LSD (diéthylamide de l'acide lysergique).

**Forme gan gréneuse** : la gangrène sèche est le résultat d'une vasoconstriction induite par les substances toxiques contenues dans l'ergot de seigle. Elle affecte les structures distales les plus vascularisées, telles que les doigts et les orteils. Les symptômes comprennent une desquamation, un affaiblissement des pouls périphériques, une perte de sensibilité des extrémités et, finalement, la nécrose et la chute des membres touchés.

mais cette poudre passe facilement inaperçue dans la farine de seigle qui est naturellement de teinte foncée. Dans les pays peu développés, l'ergotisme survient encore : une épidémie a été rapportée en Éthiopie en 2001 suite à l'ingestion d'orge contaminée. Et de fait, chaque fois qu'on trouve la combinaison d'un temps humide, de températures fraîches, d'un retard dans les moissons et une consommation de seigle, la survenue d'un foyer est toujours possible.

Si nous nous tournons à présent vers le domaine de la pharmacopée des siècles passés, nous notons qu'une première mention de l'ergot de seigle a été faite en 1582 à l'Université de Marburg – par le médecin allemand Adam Lonitzer (1528-1586) dans son recueil de plantes médicinales – comme remède utilisé depuis des lustres par les sages-femmes pour accélérer la délivrance.

### Les moines hospitaliers de Saint-Antoine et l'ergotisme dans l'art médiéval au sein de l'espace du Rhin supérieur

À la fin du XI<sup>e</sup> siècle, le gentilhomme dauphinois Gaston de Valloire aurait obtenu – au cours d'un pèlerinage auprès des reliques de Saint-Antoine – la guérison de son fils atteint du mal des ardens. Le Saint-Antoine en question n'est pas Saint-Antoine de Padoue (1195-1231), mais l'ermite Antoine-le-Grand – dit encore Antoine d'Égypte – qui serait né vers 251 au Fayoum et mort vers 356. Il fut le premier grand moine du désert, exposé aux « assauts des démons » et aux hallucinations induites par l'ascèse, hallucinations qui seraient très proches de celles provoquées par l'ingestion de seigle ergoté... La légende veut que les reliques de ce Saint-Antoine aient été ramenées de Terre Sainte par un seigneur du Dauphiné au XI<sup>e</sup> siècle.

Gaston de Valloire crée vers 1070 à Saint-Antoine-en-Viennois, petit village du Dauphiné situé entre Valence et Grenoble, une communauté séculière des Frères de l'Aumône dont la mission était d'aider les pèlerins venant prier les reliques du saint. La marque définitive des membres de la communauté était un T, qu'ils portaient sur leur habit, signe de l'hospitalité qu'ils exerçaient. Ce T est figuratif de la béquille sur laquelle les malades atteints du mal des ardens s'appuyaient. Ce mal faisant d'énormes ravages au Moyen Âge, la communauté développa son activité en créant des hospices à Gap, Chambéry, Besançon, puis en Flandre, Espagne, Italie et Allemagne. En 1247, le pape Innocent IV décida d'ériger la communauté en ordre religieux, et à la fin du XIII<sup>e</sup> siècle, le pape Boniface VIII confère à ces « Antonins » le titre de « Chanoines réguliers de l'Abbaye de Saint-Antoine-en-Viennois ». À son apogée, au XV<sup>e</sup> siècle, l'ordre compte en Europe plus de 300 abbayes ou commanderies – dont celle d'Issenheim en Alsace – avec près de 10 000 moines [2].

Le monastère-hospice des Antonins d'Issenheim était situé non loin de Mulhouse et à proximité de la ville de Guebwiller, sur une voie importante menant des pays germaniques, par Bâle, vers les lieux de pèlerinage traditionnels du Moyen Âge : Rome et Saint-Jacques de Compostelle. Nombreux étaient les pèlerins et voyageurs qui y passaient.

C'est à la demande de son père-abbé Guido Guersi que fut réalisé par Mathias Grünewald (ca. 1475-1528) un grand retable au profit du monastère-hospice des Antonins d'Issenheim. Sur l'un des panneaux consacré à la « tentation de Saint-Antoine », on trouve la représentation d'un malade



Figure 2 - Extrait de la tentation de Saint-Antoine du retable d'Issenheim de Mathias Grünewald ; à droite : détail, homme atteint d'ergotisme. Musée Unterlinden, Colmar (d'après [3]).

atteint du « feu de Saint-Antoine » (figure 2). Selon les historiens de l'art, le polyptique d'Issenheim – ensemble de trois retables déployés en fonction du calendrier liturgique – est considéré comme l'une des œuvres majeures de l'art occidental. Depuis la Révolution, ce retable est exposé au Musée Unterlinden de Colmar [3]. D'autres peintres du Moyen Âge, tels le Hollandais Jérôme Bosch (ca. 1450-1516), le Flamand Pieter Bruegel (1564-1637) ou le Lorrain Jacques Callot (1592-1635), ont également représenté les ravages du feu de Saint-Antoine (figure 3).

Les malades atteints du mal des ardens étaient amenés devant le retable au début de leur prise en charge. On espérait que Saint-Antoine pourrait intercéder pour obtenir un miracle en leur faveur, ou au moins qu'ils trouveraient réconfort et consolation par la contemplation des scènes qui y étaient représentées. Au cours du Moyen Âge, on estimait en effet que les images de méditation faisaient office de « quasi-médecine ». Ces pèlerinages étaient souvent couronnés de succès, le pèlerin s'éloignant de la source de pain fabriqué à partir du seigle ergoté ; le temps que les stocks soient écoulés... on attribuait la guérison à Saint-Antoine, le saint patron des malades atteints d'ergotisme. Par ailleurs, les moines soignaient aussi leurs malades au moyen de simples.

On aura compris que le but principal de l'ordre hospitalier des Antonins était de prendre en charge les nombreux malades atteints d'ergotisme pour leur apporter la guérison par la protection du « Grand Saint-Antoine » et l'administration de décoctions de plantes médicinales. Notons qu'à partir du XVIII<sup>e</sup> siècle, les épidémies du mal des ardens régressaient et l'ordre des Antonins déclinait. Par décision de la papauté en 1777, cet ordre était alors réuni à celui de Malte.

### Le triangle de Saint-Antoine

Nous proposons d'appeler « triangle de Saint-Antoine » l'aire géographique du Rhin supérieur qui est définie pour ses trois sommets par :

- le village d'Issenheim, où le retable du même nom a été peint ;
- la ville de Colmar, où le retable est exposé au Musée Unterlinden ;
- la ville de Bâle, où l'étude systématique des constituants de l'ergot de seigle est à l'origine de la création du département pharmaceutique de la firme Sandoz et – sur le long terme et



Figure 3 - Jérôme Bosch, de gauche à droite : homme au chapeau atteint d'ergotisme et exhibant son pied, extrait du triptyque *La tentation de St-Antoine* (Museo Nacional de Arte Antiga, Lisbonne) ; clochard soutenant un invalide atteint d'ergotisme gangréneux et exhibant sa jambe en bandoulière (Bibliothèque royale, Bruxelles) ; Saint-Bavo et le clochard victime d'ergotisme gangréneux et exhibant son pied, extrait du triptyque du *Jugement dernier* (Akademie der bildenden Künste, Vienne).

après fusion en 1996 de Sandoz et Ciba-Geigy – de la société pharmaceutique Novartis.

### Arthur Stoll (1887-1971), pionnier du département pharmaceutique de Sandoz à Bâle



Arthur Stoll en 1942 (Novartis Archives, Bâle).

#### Une volonté de diversification

En 1917, la Direction de Sandoz décidait d'engager le professeur Arthur Stoll dans le but de lancer une diversification manufacturière que l'on peut considérer – du moins *a posteriori* – comme un aiguillage stratégique. En effet, une entreprise qui ne travaille que sur un marché (selon le principe d'une « monoculture », dans le cas présent la synthèse de colorants) est confrontée tôt ou tard aux

problèmes que pose le cycle de vie de ses produits : « *Un marché en pleine croissance, très porteur, est soumis petit à petit à un phénomène de saturation qui aboutit à une stagnation, puis à une régression. De plus, un marché saturé est inévitablement générateur de surcapacité, d'érosion de la marge et d'élimination des concurrents les plus faibles. Par voie de conséquence, un marché qui vient à maturité constitue un écueil dangereux pour des entreprises « monovalentes », et rares sont celles qui le passent sans dommage grave* » [4].

Une première diversification avait déjà été tentée en 1895 par les responsables de Sandoz en direction de la fabrication de produits pharmaceutiques, mais avec l'enthousiasme un peu mitigé des seuls chimistes « coloristes » de la firme qui étaient peu au fait de la chimie médicinale. À la différence de Hoffmann-La Roche, créé en 1896, qui avait choisi le chemin le plus risqué et quasiment vierge de la production de certains produits bioactifs naturels, Sandoz avait pris le chemin apparemment sans embûches de la copie de deux produits déjà confirmés – qui plus est non protégés par des brevets – : l'antipyrine, un fébrifuge, et la codéine, un analgésique et antitussif, en adhérant à la « convention de l'antipyrine » et à la « convention de la codéine ». Ces opérations de copiage ne furent pas très fructueuses... et on peut estimer que vingt précieuses années ont été gaspillées. Dans le même temps, Hoffmann-La Roche avait acquis une importance mondiale grâce à son approche scientifique à haut risque : déjà avant la Première Guerre mondiale, son chiffre d'affaires en produits pharmaceutiques était le triple de celui que faisait Sandoz avec ses colorants !

Pour mener à bien la seconde tentative de diversification chez Sandoz, Arthur Stoll se révéla être la personne idoine et un savant de tout premier plan pour le développement de l'industrie pharmaceutique au coude du Rhin. Il était sorti diplômé ingénieur chimiste de l'ETH de Zurich en 1910. Le professeur allemand Richard Willstätter (1872-1942) – qui enseigna à l'ETH de 1905 à 1912 – lui avait offert un poste d'assistant dans son laboratoire privé avant même la fin de ses études. C'est auprès de ce futur prix Nobel qu'Arthur Stoll obtint son doctorat en 1911 en effectuant d'importants travaux sur la chlorophylle. Puis il suivit son maître au Kaiser-Wilhelm-Institut de Berlin (1912-1916) et à l'Université de

Munich en 1916. Il obtint dans cette ville le titre de « professeur du Royaume de Bavière » et revint en Suisse en 1917 suite à une offre de Sandoz. En effet, vers la fin de la Première Guerre mondiale, les membres de la Direction et du Conseil d'administration de Sandoz reconnurent la nécessité d'un nouvel essai de diversification vers les produits pharmaceutiques pour permettre à leur firme d'affronter la concurrence qui ne manquerait pas de se durcir après la guerre, en particulier dans le domaine des colorants. On eut la chance de pouvoir compter sur le Pr Arthur Stoll, alors âgé de 30 ans, à qui on confia cette charge à partir du 1<sup>er</sup> octobre 1917, date de son engagement chez Sandoz [5].

### Une décennie difficile

Les premières années chez Sandoz furent extrêmement difficiles pour cet universitaire. Il lui fallut en effet pratiquement commencer à zéro, tandis qu'apparaissait à l'horizon la grave crise économique du début des années 1920. On peut d'ailleurs lire dans un rapport adressé en 1922 par la Direction au Conseil d'administration : « *En ce qui concerne les produits pharmaceutiques, il n'y a pas en core grand-chose de positif à signaler.* » De fait, plus de dix ans s'écouleront avant que le secteur dirigé par Stoll réussisse à quitter les chiffres rouges. Dans cet intervalle, le Dr H. Leumann, directeur des colorants, passait auprès des employés de l'entreprise pour être le « directeur des recettes », alors que le professeur Stoll n'était que le « directeur des dépenses » (sic). Pendant cette longue décennie de vaches maigres, Stoll eut à défendre ses choix et ses points de vue. Dans un exposé devant la Direction en 1919, il disait à peu près ceci : « *Nous visons à obtenir des substances particulièrement précieuses au moyen d'un travail de haute qualité : il s'agit de produits élaborés, comparables à ceux issus de ateliers de mécanique de précision de notre pays... Par comparaison avec d'autres produits chimiques, les quantités produites sont minimes ; néanmoins, ce que l'on paye en eux, ce n'est pas leur poids mais leur efficacité.* » En parlant ainsi, il essayait de convaincre la Direction qui, à cette époque, était composée uniquement de chimistes et de commerciaux du secteur des colorants...

Nous savons aujourd'hui que le mauvais ratio des résultats financiers des premières années s'inversera radicalement... mais bien plus tard. Si la Direction avait pu appréhender à ce moment-là quelles sommes il fallait investir dans la recherche pharmaceutique, également dans un laboratoire de pharmacologie, dans la production et, « last but not least », dans une organisation de promotion et de distribution, et si par ailleurs elle avait pu évaluer que les bénéfices se feraient attendre pendant dix ans, elle en serait peut-être restée au domaine des seuls colorants... En effet, c'est probablement en 1928 seulement que la Section Pharma a commencé à rapporter quelques bénéfices : pour un chiffre d'affaires de 3,8 millions de francs, le bénéfice brut avant amortissement se situait aux alentours de 600 000 francs.

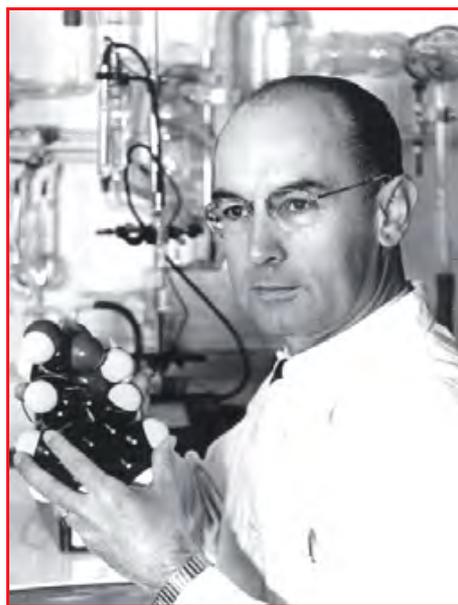
Avant même d'entreprendre ses travaux pharmacologiques, Arthur Stoll disposait d'informations utiles sur l'ergot de seigle, qu'il glanait dans des ouvrages anciens et les périodiques médicaux. Au milieu du XIX<sup>e</sup> siècle, l'usage ancestral de l'ergot de seigle avait attiré l'attention des savants et les recherches visant à isoler les principes actifs commençaient. En 1907, les Britanniques G. Berger et F.H. Carr isolèrent une préparation active d'alcaloïdes qu'ils nommèrent ergotoxine, et c'est le pharmacologue H.H. Dale qui démontra

les caractéristiques utéro-constrictives et inhibitrices sur l'adrénaline de cette préparation. L'année suivante, le médecin américain John Stearn consacra un article à l'ergot de seigle, soulignant ses applications en médecine traditionnelle [6]. Les erreurs involontaires de dosage étant encore fréquentes au début du XX<sup>e</sup> siècle, son usage était jugé trop dangereux pour le bébé. L'usage des extraits, dont la composition n'était pas bien connue – il s'agissait toujours de mélanges d'alcaloïdes en quantités variables – était limité à la réduction des hémorragies postnatales.

La chose la plus précieuse que Stoll apportait de son ancienne collaboration avec Richard Willstätter, était une technique nouvelle et perfectionnée d'isolation de substances naturelles à l'état pur, technique qu'il qualifiait d'« extraction douce ». Une fois en poste à Bâle, il se tourna de suite vers les substances thérapeutiques naturelles, en particulier celles contenues dans l'ergot de seigle. Stoll et les chercheurs de son équipe s'intéressaient également aux principes actifs contenus dans la belladone, la scille et la digitale. Les grandes vertus curatives de ces plantes étaient, en partie du moins, connues depuis l'Antiquité. Il restait donc aux chimistes à mettre au point la séparation et la purification de leurs principes actifs, ce que Stoll maîtrisait bien. Cette approche très pragmatique allait aboutir, sur le long terme, à un succès scientifique et commercial incontestable : Sandoz lancera sur le marché une impressionnante série de préparations très efficaces et très pures, sous des formes galéniques permettant de les conserver longtemps [7].

### Premières percées

C'est en 1918 qu'Arthur Stoll réussit à isoler un alcaloïde pur sous forme cristalline, l'ergotamine (figure 4), ce qui ouvrit la voie à un usage thérapeutique raisonné car appuyé sur des dosages précis [8-9]. En 1921, cette substance fit son apparition sur le marché sous le nom de Gynergène® ; il s'agissait alors du médicament le plus efficace pour maîtriser les hémorragies de la délivrance. En raison de son efficacité éprouvée et durable, le Gynergène® fut utilisé pendant trois décennies. Dans la foulée, Arthur Stoll et son collaborateur



Albert Hofmann (1906-2008) et le modèle moléculaire du LSD (1943, Novartis Archives, Bâle).

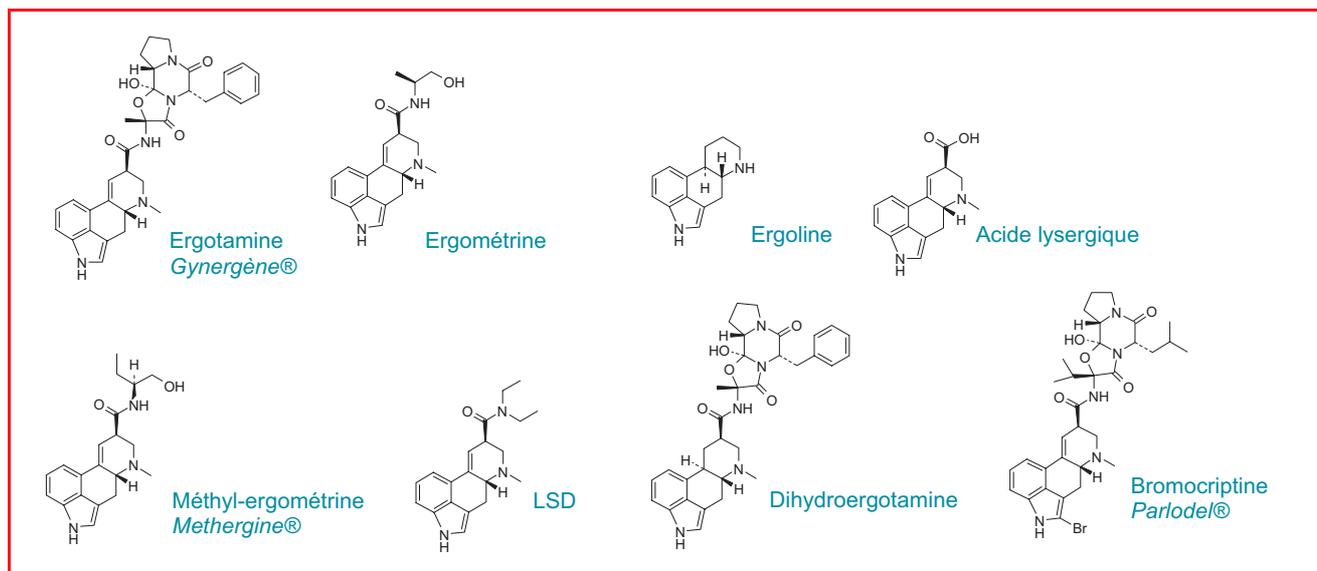


Figure 4.

E. Burckhardt isolèrent un second principe antihémorragique de l'ergot de seigle, l'ergométrine (appelée aussi ergobasine ou ergonovine). Albert Hofmann, un autre de ses collaborateurs, a été le premier à réaliser l'hémisynthèse de cette ergométrine et à en améliorer les propriétés utéro-constrictives en élaborant un dérivé, la méthylergométrine, qui sera commercialisée sous le nom de Methergine®. À partir de 1946, cette dernière viendra remplacer le Gynergène® dans la pharmacopée moderne (figure 4).

En appliquant la même méthode d'hémisynthèse à la recherche de nouveaux médicaments – méthode que les chimistes appellent aussi « dérivatisation » –, Albert Hofmann synthétisa en 1938 le LSD (de l'allemand « **Lysergsäure-diethylamid** ») : acide lysergique +  $\text{POCl}_3$ /pyridine, puis  $\text{Et}_2\text{NH}$ . Le brevet a été déposé au nom d'Arthur Stoll et Albert Hofmann en 1943 en Suisse et en 1948 aux États-Unis. Sandoz développa ensuite l'utilisation du LSD en thérapie psychiatrique sous le nom de Delysid. La société expérimenta ce produit psychotique sur un grand nombre de cas allant de l'alcoolisme à la criminalité. Elle alla même jusqu'à suggérer aux psychiatres de prendre cet hallucinogène pour mieux comprendre les phénomènes liés à la schizophrénie, conseil d'ailleurs souvent suivi par les spécialistes. Au début des années 1950, la recherche sur le LSD s'intensifia et Sandoz obtint des contrats avec l'armée américaine qui voulait transformer le LSD en une arme incapacitante ! Toutefois, dix ans plus tard, la firme ralentit son développement selon cet objectif de recherche et retira le produit du marché au milieu des années 1960 [10-11].

### L'éclatant succès de Sandoz-Pharma

Au début des années 30, les tâches de plus en plus complexes qui absorbèrent Stoll à la direction du secteur pharmaceutique le contraignirent à abandonner progressivement les travaux de laboratoire. L'œuvre entamée fut néanmoins poursuivie par une pléiade de collaborateurs de grande classe qu'il avait su réunir au fil des ans. C'est à cette époque que naquirent, dans les grands domaines de recherche Sandoz – alcaloïdes de l'ergot de seigle, glucosides tonocardiaques, calcithérapie –, les médicaments qui valurent à l'entreprise de

prendre place parmi les premières firmes pharmaceutiques et qui, aujourd'hui encore, après plus de 65 ans, ont conservé leur réputation.

La réussite économique des principes actifs issus des alcaloïdes de l'ergot de seigle se manifesta donc bien plus tard que le succès scientifique. Ce qu'avait mis au point Stoll le chercheur, il fallait encore que Stoll le chef d'entreprise en fasse un succès commercial ! « *Il déploya pour cela le même esprit pragmatique : avec une grande opiniâtreté, il mit sur pied les systèmes de propagande et de distribution, sans lésiner sur leurs coûts... qui étaient étrangement disproportionnés par rapport au chiffre d'affaires du début* » [4].

La découverte de l'ergotamine par Stoll fut le début d'une activité opiniâtre consacrée durant des décennies aux alcaloïdes de l'ergot de seigle. Cette activité a marqué d'une empreinte indélébile l'évolution qui a conduit du Département des spécialités pharmaceutiques à la Division Pharmaceutique qui était devenue la plus importante des divisions du groupe Sandoz, avant même la fusion en 1996 de ce dernier avec le groupe Ciba-Geigy.

Vers la fin des années 30, les chercheurs de Sandoz réussirent non seulement à réaliser la synthèse partielle des alcaloïdes naturels de l'ergot de seigle utilisés en médecine, mais aussi à les modifier chimiquement. Ce dernier pas franchi, il devenait possible d'agir sur le spectre d'activité des substances en question. Cette possibilité aboutit à la mise au point de médicaments présentant des effets pharmacologiques et des indications variées... C'est ainsi que le Parlodel® (figure 4), un alcaloïde de l'ergot de seigle modifié par synthèse partielle (précurseur +  $\text{Me}_2\text{BrS}^+\cdot\text{Br}^-$ , DMSO), inhibe la sécrétion de prolactine par l'hypophyse. Il est utilisé pour bloquer la sécrétion de lait après l'accouchement, pour corriger certaines formes de stérilité et dans le traitement de l'acromégalie, une affection endocrinienne grave, et de certains cas de maladie de Parkinson.

Bien que remplacés pour partie au cours du temps par des principes actifs plus sélectifs, nous constatons que plus de 70 ans après leur lancement, quelques dérivés de l'ergot de seigle sont des principes actifs encore utilisés de nos jours en médecine, en particulier dans le traitement des crises de migraine et également contre la sclérose des artères.

## L'héritage d'Arthur Stoll

Les mérites du Pr Stoll étaient considérables pour la firme Sandoz. Ce pionnier a su insuffler à l'industrie pharmaceutique débutante une recherche universitaire à la fois exigeante et de haut niveau. Par ailleurs, ses réussites en tant que chef d'entreprise et de responsable d'un groupe industriel en voie de formation doivent également être soulignées. Nommé directeur dès 1923, il présida la Direction de 1949 à 1956. En 1964, à l'âge de 77 ans, il assumait même, pour peu de temps il est vrai, les fonctions de président. Stoll a toujours été un cas particulier. Avant son arrivée chez Sandoz en 1917, tous les chimistes de la maison avaient été des chimistes d'industrie, sans ambitions scientifiques. À l'opposé, Stoll avait été un proche collaborateur du prix Nobel R. Willstätter ; il était co-auteur de plusieurs ouvrages scientifiques importants et possédait le titre de professeur d'université, ce qui lui conférait une autorité indiscutable. Et pourtant, aussi grandes qu'aient été ses réalisations scientifiques, elles devaient être surpassées encore par ses performances de bâtisseur : sans elles, Sandoz-Pharma n'aurait jamais vu le jour.

Reste à savoir à qui revient l'initiative d'avoir décidé d'engager Arthur Stoll, ce visionnaire opiniâtre et passionné. Tout porte à croire que c'est au Dr Melchior Böniger, alors directeur, que revient ce mérite. Böniger a toujours couvert Stoll devant le Conseil d'administration et faisait barrage aussi bien aux critiques suscitées par le coût élevé de la section pharmaceutique qu'aux pressions visant à la liquider. Il est remarquable de pouvoir constater que c'est un chimiste étroitement spécialisé dans les colorants qui aura donné le coup de barre décisif dans cette deuxième offensive de Sandoz à la conquête du marché pharmaceutique.

### Le collectionneur d'art

Arthur Stoll est également reconnu pour sa collection d'art qui comptait plusieurs centaines de pièces dont des tableaux et des sculptures majeures de Ferdinand Hodler (dont il possédait une centaine de tableaux), Albert Anker, Auguste Rodin, Niklaus Stoecklin, François Bocion, Boecklin ou encore Augusto Giacometti, Van Gogh, Paul Signac, Camille Pissarro, Alfred Sisley, Claude Monet ou Paul Cézanne. L'inventaire de la collection, daté de 1970, comportait 700 pièces et plus de 600 estampes. Entre 1947 et 1954, Stoll siégea à la très officielle Commission fédérale des beaux-arts. Au milieu des années 50, l'Institut suisse pour l'étude de l'art (ISEA) édita le catalogue de sa collection auquel les milieux artistiques et les médias réservaient un

large accueil. Constatons pour conclure que la notoriété de collectionneur d'Arthur Stoll ne le cédait en rien, ni à celle du chercheur, ni à celle de l'industriel.

Ainsi donc, le « triangle de Saint-Antoine » se referme en permettant à la collection d'art d'Arthur Stoll de faire un clin d'œil au retable de Grünewald... grâce à l'ergot de seigle et à ses alcaloïdes.

*L'auteur remercie les personnes dont les noms suivent qui ont bien voulu évaluer, corriger et valider le texte du manuscrit ou fournir les reproductions d'œuvres d'art et les photographies : Frank Petersen (Executive Director, Natural Products Unit, Novartis Pharma), Romeo Paioni (Head of Scientific and External Affairs, Pharma Development, Novartis Pharma), Carole Billod (Novartis Archives, Novartis International), Günter Engel (retraité, Novartis Pharma), Klaus Roth et Sabine Streller (Abteilung Didaktik der Chemie, Freie Universität Berlin).*

### Références

- [1] Ergot de seigle, *Wikipedia*.
- [2] Ergotisme, *Wikipedia*.
- [3] Streller S., Roth K., Ein chemischer Blick auf den Issenheimer Altar. Der gehörnte Roggen, *Chem. unserer Zeit*, **2009**, 43, p. 272.
- [4] Studer T., L'histoire de Sandoz à travers ses diversifications, *Bulletin Sandoz « 100 ans à la vie, à l'avenir »*, **1986**.
- [5] Seiler K., Les Présidents de Sandoz, *Bulletin Sandoz « 100 ans à la vie, à l'avenir »*, **1986**.
- [6] Stearn J., Account of the pulvis parturiens, a remedy for quickening childbirth, *Medicine Repository of New York*, **1908**, 11, p. 308.
- [7] Riedl-Ehrenberg R., Du département des spécialités pharmaceutiques à Sandoz Pharma SA, *Bulletin Sandoz « Sandoz Pharma 1917-1992 : 75 ans »*, **1992**.
- [8] Fritz F., Industrielle Arzneimittelherstellung. Die pharmazeutische Industrie in Basel am Beispiel der Sandoz AG, *Heidelberger Schriften zur Pharmazie- und Naturwissenschaftsgeschichte*, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft Stuttgart mbH, **1992**.
- [9] Stoll A., Über Ergotamin, *Helv. Chim. Acta*, **1945**, 28, p. 1283.
- [10] Grenzgänge - Albert Hofmann zum 100. Geburtstag. Exploring the frontiers, *Celebration of Albert Hofmann's 100<sup>th</sup> Birthday*, G. Engel, P. Herrling (eds), Schwabe Verlag Basel, **2006**.
- [11] Hofmann A., *LSD - mein Sorgenkind*, Klett-Cotta, Stuttgart, **1979** ; 2<sup>nd</sup> ed. 2001 (trad. de l'anglais par J. Ott : *LSD - My Problem Child*, McGraw-Hill, New York, 1980).



### Jacques Streith

a été professeur à l'École de Chimie de Mulhouse et à l'Université de Haute-Alsace (UHA)\*.

\* Maison de l'Université, Université de Haute-Alsace, 2 rue des Frères Lumière, F-68093 Mulhouse Cedex.  
Courriel : jacques.streith@uha.fr



## La SCF sur Facebook, vous aimez ?

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

facebook

• [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)

# Formalabo

## Un outil pour intégrer la dimension HSE dans la mise en œuvre de TP en chimie de synthèse

Laurence Charpentier, Philippe Gall et Jean Paul Leroux

**Résumé** Dans le cadre des formations d'ingénieurs ou de techniciens supérieurs, la conduite de travaux pratiques constitue une occasion unique de bien former ces étudiants aux comportements de base essentiels en santé et sécurité au travail qui sont ceux qu'ils devront adopter et faire adopter au cours de leur vie professionnelle. C'est dans cette perspective et pour aider à la prise de contact avec la synthèse chimique que l'outil Formalabo a été conçu par un réseau d'enseignants d'écoles de chimie. Il s'agit d'un guide et d'un support d'accompagnement de l'étudiant pour l'acquisition d'une démarche ou méthodologie générale prenant en compte les aspects scientifiques et liés à la sécurité pour la réalisation de la synthèse organique. Cet article donne un aperçu du contenu et des fonctionnalités de cet outil pédagogique, et relate le retour d'expérience de son utilisation à l'échelle d'une promotion.

**Mots-clés** Hygiène-sécurité-environnement, chimie, synthèse, travaux pratiques, outil pédagogique.

**Abstract** **Formalabo: a helpful tool for chemistry lab work on hygiene, safety and environmental issues**  
The practical laboratory sessions which are part of the training received by engineers or higher technicians provide a unique occasion to train these students in behavioural skills necessary for their future professional lives. In order to help in this training and to provide an introduction to synthetic chemistry, a network of teachers from chemistry schools has developed the tool "Formalabo". It gives the basics of safety and security at work, and presents the most common techniques practiced in the laboratory. This article provides an overview of the content and functions of this pedagogical tool, and a feedback of its use by students.

**Keywords** Safety-security-environment, chemistry, synthesis, lab work, pedagogical tool.

L'outil Formalabo a fait l'objet d'une présentation lors du Congrès SFC Eurochem 2005 à Nancy [1] et d'une communication orale aux 24<sup>e</sup> Journées de l'innovation et de la recherche dans l'enseignement en chimie (JIREC) en 2008 à Ambleteuse [2].

### Origine du projet

Depuis 1996, l'Institut national de recherche et de sécurité (INRS) développe un projet d'aide aux écoles d'ingénieurs pour leur permettre d'améliorer l'enseignement de la prise en compte du risque chimique dans leurs formations [3]. Son action s'est traduite par la création de trois réseaux, qui regroupent la majorité des écoles françaises de chimie et génie chimique : « Risque chimique et hygiène industrielle » (RCHI), « Analyse du risque industriel » (ARI) et « Procédés propres et sûrs » (PPS). Ils permettent un échange permanent pour développer des démarches pédagogiques innovantes et pour intégrer continuellement l'analyse du risque et la prévention dans les différents cursus d'enseignement.

Le réseau RCHI s'est d'abord concentré sur la recherche d'informations concernant les produits utilisés dans les laboratoires et l'industrie chimique, à savoir l'exploitation pédagogique des fiches toxicologiques de l'INRS. Cette première action a permis l'édition du multimédia « TOXICLEFS » [4] pour développer leur utilisation dans les formations de l'enseignement supérieur.

Afin de tirer le meilleur profit de l'expérience acquise dans l'analyse des fiches de données sur les risques liés à

l'emploi des produits chimiques, le réseau RCHI décide en 2000 d'aborder la démarche à adopter lors des travaux pratiques de chimie en synthèse organique et inorganique. Dans la perspective d'un contexte de formations à finalités professionnelles, il contribue à intégrer la maîtrise des risques dans les TP et à développer ainsi des compétences appropriées chez les élèves ingénieurs.

Si les documents destinés à la préparation des TP prennent systématiquement en compte les notions actuelles de sécurité, il n'existe pas à notre connaissance de multimédia ou de logiciel francophone destiné exclusivement à l'enseignement pour aborder une démarche globale des opérations de synthèse en TP de chimie intégrant l'analyse des risques, le choix des paramètres opératoires et l'enregistrement numérique des comptes rendus d'expérience. Pour contribuer à combler cette lacune, un groupe d'enseignants de différentes écoles animé par l'INRS et l'Institut de l'homme et de la technologie (IHT, aujourd'hui intégré à Polytech'Nantes) s'est constitué pour s'engager dans la création d'un outil pédagogique. Après avoir analysé les démarches spécifiques aux opérations de la synthèse, ce groupe a procédé à la clarification des objectifs pédagogiques associés au projet. En 2003, sur la base du cahier des charges préalablement défini, l'INRS fait appel à un prestataire

spécialisé pour initier la conception de l'outil Formalabo ; sa version actuelle est achevée en 2007. Depuis, elle fait l'objet de plusieurs expérimentations pédagogiques afin de faciliter l'utilisation de cet outil par les écoles, de développer ses potentialités et de compléter son livre d'accompagnement.

## L'outil Formalabo

### Principales caractéristiques et objectifs

Adopter les bonnes procédures, respecter les règles d'hygiène, de sécurité et de protection de l'environnement lors des TP, assimiler et maîtriser les techniques expérimentales, acquérir de l'autonomie dans ses activités : tels sont les objectifs pédagogiques associés à Formalabo.

Intégrer cet outil dans l'organisation des TP de chimie doit entraîner inévitablement des effets bénéfiques, à savoir :

- une meilleure répartition dans le temps des efforts à fournir par l'élève (préparation des séances),
- un enrichissement du dialogue entre l'élève et l'enseignant,
- l'amélioration de la mise à disposition d'informations (forme et accès).

Tenir compte des conditions d'utilisation diversifiées de Formalabo a été l'un des principes de conception adopté. Ainsi, le mode de navigation est libre, le produit est ouvert à des sources documentaires disponibles en ligne. Il est possible d'archiver à la demande les travaux réalisés, de consulter Formalabo à distance (dans l'espace ou dans le temps), d'éditer des fiches pour documenter le rapport de TP (préparation, réalisation). De même, l'outil est adaptable aux spécificités des écoles, à l'évolution du contexte. Il est utilisable en monoposte ou à travers un serveur et permet le suivi des travaux de préparation des élèves.

Cet outil a été financé par l'INRS pour être mis gratuitement à disposition des enseignants de l'enseignement supérieur, afin de promouvoir de bonnes pratiques en santé et sécurité au travail respectueuses de l'environnement. Intégrable dans les activités de TP existantes, support d'une démarche aboutie associant les dimensions scientifiques, techniques et sécuritaires, utilisable dans différents contextes pédagogiques (cours de sensibilisation, travaux dirigés, projets), Formalabo dispose d'atouts qui devraient conduire nombre d'enseignants de chimie à en faire bon usage.

### Aperçu des fonctionnalités et du contenu

Formalabo se présente comme un local virtuel dans lequel, à partir d'un hall d'accueil, on peut accéder librement à un espace de formation, à un espace d'étude, et *via* un vestiaire, à un laboratoire de travaux pratiques (*figure 1*). Il est accompagné d'un guide technique d'utilisation qui fournit toutes les indications indispensables sur ses potentialités.

#### • Le hall d'accueil

Il permet de repérer les principales fonctionnalités de l'outil associées à des espaces géographiques bien différenciés, puis d'orienter son choix selon la tâche à effectuer. L'utilisateur est invité à s'identifier s'il souhaite enregistrer son travail.

#### • L'espace de formation (*figure 2*)

Le contenu, limité aux connaissances essentielles pour préparer et conduire un TP, traite d'une part des questions d'hygiène, sécurité et environnement dans un laboratoire de



Figure 1 - Le local virtuel.



Figure 2 - L'espace de formation.



Figure 3 - Situation rencontrée.

chimie, et d'autre part des méthodes expérimentales et des montages les plus courants.

L'introduction en « Sécurité au laboratoire de chimie » permet d'esquisser brièvement des situations rencontrées (*figure 3*), des non-conformités à éviter. Ensuite, est offerte une présentation rapide et illustrée des principaux dangers susceptibles d'être présents, qu'ils soient de nature chimique, thermique, électrique ou mécanique (manutention, déplacements). Une partie intitulée « L'évaluation des risques chimiques » aborde la question des sources

d'informations disponibles, en commençant par les pictogrammes, les phrases R et S et leurs significations, puis se poursuit par la description des fiches toxicologiques de l'INRS, l'analyse des seize rubriques de la fiche de données de sécurité, et rappelle enfin les clés de lecture des étiquettes. La rubrique « Prévention » s'inscrivant dans le prolongement logique aborde tout d'abord les mesures de protection collective, puis les équipements de protection individuelle (EPI) pour les risques qui ne peuvent être évités et les consignes de sécurité applicables dans un laboratoire.

Pour compléter la démarche sous-jacente qui se veut complète, la dernière partie évoque la gestion des déchets, le tri, le stockage et leur élimination. Les consignes qui en découlent, spécifiques à chaque établissement, sont précisées aux étudiants par l'enseignant.

Dans la rubrique « Techniques de laboratoire », douze techniques parmi les plus courantes sont répertoriées et font l'objet de présentations structurées de façon identique. Après avoir indiqué les critères de choix qui peuvent conduire à sélectionner la technique considérée, un schéma commenté décrit la composition du montage (figure 4). Le principe scientifique qui fonde la technique retenue est expliqué brièvement. Les différentes étapes pratiques pour sa mise en œuvre font l'objet de schémas représentant les états successifs du système.

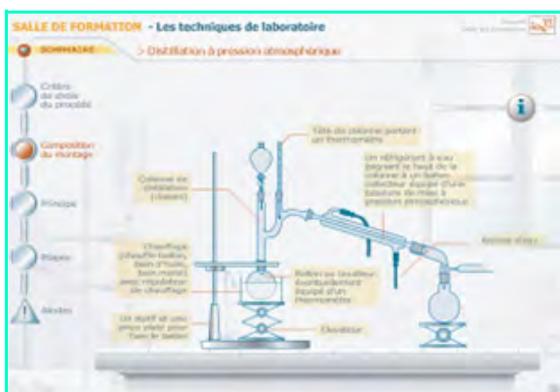


Figure 4 - Exemple de technique de laboratoire.

Pour conclure, des alertes mettent en garde l'élève quant aux points essentiels à considérer.

• **L'espace d'étude**

Il est constitué d'un centre de ressources qui oriente la recherche bibliographique vers les ouvrages disponibles dans l'établissement. Des liens Internet permettent de consulter les fiches toxicologiques de l'INRS ainsi que des fiches de données de sécurité. La salle de préparation constitue ce que l'on peut considérer comme le cœur de l'outil. Un tableau de bord guide et structure le déroulement et la succession des actions en conformité avec la démarche méthodologique que l'on cherche à inculquer à l'élève (figure 5). Il s'agit de débiter la démarche par l'exploration des différentes voies de synthèse possibles (1), puis en fonction des choix opérés, de définir les équations bilans qui en découlent (2). L'étape suivante consiste à rechercher puis à mettre, dans une forme structurée



Figure 5 - Tableau de bord.

selon la « Fiche produit », les informations sur les produits susceptibles d'être mis en œuvre et le résultat de leur analyse (3). Après avoir dimensionné la réaction par un calcul de masses et de volumes (4), on procède au choix de la technique la plus appropriée (5). Il convient alors de déterminer les quantités attendues (6). À partir du dossier de préparation enrichi par l'édition de documents (7), un point peut être prévu avec l'équipe pédagogique pour valider le travail, discuter des mesures de prévention et du choix des EPI (8).

• **Le vestiaire**

Ce passage obligé avant d'entrer au laboratoire marque l'importance du travail de préparation, de l'analyse *a priori* des risques et de la mise en œuvre effective des mesures de prévention. Il symbolise un point de contrôle du travail de l'étudiant par l'enseignant.

• **Le laboratoire de TP**

La préparation pratique pourra alors être engagée (passage symbolique par le vestiaire) avec le choix raisonné du poste de travail (9) (figure 6), la description du montage prévu avec en support l'édition de schémas (10), l'approche de la gestion des déchets (11).

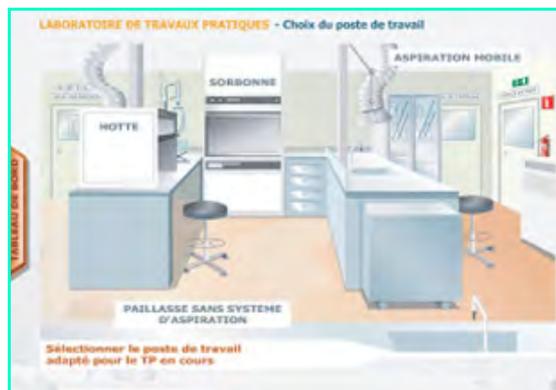


Figure 6 - Poste de travail.

En conclusion et après réalisation du TP, les élèves peuvent étayer le compte rendu avec les différents documents élaborés avec Formalabo qu'ils auront pris soin de sélectionner et d'éditer.

**Le livret pédagogique d'accompagnement**

Un livret est destiné à accompagner enseignants et étudiants lors de l'utilisation de l'outil en proposant divers cheminement en fonction des objectifs poursuivis par les utilisateurs, facilitant ainsi son appropriation. Dans ce livret, l'accent est mis sur trois objectifs principaux, correspondant à ceux définis dans le cahier des charges de Formalabo :  
 - l'apprentissage de la démarche à suivre lors de la réalisation d'une synthèse de produits chimiques : l'outil présente un tableau de bord qui permet d'accompagner les élèves ou tout utilisateur en proposant un cheminement logique, les guidant pas à pas dans la préparation et la réalisation de la synthèse d'un produit ;  
 - l'acquisition de connaissances en hygiène et sécurité et en techniques de laboratoire ;  
 - la possibilité d'effectuer des recherches documentaires et bibliographiques.

Pour chacun de ces objectifs, le livret comprend une description des salles concernées et des éléments que l'on

peut y trouver, des scénarios pédagogiques permettant d'atteindre ces objectifs ainsi qu'un retour des expérimentations menées par différentes écoles.

Outre la présentation d'aspects théoriques, ce livret a pour vocation de transmettre des informations sur les pratiques pédagogiques des écoles et de faciliter le partage d'expériences.

Suite à sa demande de mise à disposition adressée à l'INRS (J.P. Leroux), l'enseignant se verra remettre gratuitement ce livret et un exemplaire de Formalabo. En tant qu'utilisateur, il pourra ensuite accéder à la version électronique enrichie au fur et à mesure des expérimentations menées dans les différents établissements.

Sa version actuelle fournit divers documents élaborés par les écoles comme des supports de cours préparant aux séances de travaux pratiques, des modèles de fiches produits réalisés par des élèves, une matrice d'incompatibilité des principaux produits utilisés par une école pour la réalisation des TP.

Les éléments constitutifs du livret sont régulièrement discutés lors de séminaires organisés par le réseau RCHI, rassemblant des enseignants, afin d'instaurer une dynamique d'échanges inter-écoles, non seulement d'expériences sur l'utilisation de Formalabo, mais également sur les pratiques des écoles en matière d'enseignement en santé et sécurité au travail.

## Expérimentation pédagogique

### Contexte et public

Depuis 2007, une expérimentation originale a été mise en place à l'INSA de Rennes afin de tester le logiciel Formalabo. Cette expérience a été menée sur un public de plus de 300 étudiants de niveau L3, divisés par groupes de 24 élèves répartis en binômes sur douze postes de travail équivalents. La particularité de ces élèves-ingénieurs est liée à l'hétérogénéité de leurs connaissances en chimie du fait du mode de recrutement intégrant en L3 des étudiants n'ayant, selon les options choisies, plus du tout fait de chimie depuis la terminale. Dans cette optique, l'utilisation d'un outil d'auto-apprentissage a constitué une motivation supplémentaire quant à l'impact attendu sur ce type d'étudiants. Le temps consacré (par groupe) était réparti entre une séance de 1 h 30 de présentation du logiciel (support Powerpoint) et du travail préparatoire demandé et une séance de TP de 4 h deux semaines plus tard.

### Mise en application

Lors de la séance de présentation de l'outil, outre une description des fonctionnalités du logiciel, une attention particulière est portée sur l'espace de formation. Plus spécifiquement, l'accent est mis sur les techniques opératoires disponibles ainsi que sur les ressources liées à la sécurité (signification des phrases R et S, fiches de données de sécurité, fiches toxicologiques de l'INRS...).

Bien que n'étant pas strictement une démarche complète de synthèse, nous avons choisi une manipulation se rapportant principalement à la distillation. En effet, cette manipulation est une opération de purification pré- ou post-opératoire présente dans de nombreuses synthèses en chimie organique. Ce choix nous permet également de proposer Formalabo pour d'autres TP en chimie analytique par exemple.

La manipulation choisie, intitulée « Analyse d'un produit de substitution dans un protocole QHSE », est volontairement simple, d'une part pour ne pas pénaliser les étudiants ayant peu pratiqué de TP de chimie, et d'autre part afin d'évaluer facilement les effets du logiciel sur l'activité de préparation des étudiants.

En séance de TP, après une brève introduction sur la nécessité de substitution de certains solvants comme l'acétone par exemple, il est demandé aux étudiants de tester des mélanges de produits (de type dégraissant) et d'en évaluer les risques. Concrètement, la séance débute par le tirage au sort d'un des quatre mélanges proposés à l'étude (répondant à des noms évocateurs tels que « toutnet », « gwenspirit »...). Ces derniers étant constitués de deux produits (exemple : cyclohexane/cyclopentanol), les étudiants doivent utiliser la distillation fractionnée pour séparer les deux constituants. La mise en œuvre de la technique opératoire se fait en totale autonomie, une vérification d'usage avant le début du chauffage est simplement effectuée par les enseignants. La séparation terminée, il incombe alors aux étudiants d'identifier les constituants des mélanges de façon qualitative en comparant les températures d'ébullition relevées avec une liste de composés dont les caractéristiques physiques sont fournies. Ce travail préliminaire permet de limiter le champ de possibilités des produits. Par la suite, une analyse quantitative par prise des indices de réfraction (réfractomètre Mettler 30 GS), complétée éventuellement par la réalisation d'un spectre IR (spectromètre Perkin Elmer RXI paragon 100), conduit les élèves aux noms des constituants de leurs mélanges. Le temps consacré à cette première partie du TP est en général de 1 h 45.

Forts de ces résultats, les étudiants abordent alors la rédaction des fiches produits et des étiquettes *via* le logiciel (figure 7), ainsi que le compte rendu final. Cette étape s'est avérée particulièrement riche d'échanges entre élèves et enseignants car l'évaluation globale et systématique des risques est un domaine nouveau, difficilement maîtrisé par les étudiants en début de formation.

Par ailleurs, afin de favoriser l'utilisation de Formalabo lors du travail préparatoire, il est précisé que la mise en œuvre des techniques opératoires lors de la séance de TP se fera en quasi autonomie, et que le rapport final doit obligatoirement contenir un descriptif concernant la distillation sous pression atmosphérique, les « Fiches produits » (figure 7a) et les étiquettes pré-formatées indiquant le nom du produit, les pictogrammes, ainsi que les phrases R et S associées aux constituants analysés (figure 7b).



Figure 7 - Fiche produit (a) et création d'une étiquette (b).

### Résultats et analyse

Les résultats significatifs de cette expérimentation sont les suivants :

- 90 % des étudiants ont préparé le TP (ce chiffre est

largement supérieur à la moyenne habituelle), ce qui représente un « investissement temps » minimum d'une heure par étudiant ;

- l'évaluation du travail de préparation est facilitée par la demande d'édition de documents (technique de la distillation dans le cas présent) ;

- l'apprentissage en auto-formation est très bien perçu par les étudiants, leur autonomie et leur implication lors du TP sont nettement renforcées.

Cette expérimentation nous a montré que l'utilisation de Formalabo dans la préparation des TP de chimie structure bien la démarche méthodologique des étudiants scientifiques vis-à-vis de l'analyse de risques, fait intégrer systématiquement la dimension HSE dans la démarche globale, et nous semble favoriser sensiblement leur autonomie.

## Conclusion

Le travail collectif mené entre différentes écoles de chimie pour l'élaboration du cahier des charges de Formalabo a permis, outre la réalisation d'un outil pédagogique multimédia partagé, un échange enrichissant des pratiques en matière d'enseignement à la santé et à la sécurité au travail. Ces échanges ont favorisé et favorisent encore l'évolution des scénarios pédagogiques mis en œuvre dans les établissements concernés. Ainsi de nouvelles expérimentations pédagogiques utilisant Formalabo sont en cours ; le bilan fera l'objet de rencontres organisées dans le cadre du réseau RCHI et ira enrichir le livret pédagogique.

Enfin, pour tenir compte de l'évolution de la réglementation sur l'étiquetage, mais aussi pour améliorer l'outil suite aux remarques formulées par les utilisateurs, un nouveau cahier des charges a été élaboré et fait actuellement l'objet de négociations avec la société ayant réalisé Formalabo. La réalisation de la version 2 du logiciel sera effective prochainement. Elle intégrera la nouvelle législation européenne sur le classement et l'étiquetage des produits chimiques. Il est peut-être utile de rappeler que l'objectif principal associé à ce projet est de faire acquérir aux étudiants, dans le cadre des TP de chimie, une démarche méthodologique qui intègre la dimension HSE. Cet outil a vocation à enrichir les dispositifs pédagogiques déjà mis en place et à faciliter le dialogue entre étudiants et enseignants. Il n'a pas pour objet la simulation de réactions dangereuses, l'édition d'équations chimiques ou la rédaction complète d'un rapport de TP.



L. Charpentier



P. Gall



J.P. Leroux

### Laurence Charpentier

est ingénieur de recherche en formation continue à Polytech'Nantes<sup>1</sup>.

### Philippe Gall

est maître de conférences, équipe « Chimie du Solide et Matériaux », Sciences Chimiques de Rennes, INSA<sup>2</sup>.

### Jean Paul Leroux

est responsable « Action Écoles d'Ingénieurs » à l'INRS<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> Polytech'Nantes, Rue Christian Pauc, F-44306 Nantes Cedex 3.

Courriel : laurence.charpentier@univ-nantes.fr

<sup>2</sup> Sciences Chimiques de Rennes, Équipe Chimie du Solide et Matériaux (CSM), UMR 6226 CNRS/INSA, 20 avenue des Buttes de Coësmes, CS 70839, F-35708 Rennes Cedex 7.

Courriel : philippe.gall@insa-rennes.fr

<sup>3</sup> INRS, 30 rue Olivier Noyer, F-75680 Paris Cedex 14.

Courriel : jean-paul.leroux@inrs.fr

Destiné à une large diffusion auprès des établissements d'enseignement supérieur, Formalabo doit contribuer à une meilleure formation initiale dans le domaine HSE de tout futur acteur du monde du travail, qu'il soit en production ou en conception, voire dans une activité de conseil.

## Références

- [1] Bouy-Debecq D., Clement R., Charpentier L., Formalabo, la prévention du risque chimique, *Congrès SFC Eurochem Nancy 2005*, CD-Rom, Édition ID-DIS®, 2006.
- [2] Follet-Houttemane C., Valorisation et cycle de vie de la matière minérale, *L'Act. Chim.*, 2009, 335, p. 15 (voir « Formalabo, un outil d'aide pour la préparation et la réalisation de TP de chimie intégrant une démarche HSE », p. 17).
- [3] a) Jézéquel B., La prévention à la porte des écoles d'ingénieurs, *Travail Sécurité*, 2000, 5, p. 8 ; b) Leroux J.P., L'école et les compétences en santé et sécurité au travail des jeunes ingénieurs diplômés, *L'Act. Chim.*, 2010, 340, p. 48.
- [4] *Toxiclefs : outil d'aide à l'utilisation des fiches toxicologiques*, INRS, 1999.

## Distinctions

### Prix de l'Académie des sciences 2011

Dans sa mission de protection de l'esprit de la recherche et de diffusion de la science en tant que composante de la culture contemporaine, l'Académie des sciences distingue et encourage des chercheurs français et étrangers. Cette année, elle a décerné **la Grande Médaille**, sa plus haute distinction, au professeur **Avelino Corma\*** (Univ. de Valencia, Espagne), 3 médailles et 68 prix, parmi lesquels : **Le prix Mergier Bourdeix à Vincent Artero** (Laboratoire de chimie et biologie des métaux, CEA-Grenoble /CNRS/Université Joseph Fourier). S'inspirant de la structure et du fonctionnement des systèmes biologiques producteurs d'hydrogène, il a démontré le grand potentiel de structures organométalliques reproduisant dans une structure de taille réduite les propriétés de centres redox complexes. Ses travaux ouvrent la voie à la mise en application technologique de nouveaux systèmes catalytiques moléculaires, sans platine, utilisables pour les piles à combustible, les électrolyseurs et la photoreproduction d'hydrogène.

**Le prix Léon Velluz à Jean-Pierre Maffrand** (ancien vice-président de la recherche amont de Sanofi-Aventis Toulouse), pour ses recherches remarquables en chimie thérapeutique ayant conduit à des médicaments performants, largement utilisés.

**Le prix Alexandre Joannidès et la Médaille Berthelot à Francis Sécheresse** (Université Versailles Saint-Quentin, Institut Lavoisier de Versailles), l'un des meilleurs spécialistes européens de chimie inorganique. Il a notamment montré que les structures polyoxoanioniques de Keggin conduisent à des supramolécules complexes, à propriétés physicochimiques, qui permettent de concevoir toute une panoplie de nanoobjets fonctionnels, de métaux de transition ou de métaux lourds. Leurs complexes de terres rares donnent accès à des sondes luminescentes originales et à des marqueurs remarquables pour l'imagerie médicale.

**Le prix Charles Dhéré à Anne Imberty** (Centre de recherches sur les macromolécules végétales, CNRS, Grenoble), biologiste moléculaire qui étudie les interactions sucre-protéine par cristallographie et modélisation moléculaire.

**Le prix Grammaticakis-Neuman à Bernadette Charleux** (Université

Claude Bernard-Lyon 1, École supérieure de chimie physique électronique, Lyon), qui a mené des travaux pionniers sur la polymérisation radicalaire contrôlée en milieu aqueux dispersé.

**Le prix de Mme Claude Berthault - Fondation de l'Institut de France à Lahcène Ouahab** (Laboratoire sciences chimiques, CNRS/Univ. Rennes 1), qui synthétise des précurseurs moléculaires bien ciblés puis les assemble dans de nouveaux matériaux possédant des propriétés physiques particulières conductrices, magnétiques ou optiques, en vue d'applications par exemple en électronique moléculaire.

Lors de la cérémonie sous la Coupole, elle a également remis des médailles aux deux lauréats des Olympiades nationales de la chimie : **Marie Muhr et Zacharie Brodard** (voir *L'Act. Chim.*, 352, p. 42) et aux quatre lauréats français des Olympiades internationales : **Martin Rieu, Guillaume Fraux, Louis Breyton et Matthieu Rummens** (voir *L'Act. Chim.*, 356-357, p. 129).

• [www.academie-sciences.fr](http://www.academie-sciences.fr)

\* voir l'article de G. Férey, *L'Act. Chim.*, 2011, 353-354, p. 8, téléchargeable librement sur le site.

## Appels à candidatures

### Concours

#### « Science et cuisine » 2012

« *La cuisine occidentale a trop longtemps négligé les végétaux des océans. Cuisinons les... sans oublier que des fractions et des composés extraits à partir des algues peuvent contribuer à la « cuisine note à note» qui, demain, succèdera à la cuisine moléculaire* » (H. This). Le ton est donné ! Le pôle Alimentation et nutrition (PONAN), l'INRA, la société Food Development et la région des Pays de la Loire co-organisent l'événement. Ouvert à toute personne que la démarche expérimentale intéresse (enseignants, étudiants, amateurs...), ce concours invite les participants à partir à la découverte des richesses végétales de la mer. Autour du thème « Jardignons la mer : algues et plantes marines », chaque participant doit mettre en œuvre une ou plusieurs algues afin d'en obtenir le meilleur parti artistique, scientifique et culinaire. Vous êtes donc invités à extraire, cuisiner et « faire croustiller l'algue » ! Les projets présélectionnés en mars prochain seront présentés lors de la finale à Nantes le 24 mai en présence d'Hervé This.

• [Inscriptions ouvertes jusqu'au 15 janvier 2012. www.sciences-cuisine.fr](http://inscriptions-ouvertes-jusqu-au-15-janvier-2012.www.sciences-cuisine.fr)

### Prix Pierre Potier et prix ChemStart'Up 2012



**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.

Pour cette 7<sup>e</sup> édition, le jury s'attachera particulièrement aux innovations récentes (2009-2011) ou en cours de réalisation.

Les dossiers de candidatures sont à adresser **avant le 31 janvier 2012** à la FFC.

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

### Stockholm Junior Water Prize 2012

Vous avez entre 15 et 20 ans ? Participez au prix Nobel international junior de l'eau ! Trois prix sont décernés en France (Techniques innovantes, Actions de terrain, Mobilisation du public). L'un des projets, sélectionné par le jury, participera à la finale à Stockholm l'été prochain.

**Date limite de dépôt des dossiers : 26 avril 2012.**

• [www.juniorwaterprize.fr/participez-a-la-selection-francaise/inscription/pr](http://www.juniorwaterprize.fr/participez-a-la-selection-francaise/inscription/pr)

### Prix FutuRIS 2012

FutuRIS fait appel à contributions dans le cadre de son programme de travail 2011-2012 sur des sujets d'actualité au croisement de la recherche, de l'innovation et de la société. Cette 5<sup>e</sup> édition est dotée de 8 000 € de récompense pour les deux textes lauréats qui pourront faire l'objet d'une publication dans l'ouvrage annuel de référence *La Recherche et l'Innovation en France* (voir p. 55).

**Date limite de soumission : 30 mars 2012.**

• [www.anrt.asso.fr/fr/futuris/prix\\_futuris.jsp?p=30&p3=7](http://www.anrt.asso.fr/fr/futuris/prix_futuris.jsp?p=30&p3=7)

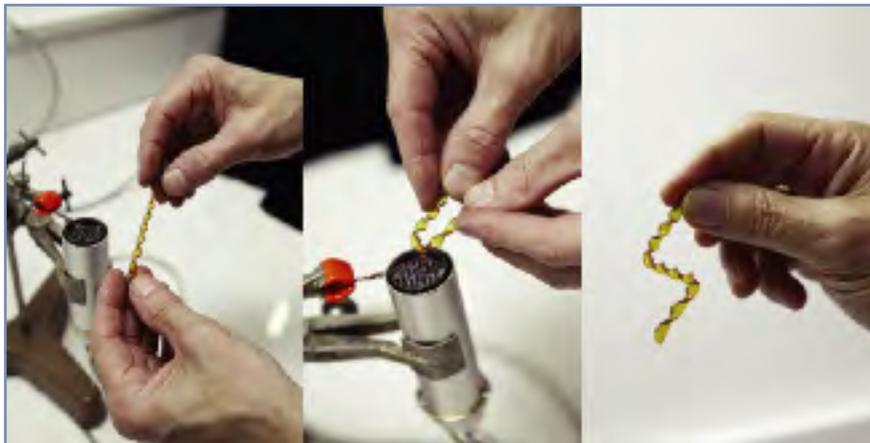
## Recherche et développement

### Un nouveau matériau révolutionnaire façonnable à chaud comme du verre

Remplacer des métaux par des matériaux plus légers mais aussi performants est une nécessité pour de nombreuses industries, comme l'aéronautique, l'automobile, le bâtiment, l'électronique et l'industrie du sport. De par leurs exceptionnelles propriétés de résistance mécanique, thermique et chimique, les matériaux composites à base de résines thermosensibles sont pour l'instant les plus à même de remplir ce rôle. Mais il est nécessaire de cuire ces résines *in situ*, avec d'emblée la forme définitive de la pièce à réaliser. En effet, une fois les résines durcies, le soudage et la réparation deviennent impossibles. De plus, même à chaud, il est inimaginable de refaçonner une pièce à la manière du forgeron ou du verrier.

Parvenir à concevoir des matériaux très résistants qui puissent se réparer et être malléables à l'infini, tout comme le verre, est un véritable enjeu à la fois économique et écologique. Il faudrait un matériau capable de s'écouler à chaud tout en étant insoluble et qui n'aurait ni la fragilité ni la « lourdeur » du verre.

Partant d'ingrédients disponibles et utilisés dans l'industrie (résine époxy, durcisseurs, catalyseurs...), l'équipe de Ludwik Leibler, chercheur CNRS au Laboratoire « Matière molle et chimie » (CNRS/ESPCI ParisTech), a créé un nouveau matériau organique constitué d'un réseau moléculaire aux propriétés inédites : ce réseau est capable, sous l'action de la chaleur, de se réorganiser sans changer le nombre de liens entre les atomes [1]. Ce matériau inédit passe de l'état liquide à l'état solide ou inversement, comme le verre. Jusqu'à présent, seule la silice et quelques composés minéraux étaient connus pour ce type de comportement. Ce nouveau matériau s'apparente donc à de la silice complètement organique. Il est insoluble même à chaud au-dessus de sa température de transition vitreuse. De façon remarquable, à température ambiante, il ressemble, selon la composition choisie, à des solides durs ou bien à des solides élastiques mous. Dans les deux cas, il présente certaines propriétés propres aux résines organiques et aux caoutchoucs : il est léger, insoluble et difficilement cassable, mais il offre l'avantage d'être façonnable à volonté, réparable et



Séquence montrant le façonnage d'un objet de forme complexe par application de déformations et échauffements successifs, et différentes formes possibles de ce matériau.

© CNRS Photothèque/ESPCI/Cyril FRÉSILLON.

recyclable sous l'action de la chaleur. Cette propriété permet notamment d'accéder à des formes d'objets difficiles ou impossibles à obtenir par moulage.

Utilisé comme base de composites, ce nouveau matériau peu coûteux et facile à préparer pourrait ainsi favorablement concurrencer les métaux et trouver de larges applications dans des secteurs aussi divers que l'électronique, l'automobile, la construction, l'aéronautique ou l'imprimerie. Au-delà de ces applications, ces résultats apportent un éclairage inattendu sur une problématique fondamentale : la physique de la transition vitreuse.

Ces travaux ont notamment bénéficié du soutien du CNRS, de l'ESPCI ParisTech et d'Arkema.

[1] Montarnal D., Capelot M., Tournilhac F., Leibler L., Silica-like malleable materials from permanent organic networks, *Science*, 2011, 334(6058), p. 965.

• Source : CNRS, 15/11/11.

Voir le reportage qui illustre ces travaux : [www.dailymotion.com/video/xmgptf\\_un-nouveau-matériau-revolutionnaire-façonnable-à-chaud-comme-du-verre\\_tech](http://www.dailymotion.com/video/xmgptf_un-nouveau-matériau-revolutionnaire-façonnable-à-chaud-comme-du-verre_tech)

### Une première UMI en Chine dédiée à la chimie verte

Le CNRS, Rhodia, l'ENS Lyon et l'East China Normal University (ECNU) ont inauguré en novembre dernier le laboratoire Eco-efficient Products and Processes, une unité mixte internationale

(UMI) dédiée à la chimie verte et installée à Shanghai sur le centre de recherche de Rhodia.

À l'interface de la recherche publique et privée, l'unité abritera des collaborations internationales entre différents laboratoires académiques chinois et européens et des partenaires industriels, pour délivrer de nouveaux produits et procédés éco-efficients capables de réduire la dépendance au pétrole.

• Source : CNRS, 4/11/11.

## Industrie

### Net ralentissement de la croissance attendu pour 2012

Après un très bon premier trimestre 2011, la production chimique en France a ralenti dès le 2<sup>e</sup> trimestre. En cumul sur les neuf premiers mois de l'année, la croissance de la production s'établit à 7 % par rapport à 2010. La modération devrait se poursuivre d'ici la fin de l'année et en 2012. En effet, dans un contexte de ralentissement économique général et de fortes inquiétudes liées à la crise des dettes souveraines des pays de la zone euro, les perspectives globales des débouchés dans l'industrie sont moins bien orientées. Ce climat d'incertitude ne devrait toutefois pas se traduire par un effondrement brutal de l'activité chimique, mais par un **retour à des taux de croissance significativement moins élevés.**

Le dernier trimestre 2010 ayant été très affecté par les mouvements sociaux en France, l'Union des Industries Chimiques (UIC) prévoit une croissance 2011 de l'ordre de 4,5 % mais revoit ses prévisions à la baisse en 2012 avec une croissance de 1,8 % contre 2,4 % initialement prévu. L'ensemble de l'industrie chimique retrouverait alors en 2012 un niveau moyen supérieur à celui de 2007, masquant toutefois une

Évolution en volume (en % par an)	2008	2009	2010	Est. 2011	Prév. 2012
Chimie de base	- 5,7	- 10,5	- 3,8	- 2,5	- 1,8
Chimie minérale	- 8,7	- 21,1	- 11,5	- 3,4	- 1,6
Chimie organique	- 4,9	- 8,3	2,7	2,2	1,8
Spécialités chimiques	0,5	- 12,6	5,3	2,8	1
Savons, parfums, produits d'entretien	1,3	- 6,7	18,9	7,5	2,5
<b>Industrie chimique en France</b>	<b>- 1,1</b>	<b>- 9,4</b>	<b>10,8</b>	<b>4,5</b>	<b>1,8</b>

forte disparité entre les secteurs : la chimie de base et les spécialités chimiques seraient encore en retrait (voir *tableau*).

En 2011, la contribution du commerce extérieur à la croissance de l'industrie chimique en France devrait être revue à la baisse. En effet, les évolutions des exportations et importations ont déjà entraîné une contraction de la balance commerciale. Alors que depuis plusieurs années, la part de marché de l'industrie chimique en France dans les exportations européennes est en baisse, l'UIC redoute une aggravation de cette perte de compétitivité à l'horizon de 2012. Aussi, l'UIC reste engagé dans les travaux de la Conférence Nationale de l'Industrie (CNI), et en particulier au sein du Comité Stratégique de Filière « Chimie et matériaux » pour mettre en œuvre une politique industrielle ambitieuse.

• Source : UIC, 17/11/11.

### Des terres rares issues des aimants recyclées

Après les ampoules basse consommation et les batteries NiMH, Rhodia annonce un projet de recyclage des terres rares issues des aimants (néodyme, praséodyme, dysprosium et terbium), composés largement utilisés dans les éoliennes, les véhicules électriques ou les disques durs. Rhodia récupèrera le concentré de terres rares auprès de partenaires spécialisés dans le recyclage des aimants. Ce concentré sera ensuite raffiné et reformulé en matériaux nouveaux sur son site de La Rochelle.

Ce troisième projet représente pour le groupe, leader mondial des formulations à base de terres rares, une étape supplémentaire dans sa stratégie de sécurisation et de diversification de ses sources d'approvisionnement en terres rares.

Par ailleurs, le groupe annonce le démarrage d'une nouvelle unité de production sur son site de Liyang en Chine. Ce site, qui produisait jusqu'à présent des formulations dédiées au marché de l'électroluminescence, se prépare désormais à produire des

composés à base de terres rares pour le marché de la catalyse automobile local.

• Source : Rhodia, 3/10/11.

### Arkema réorganise son site de Jarrie

Le projet prévoit l'arrêt de la production de chlore par le procédé d'électrolyse à mercure d'une capacité de 150 kt/an et son remplacement d'ici environ deux ans par une électrolyse à membrane d'une capacité de 70 kt/an. Cette conversion s'inscrit parmi les mesures de réduction du risque à la source du plan de prévention des risques technologiques (PPRT) qui permettront de réduire très significativement le périmètre de danger et donc l'exposition aux risques des riverains. Elle conduira à devancer la réglementation qui impose l'arrêt des électrolyses à mercure avant le 1<sup>er</sup> janvier 2020. Cette nouvelle organisation permettra également de consolider l'activité industrielle du site dans les oxygénés et de renforcer la compétitivité des activités chlorochimie. Ce projet représente un investissement net d'environ 40 M€ sur les deux prochaines années.

• Source : Arkema, 10/11/11.

### Enseignement et formation

#### Enquête UNAFIC sur les ingénieurs chimistes

L'Union nationale des associations françaises d'ingénieurs chimistes (UNAFIC) vient de rendre compte des résultats de sa 22<sup>e</sup> enquête. Le nombre des diplômés de la spécialité « Chimie, génie chimique » était estimé à 49 860 fin 2010. Les ingénieurs chimistes, globalement plus satisfaits qu'en 2010, sont un peu plus souvent sensibles à la façon dont l'entreprise respecte l'environnement que l'ensemble des ingénieurs. Les proportions d'ingénieurs inquiets pour leurs emplois sont plus élevées que la moyenne dans les secteurs de l'industrie pharmaceutique, des matériaux type plastique, verre... et dans l'industrie chimique.

Comme pour l'ensemble des ingénieurs, le taux de chômage a baissé d'un point, passant de 6,4 % fin 2009 à 5,4 % fin 2010. Les pertes d'emploi des ingénieurs chimistes ont significativement baissé par rapport à l'an dernier : 31% pour l'industrie chimique, 40% pour les entreprises de plastique, verre et production de minéraux non métalliques. En revanche, les pertes d'emploi du secteur pharmaceutique ont augmenté de 38 %.

• Pour en savoir plus : [www.unafic.org](http://www.unafic.org)

### Chimie et vie quotidienne

#### Pour tout savoir sur Lavoisier



À l'occasion de l'Année internationale de la chimie, la collection multimédias

CNRS/Sagascience s'enrichit d'un 17<sup>e</sup> volume et vous invite à découvrir un nouveau dossier qui met à l'honneur un éminent scientifique : Antoine-Laurent de Lavoisier, le « père de la chimie moderne »...

Mais Lavoisier n'était pas seulement un chimiste renommé ; il était également biologiste, économiste, financier et serviteur de l'État. Vous découvrirez ainsi les différentes facettes de cette personnalité du Siècle des lumières, qui excellait dans de nombreux autres domaines.

• Pour tout public, à retrouver sur : [www.cnrs.fr/lavoisier](http://www.cnrs.fr/lavoisier)

#### BASF « crée de la chimie »

C'est le message clé de la campagne de communication lancée par le numéro 1 mondial de l'industrie chimique. Spot TV, annonces presse et web, affichage dans les gares et aéroports abordent les grands défis mondiaux et les solutions pour la vie de tous les jours, invitant ainsi le public à mieux connaître et à reconsidérer la chimie. Une très belle campagne !

• Spot télé à voir sur : [www.basf.fr/ecp2/Press\\_releases\\_france/20111018\\_BASF\\_campagne](http://www.basf.fr/ecp2/Press_releases_france/20111018_BASF_campagne)

## Livres



### Matière à penser Essais d'histoire et de philosophie de la chimie

B. Bensaude-Vincent

255 p., 20 €

Presses universitaires de Paris Ouest,  
2008

L'Année internationale de la chimie s'achève. Beaucoup de nos collègues se sont associés à ce journal pour défendre avec vigueur et passion cette science méconnue, parfois même ignorée et souvent décriée en France, à la différence de chez nos voisins allemands. Malgré tous nos efforts de démontrer son rôle multiple et fondamental au quotidien, son prestige et sa personnalité même continuent de décliner. Alors, peut-être, devons-nous revisiter nos origines et notre passé de chimiste, mener une sorte d'introspection psychanalytique pour tenter de comprendre pourquoi notre image est aujourd'hui si décalée et injuste. « *Connais-toi toi-même...* » disaient fort justement les Grecs anciens, et nous serons d'encore meilleurs avocats !

Pour cela, je vous propose la lecture de cet ouvrage dont l'auteur (« BBV ») est historienne et philosophe des sciences – et de la chimie en particulier. Beaucoup d'entre nous ont déjà croisé le chemin de cette brillante professeure, membre de l'Institut universitaire de France et de l'Académie des technologies, qui nous avait captivés lors d'un colloque à Biarritz sur Chimie et Société.

Elle nous brosse aujourd'hui une fresque historique, parfois philosophique, des grandes heures – et des grands noms – de la chimie, avec ses ombres et ses lumières, ses clichés et ses réalités plus complexes et ses oubliés de l'histoire. Lorsque la philosophe prend le pas sur l'historienne, la lecture devient plus « escarpée », le chemin plus rude, mais elle débouche comme en montagne sur une nouvelle vision du panorama, un angle de vue peu commun, une nouvelle approche de nos origines contrastées.

Le livre s'articule autour de deux



## Vient de paraître !

### FutuRIS 2011

#### La recherche et l'innovation en France

J. Lesourne, D. Randet (eds)

384 p., 27 €

Éditions Odile Jacob, 2011

Cette 6<sup>e</sup> édition présente les premiers impacts des réformes : innover (mieux) : où et comment ? Analyses, points de vue et propositions, fiches repères et chronologie des événements de l'année écoulée permettent de mieux comprendre les mutations contemporaines des politiques publiques dans son environnement européen.

grandes parties : « Entre science et art » et « L'histoire et ses clichés ». L'introduction est un constat sans concession : la chimie est sans prestige, « *invisible aux yeux des philosophes* », sans grand intérêt pour eux, « *ne trouvant rien à méditer dans cette discipline un peu trop proche de la cuisine, moitié science, moitié technique* », et qu'avait exécutée avec un peu de mépris le jugement sans concession de Paul Dirac en 1929 : « *les lois physiques sous-jacentes nécessaires à la théorie mathématique de la totalité de la chimie sont complètement connues.* » C'est pourquoi, de l'aveu même de l'auteur, cet ouvrage n'était pas destiné aux chimistes, mais plutôt aux étudiants de philosophie et d'histoire des sciences, afin de leur montrer que la chimie était bien au contraire « *une science singulière qui n'avait jamais séparé le connaître du faire* » et que « *son engagement matérialiste et ses dimensions économiques actuelles* » qui l'avaient marginalisée par rapport aux sciences pures pourraient bien en faire « *la science modèle du XXI<sup>e</sup> siècle* ».

La première partie débute par ce « faux débat » entre « chimique et naturel ». Depuis Justus Liebig, Claude Bernard et jusqu'aux propos encore présents à nos oreilles de notre ami Pierre Potier, il est clair que « tout est chimie » dans la nature et que l'Homme sait faire beaucoup « plus pur » que celle-ci. Mais en parant le chimiste du titre de « créateur », Berthelot a fait de la chimie un lieu de transgression faustienne « où l'homme voudrait se mesurer à Dieu... ». Après les succès de l'ère du plastique, la chimie est attaquée de front par les défenseurs de la nature à propos du DDT dont Rachel Carson fustigeait la force aveugle et destructrice dans sa fable noire *Silent Spring* il y a déjà un demi-siècle.

On y découvre ensuite quelques questionnements fondamentaux des chimistes sur leur conception de la matière face à celle des physiciens,

des atomes « principes » de liaison ou des atomes constitutifs de la matière elle-même. Puis vient la question philosophique des « mixtes » et des « agrégés », notion apparemment commune et pourtant énigmatique qui a hanté les chimistes d'Aristote à Duhem. La classification périodique y est présentée non pas comme une anticipation visionnaire de la physique atomiste, mais plutôt comme le fruit d'un long et patient travail d'accumulation de connaissances empiriques des chimistes du XIX<sup>e</sup> siècle, précédant la construction quasi-finale de Mendeleev.

L'histoire et ses clichés concernent essentiellement Lavoisier, mais on y évoque aussi Comte, Berthelot et Urbain. Lavoisier, disciple de la philosophie « positiviste » de Condillac, y puisant l'idée que l'équation chimique serait équivalente à l'équation algébrique, reste aujourd'hui encore la figure emblématique de cette fin du XVIII<sup>e</sup> siècle, malgré les contributions importantes d'un Macquer, d'un Bergman ou d'un Guyton de Morveau. « *Le premier à avoir façonné l'histoire – en tant que récit des événements – est Lavoisier lui-même. L'image du fondateur de la chimie moderne serait, dans une certaine mesure, un autoportrait.* » Mais également, « *la double face du destin de Lavoisier, héros d'une révolution scientifique et victime de la révolution politique... lui vaut une inscription spéciale dans la mémoire collective française.* » L'histoire rocambolesque de sa statue contribua également à sa légende, dans un contexte de rivalités scientifiques et guerrières franco-allemandes.

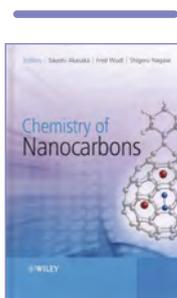
On lira aussi avec beaucoup d'intérêt les relations entre la chimie fondamentale – ou chimie pure – et les applications de la chimie – ou chimie appliquée – et son évolution jusqu'à nos jours, ainsi que ce conflit franco-français entre pro- et antiatomistes sous l'action d'un Auguste Comte, d'un Marcellin Berthelot et, d'une manière plus nuancée, d'un George Urbain qui

écrivait : « *L'atomiste voit le monde en artiste, soucieux d'interpréter la nature. L'énergétiste voit le monde en ingénieur, soucieux d'en tirer profit.* »

Ces réflexions et rétrospectives historiques sont de nature à nous rappeler que la chimie a souvent présenté ce double visage de la divinité Janus, peut-être à l'origine de son image actuelle floue et déformée.

Je vous incite vivement à lire ce livre captivant pour parachever vos actions de cette année chimique ; vous en ressortirez différent, héritier d'un passé redécouvert, reclassé, mieux compris, qui n'exclut en rien certains côtés anecdotiques.

**Michel Pouchard**



### Chemistry of nanocarbons

T. Akasaka, F. Wudl, S. Nagase (eds)  
526 p., 120 €  
Wiley, 2010

Ce livre comprend 19 chapitres indépendants qui décrivent des aspects chimiques des carbones moléculaires et nanoparticulaires. Le point fort de cet ouvrage est la chimie des fullerènes, notamment celle du  $C_{60}$ , avec dix articles concernant cette molécule et les différentes fonctionnalisations et applications qui ont été développées ces dernières années. Plusieurs chapitres permettent de montrer la richesse de cette approche, en particulier la formation de divers complexes endohédriques, dendrimères ou complexes à transfert de charges et leur utilisation potentielle. Sont décrits en particulier les développements concernant les fullerènes de plus grande masse moléculaire et la chimie supramoléculaire associée. Dans cette optique, les phénomènes d'encapsulation moléculaire (appelés « peapods ») dans des nanotubes et autres nanocarbons sont également développés.

Le second aspect est celui de la fonctionnalisation par liaisons covalentes ou par interactions faibles de nanotubes, principalement monofeuillets. Un chapitre introduit la chimie colloïdale des nanotubes, deux autres exploitent plus loin leur dispersion et

## 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° 938 (1) (novembre 2011)

- Lumière sur une féerie cosmique, par D. Laloum.
- Les mille vies de l'énergie (3<sup>e</sup> épisode), par R.-E. Eastes, B. Lelu, C. Darrigan, M. Faury.
- Ajustement de modèles, par J.-M. Laffaille.
- Quel est le pH d'un mélange équimolaire d'acide et de base conjuguée ?, par C. Canlet, J.-P. Bayle.
- Titrages complexométriques du fer(III) sur électrode de mercure, par L. Lopes.
- La démarche par projet dans l'accompagnement personnalisé, par S. Roch.
- AIC 2011 : La classification périodique : un dossier par semaine, par M. Izbicki.
- L'enseignement des sciences physiques, par J. Winther.



### N° 938 (2) (novembre 2011)

#### Numéro spécial « Enseignement supérieur »

- Comment dessiner des complexes métalliques chiraux mono-nucléaires, par I. Dechamps-Olivier, C. Cadiou, F. Chuburu, A. Haudrechy.
- Interférences constructives et destructives lors de la formation des liaisons chimiques, par B. Boulil, J.-B. Vidal, B. Rafa.

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

solubilisation ; un chapitre présente des approches concernant les propriétés électroniques et la photoconductivité.

Les trois derniers chapitres sont axés sur les nanocarbons massifs que sont les nanodiamants, les rubans de graphène et les oignons. Cet aspect, assez différent, aurait mérité une place plus grande dans ce livre, en particulier les modifications chimiques sur des graphènes obtenus par oxydation qui font actuellement l'objet d'attentions particulières. Ces fonctionnalisations moléculaires par oxydation en phase liquide ou par électrochimie sélective sont en effet des voies d'accès intéressantes en synthèse pour développer entre autres des molécules adaptées pour la nano-électronique ou l'effet photovoltaïque.

En définitive, ce livre rassemble dans ce thème de recherche des mises au point judicieuses et utiles pour un lecteur averti, mais il manque d'une présentation générale introduisant le sujet avec ses différentes facettes et orientations pour atteindre un public plus large.

**Pierre Delhaes**

Nous vous invitons à lire deux autres analyses sur [www.lactualitechimique.org](http://www.lactualitechimique.org) (fichier pdf en téléchargement libre via le sommaire en ligne de ce numéro) :

- **Aliments fonctionnels** – 2<sup>e</sup> éd. (M. Roberfroid, V. Coxam, N. Delzenne), par Hervé This.
- **Les lipides dans le monde vivant. Introduction à la lipidomique** (C. Leray), par Hafid Belhadj-Tahar.

## À signaler



### Arts et Métiers L'école de la technologie

O. Vercherand,  
A. Téqui  
128 p., 35 €  
Recherche Midi, 2011



### La couleur dans tous ses éclats

B. Valeur  
128 p., 22,50 €  
Belin, Pour la science, 2011

Cinquante sujets, très illustrés, pour comprendre et s'émerveiller des beautés de la couleur.

Bernard Valeur a reçu pour cet ouvrage le prix « Le goût des sciences » 2011 (catégorie « livre généraliste ») décerné par le Ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche.

• Pour découvrir l'auteur et la genèse de ce livre : [www.enseignementsup-recherche.gouv.fr/pid24755/web-mesr.html?theme=22&video=196827](http://www.enseignementsup-recherche.gouv.fr/pid24755/web-mesr.html?theme=22&video=196827)

6-9 janvier 2012

## POC 2012

14<sup>th</sup> International IUPAC conference  
on polymers and organic chemistry  
Doha (Qatar)

• [www.poc2012.com](http://www.poc2012.com)

12 janvier 2012



## Journée scientifique de la Société des Experts Chimistes de France (SECF)

Nancy

Thème : « De la donnée à l'information :  
comment accroître la productivité et  
mieux exploiter les résultats de mesure ? »

• [www.chimie-experts.org](http://www.chimie-experts.org)

25 janvier 2012



## Chimie et nature

Paris

**Inscription gratuite mais obligatoire**

Voir programme p. 39

• [http://actions.maisondelachimie.com/prochains\\_colloques.html](http://actions.maisondelachimie.com/prochains_colloques.html)

26 janvier 2012



## Bioraffineries : les ressources pour les polymères de demain

Paris

Atelier de prospective du Groupe Français  
des Polymères

• [alain.guinault@cnam.fr](mailto:alain.guinault@cnam.fr)

26-27 janvier 2012



## JCC 2012

Journées de la division  
Chimie de coordination

Strasbourg

• <http://jcc2012.u-strasbg.fr>

30 janvier-2 février 2012

## Symposium on foldamers

Bordeaux

• [www.iecb.u-bordeaux.fr/foldamers2012/index.php](http://www.iecb.u-bordeaux.fr/foldamers2012/index.php)

1-2 février 2012

## Environmental forensics

Paris

• [www.webs-event.com](http://www.webs-event.com)

1-2 février 2012



## Polluants émergents

Quels défis pour une meilleure  
gestion de l'eau ?

Nantes

• [www.emn.fr/z-ener/polluants-emergents](http://www.emn.fr/z-ener/polluants-emergents)

20-22 février 2012

## IMRET12

12<sup>th</sup> International conference  
on microreaction technology

Lyon

• [www.dechema.de/imret12](http://www.dechema.de/imret12)

4-7 mars 2012

## FloHet 2012

13<sup>th</sup> Annual Florida heterocyclic  
and synthetic conference

Gainesville (FL, États-Unis)

• [www.arkat-usa.org/conferences-flohet-others](http://www.arkat-usa.org/conferences-flohet-others)

12-17 mars 2012

## 6<sup>th</sup> World water forum

Marseille

• [www.worldwaterforum6.org](http://www.worldwaterforum6.org)

15 mars 2012

## Chimie du végétal

De la R & D à l'industrialisation

Paris

• [www.chimieduvegetal.com/Conferences.asp?card=1710#](http://www.chimieduvegetal.com/Conferences.asp?card=1710#)

19-20 mars 2012

## InMoTher 2012

Industrial use of molecular  
thermodynamics

Lyon

• [www.congres-sfgp.eu/inmother2012](http://www.congres-sfgp.eu/inmother2012)

19-22 mars 2012

## PBP World meeting

8<sup>th</sup> World meeting

on pharmaceuticals, biopharmaceutics  
and pharmaceutical technology

Istanbul (Turquie)

• [www.apgi.org](http://www.apgi.org)

20-22 mars 2012

## Microencapsulation industrial symposium

Archamps

• [http://impascience.eu/bioencapsulation/2012\\_Archamps](http://impascience.eu/bioencapsulation/2012_Archamps)

25-29 mars 2012

## Environmental chemistry for a sustainable world

San Diego (CA, États-Unis)

• <http://envirofacs.org>

26-30 mars 2012

## POLYCHAR 20

World forum on advanced materials  
Dubrovnik (Croatie)

• [www.polychar20-croatia.com](http://www.polychar20-croatia.com)

29 mars 2012



## Atelier

« Électrochimie et corrosion »

Paris

• [www.societechimiquedefrance.fr/IMG/pdf/Annonce\\_Atelier\\_Electrochimie\\_ET\\_Corrosion.pdf](http://www.societechimiquedefrance.fr/IMG/pdf/Annonce_Atelier_Electrochimie_ET_Corrosion.pdf)

16-21 avril 2012

## Eurasia 12

12<sup>th</sup> Eurasia conference  
on chemical sciences

Corfou (Grèce)

• <http://eurasia12.uoi.gr>

22-25 avril 2012

## MATBIM 2012

2<sup>nd</sup> International meeting  
on material/bioproduct interactions

Dijon

• [www.matbim.com](http://www.matbim.com)

27-29 avril 2012

## Hazardous chemicals Agents of risk and change (1800-2000)

Munich (Allemagne)

• <http://147.156.155.104/?q=node/582>

29 avril-3 mai 2012

## Operando IV

4<sup>th</sup> International congress  
on operando spectroscopy

Upton (NY, États-Unis)

• <http://operandoIV.nsls.bnl.gov>

30 avril-2 mai 2012

## CPM-6

6<sup>th</sup> International workshop

« Characterization  
of porous materials »

Delray Beach (FL, États-Unis)

• <http://cpm6.rutgers.edu>

22-25 mai 2012



## 28<sup>e</sup> JIREC

Journées de l'innovation  
et de la recherche  
dans l'éducation en chimie

Toulouse

Thème : « Matériaux et quotidien »

• [katia.fajerweg@lcc-toulouse.fr](mailto:katia.fajerweg@lcc-toulouse.fr)

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

**L'Actualité Chimique** est un périodique mensuel qui permet d'assurer des échanges de connaissances, d'idées, de points de vue dans la communauté des chimistes. La revue publie des articles scientifiques de haut niveau sur les sciences chimiques, de l'approche fondamentale aux développements et aux applications industrielles dans de nombreux domaines. Les articles s'adressent donc à un large lectorat et sont lus par des chimistes spécialisés ou non dans un domaine (chercheurs, industriels), mais également par de jeunes scientifiques en formation et par leurs professeurs : ils doivent donc **être accessibles à l'ensemble du lectorat**.

Tout manuscrit adressé à la Rédaction est soumis à un (voire deux) experts du Comité de lecture.

L'acceptation finale d'un manuscrit pour publication est conditionnée à un éventuel travail de révision ou de ré-écriture de l'article par ses auteurs, sur la base des remarques ou suggestions émises par les experts.

Les articles de *L'Actualité Chimique* sont référencés dans *Chemical Abstracts*.

## I – Recommandations pratiques pour rédiger votre manuscrit

Les recommandations qui suivent sont nécessaires au bon déroulement du travail éditorial ; nous vous demandons donc de les respecter.

- Le titre de votre article devra être clair et « accrocheur ». Prévoir éventuellement un sous-titre pour éviter un titre trop long.
- Les articles doivent être rédigés en français (exceptionnellement en anglais, après accord de la Rédaction) et être relativement brefs (10-15 pages en times 12 et en double interligne). Le texte devra éviter toute rédaction ésotérique ; il est indispensable par exemple d'expliquer les sigles ou abréviations. Si nécessaire, prévoir un glossaire ou des encadrés explicatifs pour les termes ou expressions techniques. Certains compléments pourront être publiés sous forme d'annexes sur le site Internet de la revue.
- Pour faciliter la lecture de votre article, prévoir des paragraphes, introduits par des titres (voire des sous-titres).

### Un manuscrit doit obligatoirement contenir :

- Les noms, prénoms et fonctions (professeur, directeur de recherche...) de tous les auteurs ainsi que leurs coordonnées respectives (adresse postale, téléphone et courriel) – préciser l'auteur correspondant. Joindre une photographie type identité de chaque auteur (fichier jpg, de préférence en couleur et de bonne définition).
- Le titre de l'article en anglais, un court résumé en français et en anglais (une dizaine de lignes), 5-6 mots-clés environ en français et en anglais. Le résumé, destiné également à notre base de données sur

Internet, doit faciliter la recherche ; il doit donc être bref et refléter l'esprit de l'article, en dégagant ses points essentiels. Éviter les détails ainsi que les formes personnelles (privilégier plutôt « Dans cet article, les auteurs... »).

- Des illustrations, de préférence en couleur, destinées à « accrocher » le lecteur et à favoriser la compréhension de l'article (photos, tableaux, figures, encadrés...). Accompagnées d'une légende et des sources éventuelles, celles-ci doivent être numérotées et appelées dans le texte, et leurs fichiers adressés indépendamment du texte en format tiff, jpg, gif... en bonne définition pour l'impression (300 dpi). Les encadrés sont utilisés pour expliciter ou mettre en relief un principe ou un fait particulier. Enfin, éviter les termes anglais figurant dans les illustrations et les traduire si possible.



**L'auteur doit s'assurer des autorisations nécessaires à toute reproduction et s'acquitter des droits éventuels.**

### Notes et références :

Limiter la bibliographie à une vingtaine de références les plus représentatives.

Les références doivent **être numérotées par ordre d'apparition dans le manuscrit** [numéros entre crochets] et **respecter le standard** suivant :

- [1] Dupont M., Durant J.-M. (nom, initiale du prénom), La chimie est belle (titre de l'article), *L'Act. Chim.* (titre de la revue en italique), **2011** (année en gras), 3(5) (volumes en ital), p. 5 (première page).
- [2] Martin J., *La chimie et la vie* (titre de l'ouvrage en ital), R. Dupont, J. Durant (éditeurs), Springer (édition), **2011**, p. 56-71 (éventuellement les pages s'il s'agit d'une partie de l'ouvrage).
- [3] Costa M., *Titre de la thèse* (en ital), thèse de doctorat, ENS Lyon, **1996**.
- [4] [www.lactualitechimique.org](http://www.lactualitechimique.org) (rubrique « Qui sommes-nous ? »), consulté le...
- [5] Dupont, *Titre* (en ital), Brevet US 0148785, **1999**.

Les notes doivent également être appelées entre parenthèses et en exposant par ordre d'apparition dans le manuscrit (ex. : voir<sup>(1)</sup>).



**Ne pas faire de liens** : les notes et références risquant de disparaître lors du travail éditorial.

## II – Envoi du manuscrit

Le manuscrit, obligatoirement **sous format word**, doit être adressé à la Rédaction par voie électronique (ou sur CD-Rom).

## III – Publication

En cas d'acceptation, aucun engagement sur la date de publication ne peut être fourni, mais l'auteur sera informé au plus tôt.

L'auteur recevra les épreuves de son article pour vérification avant sa publication.

## Prix des divisions 2011

**Chimie organique**• Prix de la division :  
J. Antoine Baceiredo

J. Antoine Baceiredo a effectué ses études supérieures à l'Université Paul Sabatier de Toulouse où il a préparé un doctorat de 3<sup>e</sup> cycle (1982), puis un doctorat d'État (1984) dans l'équipe de Guy Bertrand. Recruté comme chargé de recherche CNRS dans le Laboratoire des organométalliques dirigé par P. Mazerolles, il effectue un stage post-doctoral en chimie du silicium à l'University of Southern California (Los Angeles, États-Unis) avec le professeur W.P. Weber (2005-2006). Après avoir dirigé le Laboratoire Hétérochimie fondamentale et appliquée (UMR CNRS 5069) à l'Université Paul Sabatier, il dirige aujourd'hui l'Institut de Chimie de Toulouse. Ses principaux centres d'intérêt en recherche concernent la chimie des hétéroéléments, et tout particulièrement la chimie du phosphore et du silicium. Il s'agit plus précisément d'utiliser leurs propriétés spécifiques pour synthétiser et caractériser de nouvelles structures présentant des propriétés particulières et donc des applications originales. Parmi les thématiques principales, citons la chimie des carbènes, l'organocatalyse, la chimie des ylures et sur un plan plus appliqué, les matériaux silicone. L'ensemble de ces travaux l'a conduit à être le co-auteur de plus de 150 publications (*Science*, *J. Am. Chem. Soc.*, *Angew. Chem.*) et de 14 brevets. Très impliqué dans l'administration de la recherche – directeur de la Fédération de chimie de Toulouse, directeur du Laboratoire européen associé LTPMM avec Barcelone (2006-2013), membre de la direction stratégique de la recherche de l'Université Paul Sabatier, membre élu de plusieurs commissions ou conseils (commission de spécialistes 32<sup>e</sup>, Bureau national SCF, Conseils scientifiques de l'université) –, J. Antoine Baceiredo a aussi toujours été très impliqué au niveau de

## Prix DCI 2012

## Appel à candidatures

Le prix de la division Chimie industrielle (DCI) et des groupes qui lui sont associés – Chimie-écologie et Analyse en milieu industriel – récompense un travail scientifique suivi d'une application industrielle dans les deux ans précédant la demande. Sont pris en considération les travaux liés au développement durable et au respect de l'homme et de l'environnement (mise au point de nouveaux procédés, amélioration de procédés existants, développement de nouvelles molécules, de nouvelles matières premières ou de produits finis, mise au point de méthodes de contrôle de produits ou de suivi de procédés...).

**Date limite de dépôt des dossiers : 31 mars 2012.**

• [www.societechimiquedefrance.fr/fr/chimie-industrielle.html](http://www.societechimiquedefrance.fr/fr/chimie-industrielle.html)

l'enseignement, avec notamment la responsabilité de la filière chimie du CNAM à Toulouse (1996-2006), la direction du DEA de chimie moléculaire et supramoléculaire (2003-2004) et comme professeur invité à l'Université autonome de Barcelone (2004).

• Prix Industriel :  
Samir Jegham

Après des études de chimie à l'Université de Monastir (Tunisie), Samir Jegham a rejoint l'Institut de Chimie des Substances Naturelles (CNRS, Gif-sur-Yvette) en 1984 où il a réalisé une thèse au sein de l'équipe de B.C. Das (soutenue en 1988). En 1989, il intègre les laboratoires Synthelabo en tant que chargé de recherche, puis est amené à prendre en 1992 la responsabilité du département de chimie médicinale du site de Rueil-Malmaison après la fusion avec le groupe Delalande. Durant cette première partie de sa carrière (1989-1999), il s'intéresse aux problématiques des troubles cognitifs par l'étude des récepteurs sérotoninergiques et nicotiniques, ainsi qu'à la recherche de traitement antidépresseur, alternatif aux inhibiteurs de SSRI, *via* la modulation réversible des monoamines-oxydases. En 1999, il est nommé responsable du département de chimie oncologie au sein du nouveau groupe Sanofi-Synthelabo puis Sanofi-Aventis à Montpellier qu'il a dirigé jusqu'en 2010. Durant cette période, il a tra-

vailé sur des thématiques diverses comme le développement d'anticancéreux issus de screening phénotypique, les inhibiteurs de kinases, l'épigénétique ou encore les récepteurs aux chémokines. De ces travaux, plusieurs molécules anticancéreuses sont en cours de développement ; parmi les plus prometteuses, le SAR103168, un inhibiteur atypique de groupe d'angiokinase spécifique du pathway Src pour le traitement de la leucémie myéloïde aiguë, ou le SAR154782, un puissant anticancéreux sélectif des cellules tumorales à faible expression en visfatin. Auteur de plus de 80 publications scientifiques et de 58 brevets d'inventions, Samir Jegham dirige depuis 2010 un nouveau département de chimie au sein de la plateforme LGCR du groupe Sanofi. Il a toujours gardé des relations étroites avec le milieu académique *via* de longues collaborations (notamment avec Camille Wermuth) et participe aux comités d'évaluation du CNRS et de l'ANR.

• Prix Acros :  
Gwilherm Evano

Gwilherm Evano a effectué ses études supérieures à l'École Normale Supérieure et a obtenu son doctorat à l'Université Pierre et Marie Curie en 2002 sous la direction de Claude Agami et François Couty. Après un an et demi de post-doctorat dans le groupe de James Panek à Boston University où il a participé à la synthèse totale de deux

**N'oubliez pas votre adhésion 2012 à la SCF et votre abonnement à *L'Actualité Chimique* !**

Vous pouvez d'ores et déjà (ré)adhérer à la SCF et vous (ré)abonner pour l'année prochaine et même remplir votre formulaire directement en ligne sur :

[www.societechimiquedefrance.fr/fr/adherer-a-la-scf.html](http://www.societechimiquedefrance.fr/fr/adherer-a-la-scf.html)

## Grand Prix 2012 de la Fondation de la Maison de la Chimie

### Appel à candidatures

Ce prix récompense une œuvre originale concernant la chimie au bénéfice de l'homme, de la vie, de la société ou de la nature.

Les candidatures devant être **obligatoirement** présentées par une société savante ou un organisme scientifique, adressez votre dossier au Bureau de la SCF (par l'intermédiaire des divisions scientifiques, sections régionales ou groupes thématiques), qui le proposera au nom de la SCF au jury.

**Date limite de dépôt des dossiers à la SCF : 15 janvier 2012.**

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

produits naturels, il a rejoint l'Institut Lavoisier de Versailles fin 2003 en tant que chargé de recherche au CNRS et a obtenu son habilitation à diriger des recherches en 2009.

Ses travaux de recherche se situent dans le domaine de la synthèse totale de produits naturels et de la catalyse par des complexes de cuivre. Il s'est intéressé en particulier à la synthèse totale de plusieurs peptides cycliques naturels et développe différentes méthodes pour la synthèse d'alcynes et d'alcènes hétérosubstitués.

Gwilherm Evano a reçu le Prix de la vocation de la Société de Chimie Thérapeutique en 2002, la Médaille de bronze du CNRS en 2007\* et un Thieme Chemistry Journal Award en 2008.

\*Voir son article « Synthèse de produits naturels : des acides aminés et du cuivre(I) pour la synthèse d'alcaloïdes cyclopeptidiques » publié dans *L'Act. Chim.*, 2008, 322, p. 20 (en téléchargement libre sur le site).

### • Prix Enseignant-chercheur : Franck Suzenet



Après des études de chimie à l'IUT du Mans et l'obtention à l'Université de Nantes du DEA Chimie fine en 1994, Franck Suzenet prépare une thèse sur la chimie

des dérivés organostanniques sous la direction de Jean-Paul Quintard (1994-1998), thèse qui sera interrompue par une année de service national en qualité de scientifique du contingent dans les laboratoires de chimie du centre CEA/DAM Le Ripault. Il effectue ensuite un post-doctorat dans l'équipe de Mike Shipman (Exeter, Royaume-Uni) pour travailler sur la synthèse d'analogues des azinomycines avant de s'intéresser au développement de systèmes bis-porphyriniques hautement conjugués avec Fabrice Odobel et Jean-Paul Quintard à Nantes. En 2000, il intègre l'Institut de chimie organique et analytique de l'Université d'Orléans

en qualité de maître de conférences et obtient son habilitation à diriger des recherches en 2007.

Ses activités de recherche s'articulent autour de la méthodologie pour la synthèse et la fonctionnalisation de systèmes hétéroaromatiques, dans le cadre de diverses applications en chimie thérapeutique, chimie de coordination... Depuis 2007, il s'intéresse particulièrement au développement de sondes pour l'imagerie moléculaire et l'IRM.

### • Prix de thèse : Marc-Olivier Simon



M.-O. Simon (27 ans) a effectué ses études à l'École Normale Supérieure de Cachan, où il a obtenu l'Agrégation de sciences physiques

option chimie en 2006 et a intégré l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris (ENSCP) en 2007 dans le cadre d'un double cursus normalien-ingénieur. Il obtient la même année le Master de chimie organique et bioorganique de l'Université Pierre et Marie Curie. Il a ensuite réalisé sa thèse au Laboratoire Charles Friedel de l'ENSCP (UMR 7223) sous la direction de Sylvain Darses\*. Cette thèse, soutenue en octobre 2010 et intitulée « Nouvelles perspectives pour la formation de liaisons carbone-carbone et carbone-oxygène : vers des réactions à économie d'atomes et d'étapes catalysées par des complexes de ruthénium », a conduit à la publication de six articles dans des journaux internationaux et lui a permis de présenter ses travaux dans plusieurs congrès.

Il est actuellement en stage post-doctoral à l'Université Mc Gill à Montréal (Canada) dans le Laboratoire de chimie verte et de synthèse organique dirigé par Chao-Jun Li.

\*Voir leur article « La fonctionnalisation d'aromatiques et d'alcènes catalysée par les complexes du ruthénium : nouvelles perspectives » paru en juin dernier (*L'Act. Chim.*, 2011, 353-354, p. 33 – en téléchargement libre sur le site).

### • Prix de thèse Abbott-Fournier : Amandine Guérinot



Après ses études à l'École Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles (ESPCI ParisTech), Amandine Guérinot (28 ans) a obtenu son

doctorat en 2010 sous la direction de Janine Cossy et de Sébastien Reymond (Laboratoire de chimie organique de l'ESPCI, UMR 7084). Ses travaux de thèse ont été consacrés au développement de réactions catalysées par des complexes de fer et à leur application à une approche synthétique d'une molécule naturelle cytotoxique, le spirangien A.

Depuis janvier 2011, elle effectue un stage post-doctoral au sein du groupe de Sylvain Canési à l'Université du Québec à Montréal. Ses travaux de recherche actuels concernent l'utilisation de réactions d'oxydation de phénols par des complexes d'iode hypervalent comme étapes clés pour la synthèse d'alcaloïdes polycycliques.

### • Prix de thèse Dina Surdin : Yann Trolez



Après ses études à l'École Normale Supérieure de Paris (2003-2005), Yann Trolez a intégré l'ENS de Cachan pour y préparer avec succès

l'agrégation de sciences physiques option chimie. Lors de son Master 2 de chimie moléculaire et supramoléculaire à l'Université de Strasbourg, il effectue son stage de recherche au Laboratoire de chimie organo-minérale dirigé par J.-P. Sauvage. Son doctorat sera consacré à la synthèse de multirotaxanes assemblés au cuivre(I), au sein de la même équipe, sous la direction de Jean-Paul Collin et Jean-Pierre Sauvage. Après un stage post-doctoral à l'ETH de Zürich dans le groupe de François Diederich où il travaille sur la synthèse de composés alléno-acétyléniques, il rejoint en septembre 2011 l'équipe de Jean-Claude Guillemin à l'École Nationale de Chimie de Rennes en qualité de maître de conférences.

## Épisode automnal parisien en chimie

Une avalanche de brillantes manifestations scientifiques :

- De la recherche à l'enseignement, 10 septembre à l'ESPCI. Organisateur : J.-P. Foulon.  
[www.societechimiquedefrance.fr/fr/enseignement-formation.html](http://www.societechimiquedefrance.fr/fr/enseignement-formation.html)
- La chimie du XXI<sup>e</sup> siècle, 15-16 septembre à l'UPMC. Organisateurs : J. Livage et M. Rochet.  
[www.anneechimie.upmc.fr](http://www.anneechimie.upmc.fr) ; [www.entre-sciences.msh-paris.fr](http://www.entre-sciences.msh-paris.fr)
- L'Academia Europaea et la chimie, 20-22 septembre à l'Unesco. Organisateurs : M. Che et I. Tkatchenko pour l'Academia Europaea.  
[www.acadeuro.org](http://www.acadeuro.org)
- Enseignement de la chimie pour un développement industriel durable, 23 septembre au CNRS. Organisateurs : B. Sillion et P. Chaquin pour les divisions « Chimie industrielle » et « Enseignement-Formation ».  
[www.scf-colloque-enseignement-industrie.fr](http://www.scf-colloque-enseignement-industrie.fr)
- La chimie, ses interfaces, ses applications, 4 octobre à l'Académie des sciences. Organisateurs : M. Fontecave et G. Férey.  
[www.academie-sciences.fr/activite/conf/debat\\_041011.pdf](http://www.academie-sciences.fr/activite/conf/debat_041011.pdf)
- Chimie et physique pour le futur, 5 octobre à la réunion de la Société Française de Physique. Organisateur : S. Pommeret (division Chimie physique).  
<http://sfp.in2p3.fr>

Quel festival ! Probablement, la désignation de 2011 comme Année internationale de la chimie explique-t-elle cette surabondance, riche mais un rien frustrante pour les auditeurs. La richesse ? Partout, on peut admirer le socle de ce que la chimie française a de mieux à montrer : honneur à notre médaillé d'or 2010 Gérard Férey, que l'on retrouvait dans cinq des six manifestations citées – dont une fois comme co-organisateur. Mais la catalyse était là avec ses applications à l'énergie (dont les ambitieuses perspectives de domestiquer la photosynthèse), ainsi que la belle école française sur les matériaux bio-inspirés qui ouvre des perspectives même sur les applications futures aux matériaux pour l'énergie ; l'interface chimie-biologie était également présente, bien entendu, bien que sa séparation entre deux communautés (tirillée entre chimistes et biologistes qu'elle est) en éloigne certains représentants. La frustration ? Bien sûr, le public a pu se sentir écartelé entre ces manifestations ; il est toutefois resté assez enthousiaste pour que les organisateurs ne s'en aperçoivent pas.

Il faut rendre un hommage appuyé aux organisateurs : ils ont tous réussi des réunions de qualité – sachant mobiliser les meilleurs – et ont de plus tous travaillé des formules inventives destinées à des publics variés et faisant ressortir le dynamisme de la discipline. C'est ainsi que « De la recherche à l'enseignement » a réuni, un samedi, une centaine de professeurs du secondaire et des classes préparatoires, heureux de voir la recherche en chimie en marche ; que « La chimie du XXI<sup>e</sup> siècle » comme la 23<sup>e</sup> conférence annuelle de l'Academia Europaea ont associé à la chimie pure des travaux de sciences humaines – les chimistes de l'analyse et des matériaux pour le thème « Chimie et art », mais aussi la brillante Bernadette Bensaude Vincent toujours d'accord pour braver un milieu qu'elle sait méfiant.

Ce bel ensemble de manifestations laisse deux impressions fortes. Il souligne la haute qualité de la science en chimie qui, loin de s'affaiblir de ce qu'elle se préoccupe souvent de ses retombées, en paraît plus ambitieuse. Il démontre aussi qu'assumant sa position entre science pure, science en interface et science d'applications, la chimie – exemplaire en cela par rapport aux autres disciplines – se trouve en résonance avec les demandes que la société adresse de plus en plus à la science en général.

Au-delà de présentations brillantes, c'est à un mouvement scientifique de fond que nous ont conduits ces manifestations. De fond, vraiment, car l'enseignement emboîte le pas et, par exemple sous le drapeau du développement durable, entreprend d'installer de nouvelles approches pour former les générations montantes de lycéens – les adultes de bientôt – vers, de nouveau, des vocations scientifiques.

Paul Rigny



- Le 6 février 2012 **Le nouvel étiquetage des produits chimiques dangereux**  
à GIF SUR YVETTE (91)
- Du 13 au 16 mars 2012 **Outils de caractérisation de particules colloïdales en suspension**  
à PARIS (75)
- Du 19 au 23 mars 2012 **Acquisition, traitement et interprétation des spectres RMN**  
à TOULOUSE (31)
- Le 20 mars 2012 **Le mouillage**  
à PARIS (75)
- Le 21 mars 2012 **Colloïdes et nanoparticules**  
à PARIS CEDEX 05 (75)
- Du 22 au 23 mars 2012 **Le risque chimique : connaissance et prévention niveau I**  
à GIF SUR YVETTE (91)
- Le 30 mars 2012 **Le risque chimique CMR**  
à GIF SUR YVETTE (91)
- Stage à la carte - Nous consulter. **Méthodes de détection d'adultération dans les arômes et les denrées alimentaires**  
à VILLEURBANNE (69)

**Centre de ressources en formation**  
Un besoin de formation particulier ?  
Contactez-nous au 01.69.82.44.96

Catalogue, programmes et inscriptions : 01 69 82 44 55 - <http://cnrsformation.cnrs-gif.fr>

## Clôture de l'Année internationale de la chimie

Partout dans le monde, tout au long de l'année, la mobilisation pour faire vivre l'AIC a été très forte. De nombreuses manifestations ont accompagné sa clôture, dont les cinq détaillées ci-après.

### Official Closing Ceremony December 1st, Brussels

The UN International Year of Chemistry (IYC) 2011, decreed by the UN General Assembly under the auspices of UNESCO and of the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) has encountered a worldwide success on this anniversary year of the Nobel Prize in Chemistry awarded to Marie Curie. The enthusiasm of youth, teachers, researchers, the contribution of industries and the public's interest have contributed to creating an international awareness of the importance of chemistry and its vital contribution to the well-being of humankind.

The IYC closing ceremony emphasized the creativity and the potential of Chemistry to address the challenges facing our societies. High level speakers and young leaders explored and debated how chemistry is vital for solving our most critical global problems including food, water, health, energy, habitat, and more.

### Clôture de l'AIC à Lyon 13 décembre

Clôture l'Année internationale de la chimie de manière ouverte sur les enjeux et perspectives de la chimie régionale, et replacer la chimie au cœur des préoccupations et des besoins futurs :

- Ouverture par Gérard Guilpain (président de l'UIC Rhône-Alpes).
- Présentation du Contrat d'étude Prospective Chimie-Environnement Rhône-Alpes.
- Étude d'opinion « Les Français et la chimie ».
- Signature officielle « Monographies des sites chimiques Rhône-Alpes ».
- Clôture de l'AIC par Jean-François Carencu (préfet de la région Rhône-Alpes).

### Cérémonie de clôture de la célébration du Centenaire de l'attribution du prix Nobel de chimie à Marie Skłodowska-Curie 25 novembre 2011, au Château Royal de Varsovie

La célébration organisée parallèlement par les milieux scientifiques français et polonais a eu lieu sous le haut patronage des présidents des deux pays. Ce jubilé a été accompagné d'une série de manifestations et de médiations scientifiques, de concours, d'expositions, de manifestations théâtrales et musicales qui se sont tenus en France et en Pologne tout au long de cette année. Pour souligner l'importance de cet anniversaire, les deux chambres du Parlement polonais ont déclaré 2011 Année Maria Skłodowska-Curie. Les ministres de différents départements tels que l'Économie, la Science et l'Enseignement supérieur, les Affaires étrangères et la Culture ont apporté leur patronage à cette cérémonie.

Deux expositions, « Jalons de la chimie polonaise » et « Les femmes dans la science », un concert de musique classique et la présentation de livres et de timbres-poste émis à cette occasion accompagnaient cette cérémonie.

• Cérémonie d'ouverture à retrouver sur : [www.dailymotion.com/video/xixtbo\\_celebration-du-centenaire-de-l-attribution-du-prix-nobel-de-chimie-a-marie-curie-a-la-sorbonne-samed\\_tech](http://www.dailymotion.com/video/xixtbo_celebration-du-centenaire-de-l-attribution-du-prix-nobel-de-chimie-a-marie-curie-a-la-sorbonne-samed_tech)

### Clôture de l'AIC en Midi-Pyrénées 13 décembre, Cahors

#### Conférence

- « De Marie Curie à Paul Sabatier » par Armand Lattes (professeur émérite à l'Université Toulouse 3-Paul Sabatier).

#### Interventions de clôture

- Par Jean-Marc Vayssouze-Faure (maire de Cahors), Martin Malvy (président de la région Midi-Pyrénées), Roland Morancho (délégué régional à la Recherche et la Technologie Midi-Pyrénées).

- Présentation d'une vidéo des événements AIC 2011 en Midi-Pyrénées par Lydie Valade (présidente de « Chimie pour tous en Midi-Pyrénées »).

#### Buffet dînatoire avec animations

- « Tableau périodique version œnologique » par Thierry Talou en partenariat avec Trufarome-Pebeyre.

- « Marie Curie 1867-1934 », exposition du musée Curie.

#### Spectacle

- « Les lueurs de la rue Cuvier » par Théâtre Extensible et Prodigima Films.



### Clôture de l'AIC à Paris avec Arkema

#### 5 décembre, Palais de la découverte

Thierry Le Hénaff (PDG d'Arkema) et Jacqueline Lecourtier (directrice générale de l'Agence Nationale de la Recherche) ont partagé avec le public les grands enjeux de la chimie du futur lors d'un échange animé par Yann Lavoix, journaliste à France 2. La soirée s'est prolongée par un parcours de découvertes scientifiques autour des dernières innovations d'Arkema.

**Bonne fin d'année.**  
L'AIC s'achève, mais les actions continuent pour promouvoir la chimie !

# L'identification humaine en police scientifique

L'utilisation volontaire des empreintes digitales pour authentifier ou signer des documents est une pratique qui remonte aux premiers siècles de notre ère. À la fin du XIX<sup>e</sup> siècle, les premiers systèmes de classification apparaissent, dont celui du chef de la police londonienne Sir Edward Henry en 1900, qui reste encore actuellement le plus utilisé dans le monde. Depuis un siècle, l'utilisation des empreintes digitales pour identifier des suspects sur les lieux d'un crime n'a cessé de progresser, en grande partie grâce aux évolutions apportées par l'introduction de différents réactifs chimiques, la découverte de nouvelles technologies et l'utilisation des propriétés corpusculaires de la lumière. Ces traces physiques restent d'une pertinence redoutable pour identifier un individu. Depuis le milieu du XX<sup>e</sup> siècle, le code génétique humain, au travers du décryptage de l'ADN, a apporté le deuxième pilier de l'identification humaine dans l'enquête de police. La volonté de trouver un maximum de preuves scientifiques exploitables pour la justice et les découvertes scientifiques dans les disciplines « traditionnelles » que sont la biologie, la chimie, la physique et les mathématiques engendrent des avancées régulières dans ces domaines complémentaires de l'identification humaine.

## Les traces papillaires

Les traces papillaires, qui sont laissées par tout individu sur tout type de support touché, désignent l'ensemble des empreintes digitales et palmaires. Ces dernières, généralement invisibles à l'œil nu (on parle alors de traces latentes), sont composées de résidus de sécrétions de la peau (sueur eccrine : sécrétée directement à la surface de la peau, sébum, etc.) et de cellules épithéliales provenant de la desquamation de la peau (processus de renouvellement de la peau) (*figure 1*).



Figure 1 - Empreinte digitale.

Afin de révéler ces traces, de nombreux processus chimiques ou physico-chimiques ont été développés tout au long du siècle passé. Les plus classiquement utilisés sont listés dans le *tableau 1*.

Tableau 1 - Quelques réactifs de révélation des traces papillaires.

Principaux réactifs	Nature et type de surface
Cyanoacrylate	Surfaces lisses
Ninhydrine (2,2-dihydroxyindan-1,3-dione)	Surfaces poreuses
DFO (1,8 diazafluoren-9-one)	Surfaces poreuses
Poudres	Surfaces poreuses, surfaces lisses, non poreuses, caoutchouc, cuir, métal, cire
Fluorescence	Surfaces lisses, surfaces non poreuses

## Techniques innovantes

Malheureusement, certaines traces papillaires ne sont pas détectables à l'aide de ces techniques pour diverses raisons : faibles sécrétions, surfaces, conditions de conservation des supports où se trouvent les empreintes... Pour pallier à cela, de nouvelles méthodes de détection sont actuellement en développement et s'annoncent très prometteuses, parmi lesquelles on trouve :

- l'utilisation de nanoparticules de silice ou de nanocristaux semi-conducteurs (appelés également « quantum dots ») sur lesquels des molécules organiques ou des chaînes carbonées sont greffées,
- la reconnaissance antigène/anticorps à l'aide d'anticorps dirigés contre des protéines constitutives des sécrétions de la peau,
- la combinaison de processus optiques et électrochimiques permise par les avancées réalisées dans les techniques de multidéposition métallique (procédé sol-gel).

## L'empreinte génétique

Avec l'évolution des technologies, l'identification humaine se fait non seulement par le biais des empreintes digitales, mais également par l'ADN (acide désoxyribonucléique) : on parle alors d'empreinte génétique.

Les informations relatives au fonctionnement de tout être vivant sont contenues dans l'ADN. Ce biopolymère, contenu en partie dans le noyau des cellules, est composé d'une répétition de nucléotides, eux-mêmes constitués d'un sucre (le désoxyribose), d'un groupement phosphate et d'une base azotée (soit de type purique : l'adénine ou la guanine, soit de type pyrimidique : la cytosine ou la thymine). Le sucre et le groupement phosphate forment le squelette de la molécule d'ADN. Les bases s'associent sur ce squelette formant un enchaînement, le code génétique, spécifique à chaque individu (*figure 2*). À partir de ce code, on peut extraire des informations situées dans des zones particulières de l'ADN appelées microsattellites ou STR (« short tandem repeat »). Ces courtes séquences nucléotidiques (de deux à six paires de bases) polymorphes, c'est-à-dire dont le nombre de répétitions est variable d'un individu à un autre, sont utilisées comme marqueurs génétiques. La carte d'identité réalisée à partir de ces marqueurs est appelée le profil génétique.

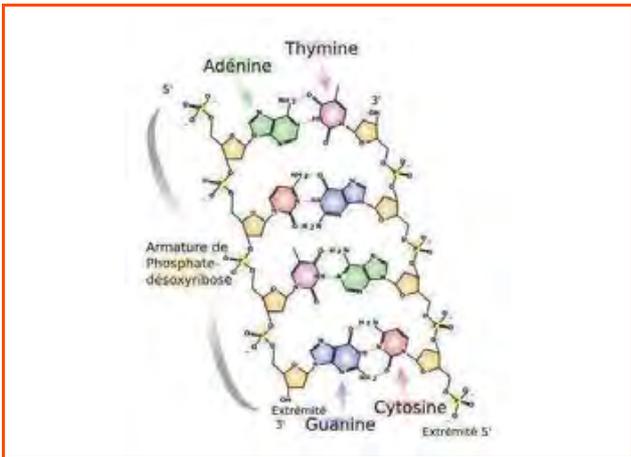


Figure 2 - Squelette de la molécule d'ADN.



Figure 3 - Exemple de révélation de trace de sang.

Tableau II - Réactions d'orientation.		
Matériel biologique	Test	Réaction observée
<b>Sang</b>	Kastle-Meyer	Coloration rose en présence d'hémoglobine
	Leucomalachite vert	Coloration bleu-vert en présence d'hémoglobine
	Bluestar®	Chimiluminescence (en présence de peroxyde d'hydrogène)
	Luminol (3-aminophthalhydrazide)	en présence d'hémoglobine
<b>Sperme</b>	Phosphatase acide	Coloration violette en présence d'alpha-naphtol et de sel de diazodium
	PSA (« prostate specific antigen »)	Test immunochromatographique coloré
<b>Salive</b>	Phadebas	Coloration bleue en présence d'amylase
	Lugol	Pas de réaction colorée en présence d'amylase
<b>Urine/Fèces</b>	DMAC (para-diméthylaminocinnamaldéhyde)	Coloration magenta en présence d'urée
	Acide picrique	Coloration rouge en présence de créatinine
	Urobilinogène/urobiline	Complexe fluorescent sous UV en présence d'une solution alcoolique d'acétate de zinc

### Réactions d'orientation

Tout individu laisse des traces biologiques sur son passage. Très souvent, ce sont des traces dites de contact, qui contiennent une faible quantité de cellules, comme les traces papillaires ; mais on trouve également des traces dites riches contenant de nombreuses cellules, comme la salive, le sang, etc.

Afin d'identifier et de localiser ces traces riches sur des objets ayant servi à commettre une infraction ou présents sur les lieux de l'infraction, pour ensuite les prélever et extraire l'ADN, plusieurs réactions dites d'orientation peuvent être utilisées (figure 3). Ces dernières, résumées dans le tableau II, permettent de catégoriser les traces.

À partir des traces prélevées, l'établissement du profil génétique se fera à l'aide de la technique de PCR (« polymérase chain reaction ») pour augmenter considérablement la quantité d'ADN présente. Cette technique, développée dans les années 1980, a non seulement permis à la biologie moléculaire, grâce à l'utilisation des marqueurs génétiques, de faire un bond considérable, mais a également marqué un tournant dans les investigations policières.

Les progrès des sciences irriguent les techniques et procédés dans de nombreux domaines de la société,

notamment pour la police technique et scientifique où l'on a pu noter une accélération particulièrement marquée au cours de la décennie passée. De nouvelles méthodes plus sensibles sont perpétuellement recherchées afin de progresser dans l'identification humaine. En effet, malgré l'essor de la génétique dans le domaine de la police technique et scientifique, une multitude de traces restent encore à ce jour inexploitable à cause des conditions de conservation des preuves ou bien de la faible quantité de matériel présent.

### Pour aller plus loin

- Henry Sir E.R., *Classification and Uses of Fingerprints*, 1900, Londres, HMSO, 7<sup>th</sup> ed., 1934.
- Sodhi G.S., Kaur J., The forgotten Indian pioneers of fingerprint science, *Current Science*, 2005, 88(1), p. 185.
- Fingermarks and other impressions left by the human body, *Interpol, 16<sup>e</sup> Colloque international de police scientifique*, A. Becue, N. Egli, C. Champod, P.A. Margot (eds), 2010, p. 222.
- Becue A., Les nanoparticules, une nouvelle arme contre le crime, *L'Act. Chim.*, 2010, 342-343, p. 52.
- *Revue internationale de criminologie et de police technique et scientifique*, avril-juin 2009, vol. LXII, n° 2, p. 18.
- Briant E., La chimie dans les empreintes génétiques, *L'Act. Chim.*, 2010, 342-343, p. 45.

Cette fiche a été préparée par **Emmanuelle Briant-Gicquel**, ingénieur-responsable dossier à l'Institut National de Police Scientifique, INPS-LPS Lyon-Section Biologie Trace, 31 avenue Franklin Roosevelt, F-69134 Écully Cedex (emmanuelle.briant@interieur.gouv.fr). Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par un comité éditorial mené par Jean-Pierre Foulon, Véronique Nardello-Rataj et Michel Quarton (contact : bleneau@lactualitechimique.org).



**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	Étranger	France / Étranger		France / Étranger
Particuliers	<input type="checkbox"/> 95 €	<input type="checkbox"/> 100 €	<input type="checkbox"/> 55 €		(pour les lycées et les institutions) <input type="checkbox"/> 400 €
Lycées	<input type="checkbox"/> 110 €	<input type="checkbox"/> 130 €	<input type="checkbox"/> 70 €		<input type="checkbox"/> 400 €
Institutions	<input type="checkbox"/> 195 €	<input type="checkbox"/> 205 €	<input type="checkbox"/> 155 €		<input type="checkbox"/> 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 [www.lactualitechimique.org](http://www.lactualitechimique.org)

**Numéros spéciaux** également disponibles en **version électronique** sur le site à un tarif préférentiel

- Chimie et société (sept. 2011) : 24 €
- La chimie prépare notre avenir, vol. 2 (juin-juil.-août 2011) : 32 €
- La chimie prépare notre avenir, vol. 1 (janv.-fév. 2011) : 32 €
- La chimie mène l'enquête (juin-juil.-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 (déc. 2009) : 24 €
- Electrochimie & 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 l'habitat (à paraître fin 2011)
- 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 [www.edition-sciences.com](http://www.edition-sciences.com)



**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](mailto:adhesion@societechimiquedefrance.fr) - [www.lactualitechimique.org](http://www.lactualitechimique.org)**

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

Analytical  
and  
Bioanalytical Chemistry



Springer

the language of science

Les journaux de ChemPubSoc\*

\* ChemPubSoc regroupe 14 sociétés de chimie européennes, dont la SCF



WILEY-VCH



ChemPubSoc  
Europe

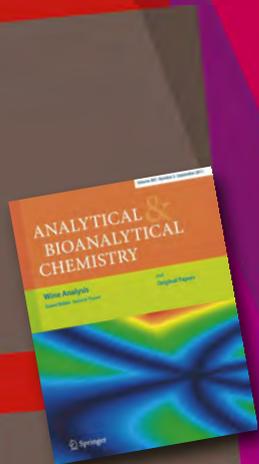
- Chemistry, a European Journal
- European Journal of Organic Chemistry
- European Journal of Inorganic Chemistry
- ChemBioChem
- ChemCatChem
- ChemMedChem
- ChemPhysChem
- ChemSusChem

**Nouveau !**  
- ChemistryOPEN  
- ChemPlusChem

L'Actualité Chimique



Société Chimique de France



**NOUVEAU !**

Call for Papers

Call for Papers

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