

l'actualité chimique

Le journal de la Société Chimique de France
Avril 2014 - N° 384

**Faut-il craindre le Gardasil® ?
Liaison chimique : forces ou énergie ?
Électrochimie et synthèse de porphyrines**



Société Chimique de France



Enfin!

Un spectromètre de
masse destiné au chimiste
L'expression CMS
(Compact Mass Spec)

Advion

20 ans d'expérience en
spectrométrie de masse

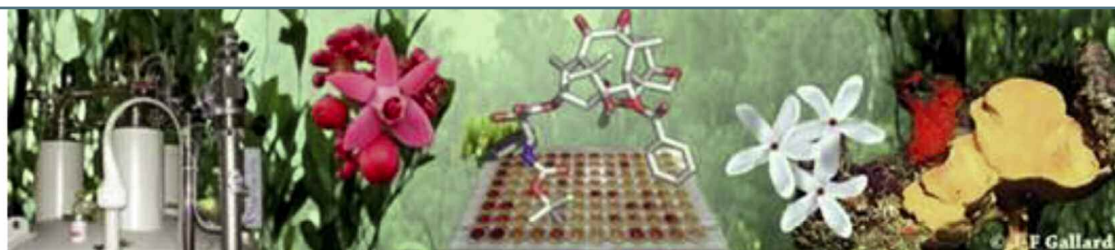
www.expressioncms.com
info@advion.com

Simple et
multitâche

- ✓ **Suivi de réactions**
Identification directe des
spots CCM en 30 secondes
- ✓ **Identification de composés**
Identification rapide du
composé en moins de
30 secondes par FIA/CMS
- ✓ **Purification de produits**
Purification par masse à
partir de l'analyse SFC,
Flash ou LCPrep
- ✓ **Identification d'impuretés**
Sensibilité LC/MS sur tout
système U(H)PLC

peu onéreux
à l'usage

Compact
Rapide
Simple
& Abordable!



Institut de Chimie des Substances Naturelles

Créé en 1959, l'ICSN est un laboratoire propre du Centre National de la Recherche Scientifique, où 51 chercheurs, 60 ingénieurs et techniciens, 94 étudiants et post-doctorants assurent le développement des recherches portant sur la chimie des composés originaires des substances naturelles.

Situé au sein du Campus du CNRS à Gif-sur-Yvette, l'Institut dispose d'un des meilleurs parcs RMN et Spectrométrie de Masse d'Europe, d'un équipement de pointe pour le développement de méthodologies de synthèses et d'une unité pilote de purification et de fermentation.

Deux médicaments antitumoraux actuellement sur le marché international : la Navelbine® et le Taxotère® sont issus des recherches de l'Institut et développés respectivement par les Laboratoires Pierre Fabre et les Laboratoires Sanofi-Aventis.

**Pour tout renseignement, dons, legs... contacter : Professeur Max MALACRIA, Directeur
Institut de Chimie des Substances Naturelles**

CNRS
91198 Gif-sur-Yvette Cedex
Tél. : (33)1 69 82 45 93 - Fax : (33)1 69 07 77 52
E-mail : max.malacria@cnrs.fr



RÉDACTION

Rédactrice en chef : Rose Agnès Jacquesy
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 : Pierre Miquel

Comité des rubriques :

Recherche et développement : Rose Agnès Jacquesy,
 Industrie : Jacques Bousquet, Enseignement et formation : Katia Fajerberg, TP : Xavier Bataille, 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, En bref : Séverine Bléneau-Serdel et Roselyne Messal, Actualités de la SCF et Agenda : Roselyne Messal, Livres et médias : Yves Dubosc

Comité de rédaction :

P. Arpino, J. Belloni, E. Bordes-Richard, J. Buendia, C. Cartier dit Moulin, C. de Novion, R.-E. Eastes, J. Fournier, P. Massiani, M.-T. Ménager, C. Monneret, N. Moreau, J.-M. Paris, P. Pichat, A. Picot, M. Quarton, J. Rangapanaiken, F. Rocquet, H. Toulhoat, L. Valade, M. Verdager, P. Walter

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
 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
 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, www.edif.fr
 Index des annonceurs : p. 5

© SCF 2014 - Tous droits réservés

Dépôt légal : avril 2014

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 1^{er} 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 2014 - L'ACTUALITÉ CHIMIQUE

(11 numéros par an)

Abonnement papier + électronique

Particuliers : France 100 € - Étranger 105 €

Institutions : France 200 € - Étranger 210 €

Lycées : France 110 € - Étranger 130 €

Abonnement électronique seul (France/Étranger)

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

Membres de la SCF : abonnement inclus

dans la cotisation ou à tarif préférentiel

Abonnement : SCF, Nadine Colliot

250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris

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

abonnement@lactualitechimique.org

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

Éditorial

2

D'hier à aujourd'hui ; l'industrie en France, et en particulier l'industrie chimique. À l'occasion de la Semaine de l'industrie (7-13 avril 2014), par **R.A. Jacquesy** 2

Clin d'œil étymologique

3

À propos de la lignine, par **P. Avenas** 3

Chroniques

4

De la difficulté d'éliminer les « armes chimiques » de Syrie, par **J.-C. Bernier** 4

À propos de

6

Les nouveaux anticoagulants oraux et le Gardasil[®] sur le banc des accusés, par **C. Monneret** 6

Recherche et développement

8

Substitutions nucléophiles sur porphyrines oxydées : une voie simple et originale d'obtention de systèmes multiporphyriniques par électrochimie, par **D. Schaming** et **L. Ruhlmann** 8

Prix Jeune chercheur 2013 de la division Chimie physique

L'autoconstruction de films de polyélectrolytes : approche morphogénique, par **F. Boulmedais** 14

Physico-chimie des interfaces chargées : modélisation multi-échelle et applications pour l'énergie, par **B. Rotenberg** 21

Enseignement et formation

29

Liaison(s) chimique(s) : forces ou énergie ? En tout cas, électrostatique !, par **P. Chaquin**, **C. Gutli** et **P. Reinhardt** 29

Les travaux pratiques

Titrages acido-basiques en TP d'investigation, par **L. Heinrich** et **M. Benaskar** 38

Histoire de la chimie

46

Les chimistes, leurs institutions et leurs sociétés savantes entre les deux guerres. IV - Albin Haller et la formation des chimistes français (1915-1925) : projets et réalisations, par **E. Langlinay** 46

En bref

52

Livres et médias

57

Agenda

60

Actualités de la SCF

61

Un point sur

63

La séparation des terres rares par extraction liquide-liquide, par **A. Lévêque** 63



Couverture :

Anatomie d'un ver exposé aux nanoparticules de TiO₂, Quentin Le Trequesser (ICMCB), finaliste du concours « Images de chimistes » 2013 organisé par le Club de jeunes de la section Aquitaine de la SCF (www.lactualitechimique.org/spip.php?article16).

Photo d'un nématode appelé *Caenorhabditis elegans* dont les parois musculaires ont été traitées avec un agent fluorescent rouge. En bleu apparaissent les noyaux cellulaires. Des nanoparticules de dioxyde de titane fonctionnalisées avec de la fluorescéine (vert) sont visibles dans l'intestin du ver. © LE TREQUESSER Quentin/SCF, 2013.

Conception graphique Mag Design - www.magdesign.info



D'hier à aujourd'hui, l'industrie en France, et en particulier l'industrie chimique

À l'occasion de la Semaine de l'industrie (7-13 avril 2014)

En 1988, *Le Monde* publiait une grande page sur « Les transformations de la chimie », sous-titrée « Bénéfices records au premier trimestre ». Selon les chiffres du Crédit commercial de France (CCF) publiés en janvier 1988, l'Europe se trouvait alors au cœur du commerce chimique mondial. À l'époque, la chimie tenait une place de tout premier plan dans le paysage industriel de la France, la troisième après la construction mécanique et l'automobile, avec un chiffre d'affaires de 287 milliards (Md) de francs (soit environ 44 Md d'euros), dont près de 40 % à l'exportation, et un excédent commercial dégagé de 21 Md de francs. Ses investissements (14 Md) et ses dépenses de recherche (15 Md) représentaient ainsi 20 % de l'ensemble de ces dépenses dans le secteur de l'industrie. Entre 1970 et 1987, la production de l'industrie chimique a progressé de 90 % environ, contre 35 % pour l'ensemble de l'industrie française.

Mais la même étude du CCF soulignait que, malgré des chiffres encourageants, la productivité européenne restait faible par rapport à celle de l'industrie chimique américaine, le chiffre d'affaires de cette dernière étant de 192 200 dollars par salarié contre 119 400 dollars en Europe. En cause : un effort insuffisant de restructuration et de modernisation des installations, et un investissement relativement timide en R & D. Rappelons qu'à cette époque, en France, la R & D de l'industrie chimique, dont la pharmacie, était largement financée sur fonds propres, alors que celle de l'industrie automobile était subventionnée, et qu'elle était assurée jusqu'à 80 % par l'État pour l'aéronautique et l'espace.

C'était il y a presque 25 ans. Où en sommes-nous maintenant ? L'industrie française a perdu quelques deux millions d'emplois, dont une partie a bénéficié aux services, notamment à des services financiers. La désindustrialisation comme facteur de progrès, d'équilibre du commerce extérieur et autres bénéfices a même été enseignée à l'ENA.

La tradition centralisée de la France et le culte du diplôme ont certes permis la gestion de grands programmes technologiques liés à la souveraineté nationale (nucléaire, espace, défense, etc.), ainsi que la constitution de grands acteurs industriels comme EDF, Areva, Thalès ou Safran... Mais les grands groupes internationaux n'ont pas toujours, bien au contraire, favorisé l'emploi de production en France, préférant s'implanter dans des pays à la fois proches des marchés et avec une main d'œuvre peu coûteuse. Comment s'étonner alors que 52 % des dirigeants des PME françaises de plus de dix salariés n'envisagent pas de développer leur entreprise*. Souffrant du « syndrome de Peter Pan », davantage que leurs homologues allemands, ils se sentiraient peu légitimes, mal compris, complexés, et surtout rejetés par un environnement entretenu dans sa crainte des risques industriels, notamment chimiques, fantasmés plus

souvent qu'avérés (le classique « *Not in my backyard* »). La formation elle-même pêche par le mépris dont sont chargées les filières techniques et le peu d'implication de nos industriels dans la formation professionnelle, initiale et continue.

Or, il y a une vingtaine d'années, les succès économiques allemands, et japonais surtout, étaient déjà attribués à l'existence d'un réseau de PME et ETI (entreprises de taille intermédiaire), fers de lance de la compétitivité et pourvoyeuses d'emplois. On dénombre 4 600 ETI en France – soit trois fois moins qu'en Allemagne –, alors qu'elles y réalisent 38 % des investissements globaux, 33 % de nos exportations et emploient 30 % des salariés.

Les « Quarante piteuses » (par opposition aux « Trente glorieuses »), qui ont vu le déclin de l'industrie, ont été caractérisées – est-ce un hasard ? – par le remplacement des scientifiques à la tête de nombre de grands groupes par des gestionnaires, tous secteurs confondus. Souvent issus d'écoles de commerce prestigieuses, et rejoints par un certain nombre d'ingénieurs ou de normaliens attirés par les hauts salaires, les uns et les autres étaient influencés par les méthodes de gestion américaines. Ils ont ainsi été aisément convaincus que les pays émergents étaient concurrentiels non seulement en termes de coût, mais également sur le plan technologique, et qu'il fallait leur laisser le champ libre pour la production de biens divers...

La tendance récente, liée semble-t-il à la crise de 2008, du retour de scientifiques, ingénieurs ou docteurs es sciences, parfois détenteurs d'un double diplôme en management, parmi les dirigeants de grandes entreprises ouvre de nouvelles perspectives. Leur formation leur permet de mieux appréhender la complexité du monde et des marchés, tout en conservant un sens critique et une forme d'humilité leur rappelant si besoin était qu'une solution n'est la meilleure que dans un contexte donné et à un moment donné. Cette aptitude à analyser et à apprendre, couplée à des compétences managériales, explique la multiplication des alliances comme celle de Centrale Paris en cours de fusion avec Supélec et qui se rapproche de l'ESSEC, ou le couple lyonnais EM (Ecole de management) et Centrale...

Si ces nouveaux chefs d'entreprise, nantis d'une solide formation scientifique et sensibles au concret plus qu'à l'immatériel, prenaient la responsabilité de notre patrimoine industriel, alors peut-être la France pourrait-elle construire un réseau actif et compétitif internationalement, en appui ou non aux grands projets que notre colbertisme initie. La chimie française – son industrie et sa recherche, publique et privée – y retrouverait alors la place qu'elle mérite et qui lui revient.

Rose Agnès Jacquesy
Rédactrice en chef

* Enquête OSEO, 2008.

« Vers une industrie moins... industrielle ? »

L'économie française, comme beaucoup d'économies développées, se désindustrialise à un rythme rapide, souvent jugé préoccupant. Cette évolution du tissu productif est plus profonde qu'il n'y paraît. Au-delà d'un basculement de la production et des emplois depuis les secteurs industriels vers les secteurs de services, les activités des entreprises deviennent plus complexes et plus diversifiées, au point que la frontière entre services et industrie est aujourd'hui difficile à cerner. L'exploration des données de bilan des entreprises françaises révèle que 83 % des entreprises industrielles ont une production de services pour autrui et que près du tiers produisent, en réalité, plus de services que de biens. Entre 1997 et 2007, cette tendance à produire des services s'est renforcée. Cette « servitisation » de l'industrie suggère qu'un processus de désindustrialisation est aussi à l'œuvre au sein même des entreprises industrielles. »

Matthieu Crozet et Emmanuel Millet

Extrait de la lettre du CEPII (février 2014, n° 341).

À propos de la lignine

Où l'on voit qu'un mot peut changer de sens en voyageant, et que d'autre part, les noms du bois sont très variés en Europe...

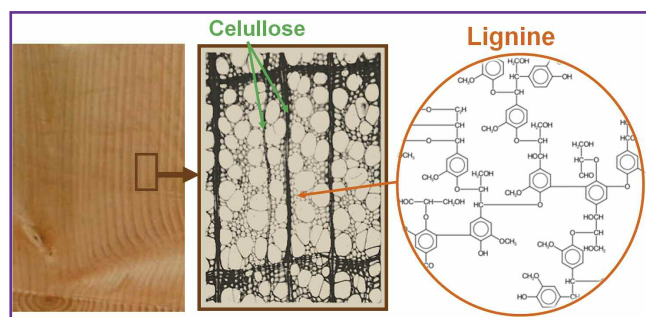
Le nom *lignine* apparaît en français dans la *Théorie élémentaire de la botanique* (1813) du Genevois Augustin de Candolle, qui créait ainsi un terme scientifique pour ce que l'on nommait alors le *corps ligneux*, ou le *ligneux* d'un végétal, ou tout simplement le *bois* dans le cas d'un arbre. Ce nom nouveau était formé, comme l'adjectif *ligneux*, sur le latin *lignum*, « bois », mais avec le suffixe *-ine* d'une substance. Au fond, *lignine* était alors pratiquement synonyme de *bois*, loin donc de sa signification actuelle.

Le bois, un matériau composite avant la lettre

C'est le chercheur français Payen qui met en évidence en 1838-1839 les deux composantes principales du bois : d'une part ce qu'il nomme la *cellulose*, et d'autre part une matière enrobant cette cellulose, et qu'il qualifie de « *matière spéciale, qui serait le ligneux proprement dit.* » On remarque qu'il n'emploie pas le nom *lignine*, ni dans son sens initial de 1813, ni dans son sens actuel.

Bien plus tard, en 1856, le chercheur allemand Schulze s'inspire du français *lignine*, encore peu usité, pour créer en allemand le nom *Lignin*, désignant cette fois non pas le bois mais l'une de ses composantes : cette matière enrobant la cellulose, appelée depuis lors en français *lignine*.

Le nom français *lignine* a donc pris sa signification actuelle après un aller et retour par l'allemand. D'autre part, il s'est généralisé : *lignin* en anglais, *lignina* en italien et en espagnol... ou par exemple リグニン en japonais, ce qui se prononce à peu près comme *lignine*.



La lignine est un polymère tridimensionnel aromatique, qui s'apparente à une résine phénolique. Un tissu végétal est ligneux lorsque la proportion de lignine dépasse 15 à 20 %.

La lignine, la ligne... et le lin ?

Y aurait-il un rapport étymologique entre *lignine*, *ligneux* et le nom d'une *ligne* ? À cause des lignes qui semblent dessinées sur la tranche du bois coupé, comme si *ligneux* voulait dire « plein de lignes » ?

En fait *ligne* vient du latin *linea*, qui est simplement le féminin de l'adjectif *lineus*, « en lin », dérivé de *linum*, « lin » : autrement dit, étymologiquement, une *ligne* est un fil de lin, de même d'ailleurs qu'un *linge* est un tissu de lin. Plus inattendu peut-être, en génie chimique, on parle de *liner* (nom emprunté à l'anglais) pour désigner le revêtement intérieur d'un tuyau ou

d'un réacteur, mais au premier sens, *liner* désigne en anglais la doublure, à l'origine en lin, d'un vêtement.

Cependant, le lin ne ressemble pas à du bois, et, de fait, *lignum*, « bois », ne vient pas du tout de *linum*, « lin ».

Deux noms pour le bois en latin

La véritable origine de *lignum* remonte au verbe latin *legere*, dont le premier sens était « ramasser, cueillir », à cause du bois mort que l'on ramasse pour alimenter le foyer. Étymologiquement, *lignum* désigne donc le bois à brûler, par opposition à un autre nom latin, *materia*, qui désigne la matière ou le matériau en général, et plus particulièrement le bois en tant que matériau de construction. On retrouve d'ailleurs ces deux noms en espagnol : *leña*, « bois à brûler », et *madera*, « bois d'œuvre ». En revanche, en italien, *legno* s'emploie pour désigner, sans distinction, le bois en général.

Encore d'autres noms du bois

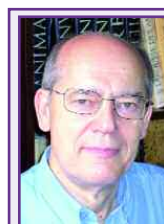
Dans d'autres langues, le nom du bois n'est pas lié au fait qu'on le ramasse, ni à ses qualités de matériau, mais simplement au fait qu'il vient des arbres et que les arbres forment des forêts, grandes ou petites. Ainsi en français *bois*, issu du francique **bosk*, « buisson », désigne à la fois le bois en tant que groupement d'arbres et le bois en tant que matériau. Il en est de même en anglais avec *wood*, ainsi qu'en ancien allemand avec *Holz*, dont le sens s'est finalement restreint en allemand moderne au bois matériau, alors que *Wald* s'est imposé pour désigner les forêts et les bois.

En grec, *hulê*, à l'origine du suffixe *-yle* en chimie (voir « À propos de l'éthane »*), prend également toutes les significations depuis la forêt jusqu'au bois matériau. L'autre nom grec du bois, *xulon*, désigne plutôt le matériau et les objets en bois, d'où l'élément *xyl(o)-*, « bois », visible dans les noms du *xylène*, découvert dans des produits de distillation du bois, et du *xylose*, ou « sucre de bois », isolé à partir de composants du bois.

Épilogue

On constate une diversité spectaculaire des noms du bois, ne serait-ce qu'à l'intérieur des langues d'Europe (*hulê*, *xulon*, *legno*, *madera*, *bois*, *wood*, *Holz*), alors que le nom *lignine*, avec ses faibles variations d'une langue à l'autre, est compris mondialement, comme de l'espéranto, où d'ailleurs le bois se dit *ligno*.

* « À propos de l'éthane », *L'Act. Chim.*, 2013, 374, p. 3.



Pierre Avenas a été directeur de la R & D dans l'industrie chimique.

Courriel : pier.avenas@orange.fr

De la difficulté d'éliminer les « armes chimiques » de Syrie

Les « armes chimiques »

Bien que le terme soit peu approprié, car les explosifs et poudres à canon ont aussi une formule chimique, les armes chimiques désignent presque essentiellement les gaz utilisés lors des conflits et qui, malgré plusieurs conventions internationales, ont servi plusieurs fois depuis la Grande Guerre (1914-18). Suite à leur utilisation en Syrie en 2013, un compromis visant à éviter toute intervention extérieure a été signé entre la Russie et les États-Unis. Ce compromis, en accord avec les dirigeants syriens, impliquait la destruction de ces vecteurs de destruction massive avec leur inventaire et regroupement fin 2013, et leur destruction, ainsi que celle des centres de production et de stockage d'ici juin 2014. La grande presse s'est fait l'écho des difficultés et retards apportés à cette phase.

Quels sont ces gaz ?

• **Le gaz moutarde**, encore appelé **ypérite**, du nom de la ville d'Ypres en Belgique où il fut employé pour la première fois en 1915. Fabriqué à partir d'éthylène et de chlorure de soufre, il provoque de graves brûlures des muqueuses, attaquant notamment les yeux et les poumons.

• **Le sarin et le tabun** : fabriqués à partir d'isopropanol, ce sont des gaz neurotoxiques innervants qui attaquent les nerfs par inhalation ou contact sur la peau ; la paralysie respiratoire peut provoquer la mort en quelques minutes. Des terroristes japonais appartenant à la secte Aum Shinrikyo avaient répandu du sarin dans le métro de Tokyo en 1995. Cet attentat avait coûté la vie à douze personnes et atteint plus ou moins gravement 5 000 usagers. Encore faut-il préciser que, fabriqué artisanalement, la qualité de la synthèse laissait heureusement à désirer.

• **Le VX** : c'est aussi un gaz innervant, inventé par un centre britannique en 1952. Plus mortel que le sarin, il est dix fois plus puissant. Il est soluble dans l'eau et s'attaque aux systèmes nerveux et musculaires.

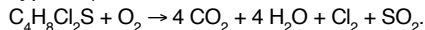
Ces composés organophosphorés sont des inhibiteurs irréversibles de l'acétylcholinestérase, élément clé de la communication entre les neurones et les cellules musculaires ; ils provoquent en particulier la paralysie des muscles respiratoires. L'antidote principal est l'atropine à haute dose, un anticholinergique, associée à des oximes capables de réactiver la cholinestérase.

Les méthodes de destruction

Le Protocole de Genève de 1925 sur la prohibition de l'emploi en temps de guerre de gaz asphyxiants, toxiques ou similaires et de moyens bactériologiques n'a pas empêché les grandes nations d'en fabriquer des stocks « en cas de ». Il a fallu attendre soixante-dix ans après leur première utilisation et la fin de la guerre froide pour que soit signée, en janvier 1993, la « Convention sur l'interdiction de la mise au point, de la fabrication, du stockage et de l'emploi des armes chimiques et sur leur destruction » (que la Syrie ne signa pas), et créée l'OIAC (Organisation pour l'interdiction des armes chimiques). Basée en Hollande, cette dernière dispose d'experts chargés de superviser la destruction de ces armes dans les arsenaux. Pour son action courageuse en faveur de la paix, elle a reçu le prix Nobel de la paix en 2013.

Deux méthodes de destruction sont principalement utilisées :

• **L'incinération à haute température** ou dans un plasma haute température. Avec des précautions extrêmes pour les opérateurs et l'environnement, l'oxydation complète conduit (pour l'ypérite) à :

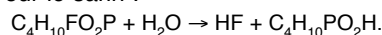


Le chlore et le gaz sulfureux sont éliminés par lavage des fumées.

Pour les organophosphorés, l'oxydation complète à très haute température conduit aussi à du gaz carbonique, de la vapeur d'eau, du fluor ou de l'acide fluorhydrique et de l'oxyde P_2O_5 , qui sont bloqués dans les installations de dépollution et de lavage des fumées.

Le problème se complique lorsqu'on est en présence d'obus ou de bombes dont les détonateurs sont inamovibles. Non seulement leur transport est doublement dangereux, mais il faut alors les traiter un par un dans une chambre de détonation étanche et à l'épreuve des explosions. La munition est chauffée à 500 °C, ce qui provoque son explosion et son incinération. Les gaz de combustion sont purifiés et les résidus métalliques sont récupérés et peuvent être recyclés.

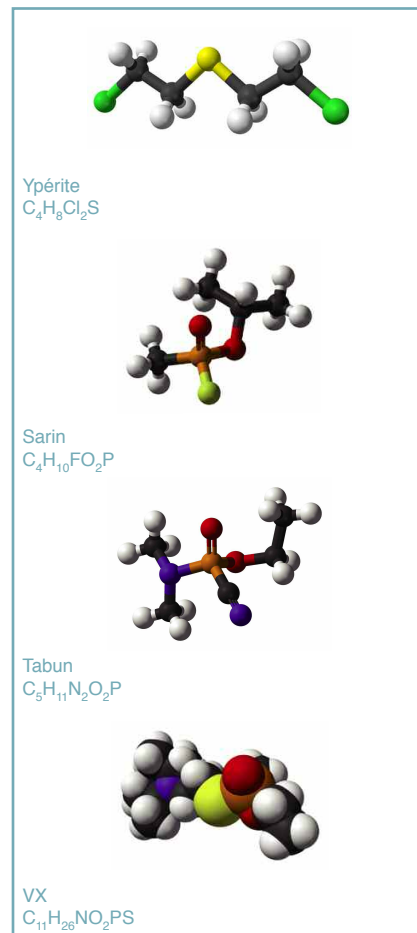
• **L'hydrolyse** : les organophosphorés – sarin, tabun, VX – peuvent être hydrolysés en solution aqueuse vers 90-100 °C avec un catalyseur qui est un hypochlorite (NaClO par exemple). Pour le sarin :



Il reste dans les effluents deux acides (fluorhydrique et organophosphorique) qui peuvent être dilués et éliminés. Les

conditions d'hydrolyse sont bien définies, et le procédé a un rendement supérieur à 99 %.

Les États-Unis et la Russie ont une très bonne expertise en ce domaine. Les Américains ont en général privilégié l'incinération haute température ; il leur reste environ 7 500 tonnes à détruire sur le stock déclaré en 1997 (23 000 t sur sept sites). Les Russes, qui ont plutôt privilégié l'hydrolyse, viennent d'ouvrir fin 2013 le septième et dernier site de destruction à Kizner en Oudmourtie (Oural) pour éliminer les 9 700 tonnes restantes sur les 40 000 de l'ex-URSS. Des conditions extrêmes de sécurité et de non-dispersion de ces gaz et de leurs effluents restent absolument nécessaires, un accident ou une fuite sur un site chimique spécialisé dans leur destruction auraient bien sûr des conséquences bien plus graves qu'un même accident sur un site chimique classique. Ces conditions se répercutent sur le prix du traitement ; on estime que la destruction avec le déplacement, la sécurisation et le traitement du produit coûte environ 200 000 € la tonne. Le programme de destruction aurait coûté plus de 6 milliards de dollars aux États-Unis et entre 8 à 10 milliards de dollars à la Russie. En



France, il n'existe actuellement aucune usine susceptible de détruire ces armes ; les stocks datant de la Première Guerre dépassent pourtant 250 tonnes et on en découvre encore plusieurs tonnes chaque année. Un site d'élimination des chargements d'objets identifiés anciens (programme SECOIA) doit être construit sur le camp militaire de Mailly dans l'Aube et être opérationnel en 2016.

Les armes chimiques de la Syrie

Suivant les déclarations syriennes et le recensement des experts internationaux de l'OIAC, il y aurait environ 1 300 tonnes d'agents toxiques à détruire en Syrie. Le Conseil de l'OIAC a adopté le 17 décembre dernier une feuille de route qui vise à la destruction de l'arsenal chimique d'ici fin juin 2014. Les stocks les plus dangereux identifiés (les neurotoxiques) auraient dû être transportés hors du pays pour le 31 décembre et neutralisés hors du territoire dès février 2014. Des retards sont à craindre car le travail de la mission commune ONU-OIAC, forte d'une trentaine d'experts internationaux, n'est pas facilité par l'état de guerre qui sévit actuellement. La sécurisation des centres de stockage, la sécurité des personnes chargées du repérage, la protection des itinéraires de transport ne sont pas facilement assurées. Selon la « road map », les substances chimiques doivent être amenées dans le



Le Cape Ray.

port syrien de Lattaquié où elles seront emballées et placées sous scellés. Plusieurs bateaux danois ou norvégiens basés à Chypre doivent ensuite les amener dans une zone franche italienne (Trieste ?) où les attend un bateau de la marine américaine, le Cape Ray – un premier chargement a quitté la Syrie début janvier. Le Cape Ray vient d'être équipé d'une plateforme autonome FDHS (« field deployable hydrolysis system »).

Le prototype FDHS a été développé en un temps record au « Chemical Biological Application and Risk Reduction Unit » (CBARR) à Aberdeen dans le Maryland, sous le contrôle et avec le financement de l'US Army. Le FDHS est une plateforme autonome de traitement des substances toxiques par hydrolyse, qui comprend un réacteur en titane d'environ 8 m³, une réserve d'eau chaude d'environ 15 m³ avec des pompes et des alimentations de réactifs comme la soude et l'hypochlorite (ClONa), et même un laboratoire d'analyse des effluents. Cet ensemble déplaçable peut traiter environ 20 t de gaz tel le sarin par jour par hydrolyse à 90-100 °C sous pression, avec une destruction à 99,9 %, mais avec un

volume d'effluents de l'ordre de dix fois le volume traité. Compte tenu que le pays est en guerre, les États-Unis et la Russie ont admis que les stocks les plus dangereux seront traités sur le Cape Ray par le FDHS dans les eaux internationales de la Méditerranée.

Pour la destruction des stocks restants, un appel d'offres a été lancé auquel ont répondu une trentaine de compagnies privées. D'après l'OIAC, ces stocks devraient être détruits fin juin 2014 et tout devrait être réglé, y compris la neutralisation des centres syriens de fabrication et des effluents, pour la fin de l'année. On attendait les suites de la conférence « Genève 2 » du 24 janvier pour confirmer cette feuille de route. Nombre d'experts doutent de la crédibilité de ce programme et pensent qu'il faudra au contraire plusieurs années pour détruire l'arsenal chimique syrien. Espérons que les groupes armés et les faits de guerre n'empêchent pas ce règlement, et surtout, n'engendrent pas un scénario catastrophe.

Jean-Claude Bernier,
le 27 janvier 2014

L'auteur remercie Michel Verdaguer pour ses relectures et suggestions.



Le FDHS.

Index des annonceurs

Advion	2° de couv.	IRDEP	p. 51
Alfa Aesar	p. 37	Matériaux 2014	encart
EDIF	p. 13	Servier	p. 20
EuCheMS	encart	UPMC	p. 56
ICSN	2° de couv.		



Régie publicitaire : EDIF, Le Clemenceau, 102 avenue Georges Clemenceau, 94700 Maisons-Alfort
Tél. : 01 43 53 64 00 - Fax : 01 43 53 48 00 - edition@edif.fr - http://www.edif.fr

les données de pharmacovigilance internationales ne montrent pas de lien entre le vaccin et une quelconque maladie auto-immune, dont la sclérose en plaques, bien que des « millions de doses » (127 en mai 2013) aient été distribuées dans le monde. Les différentes publications scientifiques sur ce sujet, de même que les bilans effectués sur les cinq premières années de mise en route de la vaccination, aboutissent aux mêmes conclusions pratiques. Trois études récentes vont dans le même sens [3-5].

Le professeur Harold Varmus, prix Nobel de physiologie et de médecine 1989, rappelait récemment que les HPV entraînent des cancers du col de l'utérus qui tuent près de 300 000 femmes chaque année dans le monde [6]. En Inde, c'est le cancer féminin le plus meurtrier. Dans un pays pauvre comme le Rwanda, le taux de vaccination des jeunes filles est proche de 90 %. Ce succès est dû à plusieurs facteurs : interventions de l'État, prix réduits des vaccins, apports de l'Alliance mondiale pour les vaccins et la vaccination (GAVI)... Quant aux pays développés, trois d'entre eux ont atteint des taux élevés de couverture : l'Australie, le Royaume-Uni et le Portugal, grâce à une vaccination systématique dans les structures publiques de soins et/ou en milieu scolaire. Il est certes encore nécessaire de maintenir la pharmacovigilance du Gardasil® pour évaluer son « rapport bénéfice/risque » sur une population suffisamment nombreuse et avec un recul suffisant, puisqu'il faut une quinzaine d'années pour qu'un cancer s'installe et soit diagnostiqué.

La campagne montée contre cette vaccination rejoint les autres actions anti-vaccin, toujours vivaces en France. On retrouve dans ce cas le débat devenu habituel et qui a été particulièrement animé lors du risque d'épidémie de grippe H5N1. Or l'Académie nationale de pharmacie a souligné combien la vaccination était un acte citoyen, c'est-à-dire une prévention individuelle pour un bénéfice collectif [7].

Rappel utile que la liberté individuelle, quand le choix peut être éclairé si on le souhaite et fait l'effort nécessaire, s'arrête là où commence l'intérêt collectif et que réciproquement, en termes de santé publique, l'intérêt collectif ne s'oppose pas à l'intérêt individuel, mais au contraire le conforte.

C'est aussi Jean-François Bach, secrétaire perpétuel de l'Académie des sciences qui, lors du colloque intitulé « Chimie et Santé », faisait remarquer à propos de sclérose en plaques observée chez des sujets vaccinés contre l'hépatite B, qu'aucune relation entre vaccin et apparition de cette maladie n'avait pu être prouvée [8]. L'arrêt de fait de cette campagne de vaccination, ajoutait-il, s'est traduite par de nombreux cas d'hépatites graves, entraînant cirrhoses et cancers du foie.

Constat désolant : les maladies infectieuses, à l'origine spécifiquement infantiles, n'ont pas disparu mais touchent de plus en plus d'adultes jeunes ou même âgés, et des enfants, faute d'avoir été vaccinés, meurent encore de maladies qui devraient être évitées. Ainsi certaines de ces maladies (diphtérie, poliomyélite, rougeole, rubéole...), sur le point d'être éliminées, réapparaissent en relation avec une couverture vaccinale insuffisante. Cette couverture devrait protéger le jeune enfant, voire le nourrisson, mais également l'adolescent (hépatite B) et l'adulte (grippe, tétanos). On n'ose à peine évoquer l'objectif des autorités de santé d'éradication de la rougeole et de la rubéole congénitale. Il n'est pas vain de rappeler qu'environ un million d'enfants meurent encore de la rougeole dans le monde !

Moralité : cessons de brandir le « principe de précaution » pour entretenir des risques fantasmatiques, alors qu'il a justement valeur de comportement citoyen, en rappelant qu'il « vaut mieux prévenir que guérir », et qu'il ne faut pas compter sur le voisin pour prévenir à sa place.

Références

- [1] Huriot C., *Quelles réponses aux accidents médicaux ? Éloge de la mesure - Critique de la démesure*, Séance solennelle de l'Académie nationale de pharmacie, 8 janv. 2014 (www.acadpharm.org).
- [2] Surdosage en AKV, Haute autorité de Santé, 2008 (www.has-sante.fr/portail/jcms/c_682188/fr/prise-en-charge-des-surdosages-des-situations-a-risque-hemorragique-et-des-accidents-hemorragiques-chez-les-patients-traites-par-antivitamines-k-en-ville-et-en-milieu-hospitalier).
- [3] Grimaldi-Bensouda L. *et al.*, Autoimmune disorders and quadrivalent human papillomavirus vaccination of young female subjects, *J. Int. Med.*, 2014, doi:10.1111/joim.12155.
- [4] Mok C.C. *et al.*, Immunogenicity and safety of a quadrivalent human papillomavirus vaccine in patients with systemic lupus erythematosus: a case-control study, *Ann. Rheum. Dis.*, 2013, 72, p. 659.
- [5] Harris T. *et al.*, Adverse events following immunization in Ontario's female school-based HPV program, *Vaccine*, 2014, 32, p. 1061.
- [6] Cancérologie : pistes croisées, *Le Monde Sciences & Techno*, 4 févr. 2014.
- [7] Académie nationale de pharmacie, *La vaccination : une prévention individuelle pour un bénéfice collectif*, Recommandation en date du 11/10/2013 (www.acadpharm.org).
- [8] Bach J.-F., « Chimie et santé : risques et bienfaits », Colloque du 1^{er} oct. 2008 à la Maison de la Chimie, in *La chimie et la santé au service de l'homme*, M.-T. Dinh-Audouin, R.A. Jacquesy, D. Olivier, P. Rigny (coord.), EDP Sciences, 2009, p. 21.



Claude Monneret

est directeur de recherche émérite au CNRS* et membre de l'Académie nationale de pharmacie.

* Institut Curie, 26 rue d'Ulm, F-75248 Paris Cedex 05.
Courriel : claudemonneret@curie.fr



La SCF sur Facebook, vous aimez ?
Parlez-en autour de vous,
et invitez vos amis et collègues à nous rejoindre !

www.facebook.com/SocieteChimiquedeFrance?ref=profile

Substitutions nucléophiles sur porphyrines oxydées

Une voie simple et originale d'obtention de systèmes multiporphyriniques par électrochimie

Delphine Schaming et Laurent Ruhlmann

Résumé Les porphyrines sont des macrocycles organiques aromatiques très répandus dans les domaines animal et végétal, à l'origine entre autres des processus de photosynthèse chez les plantes et des processus de respiration et de transport du dioxygène dans le sang chez les animaux et les humains. Pourvues de nombreuses propriétés et applications particulières, les porphyrines intéressent depuis longtemps les chercheurs qui tentent notamment de mimer la Nature et de reproduire de manière artificielle la photosynthèse en élaborant des systèmes macromoléculaires à base de porphyrines. De nombreuses voies de synthèse, souvent fastidieuses, permettant l'obtention de systèmes multiporphyriniques covalents ont ainsi été proposées. Cet article présente une technique électrochimique simple permettant la synthèse d'oligomères et de polymères de porphyrines, basée sur la substitution nucléophile de bases de Lewis sur des radicaux monocations ou des dications de porphyrines obtenus par oxydation électrochimique.

Mots-clés Porphyrines, électrochimie, électrosynthèse, électropolymérisation, substitutions nucléophiles.

Abstract **Nucleophilic substitutions onto oxidized porphyrins: a simple and original way to obtain multiporphyrinic systems by electrochemistry**

Porphyrins are aromatic organic macrocycles which are very spread in animal and vegetal domains. For instance, they are present in the process of photosynthesis for plants and in the processes of breathing and of dioxygen transport in blood for animals and humans. Endowed with a lot of particular properties and applications, porphyrins have long since interested researchers who especially attempt to mimic Nature and to artificially reproduce photosynthesis in developing porphyrin-based macromolecular systems. Then, a lot of synthesis ways allowing the formation of covalent multiporphyrinic systems have been proposed. While such syntheses of macromolecular systems can often prove to be difficult, this article presents an easy electrochemical approach allowing the synthesis of oligomers and polymers of porphyrins. This method is based on the nucleophilic substitution of Lewis bases onto porphyrin radical monocations or dications obtained by electrochemical oxidation.

Keywords Porphyrins, electrochemistry, electrosynthesis, electropolymerization, nucleophilic substitutions.

Les porphyrines (*encadré 1*), macrocycles organiques aromatiques, sont des molécules naturelles omniprésentes dans le monde du vivant. Elles interviennent par exemple dans les processus de transport et de stockage du dioxygène dans le sang (hémoglobine et myoglobine), de transfert d'électrons au sein de la chaîne respiratoire (cytochrome c), dans la photosynthèse (chlorophylle), ou encore dans les processus catalytiques de nombreuses enzymes. Ces molécules possèdent en effet des propriétés électrochimiques et photoniques remarquables qui leur confèrent un rôle essentiel à la vie animale et végétale. Absorbant la lumière visible, les porphyrines sont également connues comme pigments. Ainsi, dans l'Antiquité déjà, les Grecs extrayaient de certains coquillages un pigment de couleur pourpre qu'ils utilisaient ensuite pour teindre les textiles. C'est ce colorant qui donna son nom à cette classe de molécules, le terme grec *porphureos* signifiant « pourpre ».

Dans le but de mieux comprendre le monde du vivant, voire de développer des systèmes biomimétiques pour

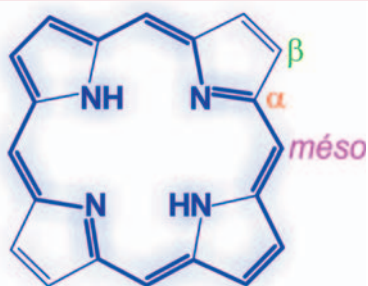
différents champs d'applications, les chercheurs n'ont cessé de porter un intérêt grandissant pour les porphyrines depuis plusieurs décennies. La synthèse de ces macrocycles organiques constitués de quatre cycles pyrroliques reliés entre eux par des ponts méthine est à présent bien maîtrisée. Leurs propriétés physico-chimiques sont également bien connues. Cependant, l'élucidation des processus de photosynthèse a permis de mettre en évidence la présence d'environ 200 cycles porphyriniques au sein des photosystèmes, et de montrer l'importance de l'arrangement spatial de ces macrocycles les uns par rapport aux autres. Les chercheurs tentent donc à présent d'élaborer différents systèmes macromoléculaires à base de porphyrines dans le but de reproduire artificiellement au plus près les processus de la photosynthèse. En particulier, beaucoup de travaux sont consacrés au développement de nouvelles stratégies de synthèse de systèmes multiporphyriniques covalents. Néanmoins, le plus souvent, il s'agit de synthèses organiques multi-étapes assez longues, entraînant de ce fait de faibles rendements. Dans cet article,

Encadré 1**Les porphyrines : structure et nomenclature**

Les porphyrines sont des dérivés substitués de la porphine, macrocycle organique constitué de quatre cycles pyrroliques reliés entre eux par quatre ponts méthine. Ce macrocycle est donc constitué de 20 atomes de carbone avec 22 électrons π , dont 18 sont délocalisables et lui confèrent son aromaticité.

Il est possible de distinguer trois types d'atomes de carbone différents sur la porphine, nommés *méso* (situés au niveau des ponts méthine), α et β (sur les cycles pyrroliques). Les différents substituants des porphyrines peuvent être portés soit par les atomes de carbone *méso*, soit par les atomes de carbone β de la porphine.

Il existe deux types de porphyrines, qui diffèrent dans l'occupation de la région centrale du noyau porphine : les porphyrines bases libres, pour lesquelles le centre du macrocycle est occupé par deux atomes d'hydrogène, et les métalloporphyrines, pour lesquelles la région centrale est occupée par un cation métallique.



Représentation de la porphine base libre indiquant les électrons π délocalisables (en gras) et les trois types d'atomes de carbone.

nous allons nous focaliser sur la nouvelle méthode de synthèse que nous avons développée, qui s'effectue par voie électrochimique et permet le greffage de substituants sur des macrocycles porphyriniques.

Les réactions de substitutions nucléophiles sur porphyrines oxydées

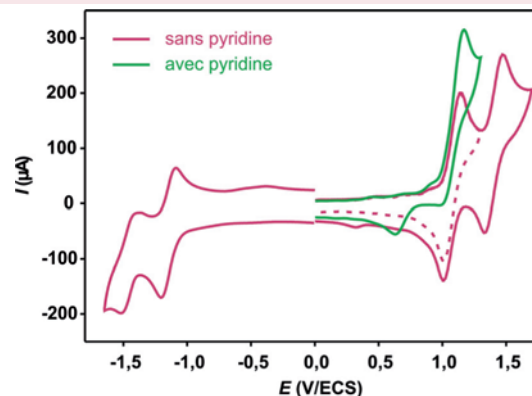
L'oxydation du macrocycle porphyrinique conduit à la formation d'un radical cation puis d'un dication (*encadré 2*), c'est-à-dire à l'obtention d'espèces électrophiles, et des réactions de substitutions nucléophiles (par exemple par des pyridines) peuvent alors être effectuées sur les atomes de carbone libres du macrocycle (*figure 1*). Ce type de réactivité a été mis en évidence dans les années 1970 par K.M. Smith pour des substitutions en position *méso* [1-3] et H. J. Shine pour des substitutions en position β [4] (*encadré 1*) de différents types de nucléophiles (chlorure, nitrite, cyanure, thiocyanate, azoture, pyridine, imidazole, triphénylphosphane, acétate, etc.). Divers oxydants chimiques, comme le diiode par exemple, avaient alors été utilisés pour oxyder les porphyrines. Dans les années 1980 et 1990, A. Giraudeau a montré qu'il était possible d'effectuer ce même type de réactions, en oxydant les porphyrines non plus avec un oxydant chimique, mais par électrochimie (*figure 1*), c'est-à-dire en appliquant à une électrode de travail un potentiel suffisamment positif pour permettre la formation du radical cation du macrocycle [5-8]. De bien meilleurs rendements ont ainsi été obtenus (de l'ordre de 70 à 90 %, alors que par voie chimique ils étaient plutôt de 30 à 50 %).

D'un point de vue expérimental, l'électrosynthèse est permise en effectuant une électrolyse à potentiel constant d'une

Encadré 2**L'électrochimie des porphyrines**

Les porphyrines peuvent s'oxyder, en deux étapes monoélectroniques réversibles, pour conduire au radical monocation puis au dication. De manière similaire, elles peuvent se réduire, également en deux étapes monoélectroniques réversibles, pour conduire au radical monoanion puis au dianion. Dans le cas des métalloporphyrines, le cation métallique central peut être soit inerte électrochimiquement (porphyrines de Zn^{II} , Mg^{II} , Ru^{II} , etc.), soit électroactif (porphyrines de Fe^{III} , Co^{II} , Ni^{II} , etc.). Dans ce dernier cas, un processus redox supplémentaire, correspondant à la réduction ou l'oxydation du cation métallique électroactif, est observable.

Les propriétés électrochimiques des porphyrines sont principalement étudiées par voltampérométrie cyclique, méthode consistant à effectuer un balayage en potentiel d'une électrode dite de travail trempant dans une solution de porphyrines (par rapport à une électrode dite de référence), tout en mesurant le courant traversant le circuit. Lorsque le potentiel auquel se produit un processus d'oxydoréduction est atteint, cela se traduit par une augmentation du courant, et conduit à l'apparition d'une vague. La *figure* ci-dessous représente le voltampérogramme de la *méso*-tétraphénylporphyrine (en pourpre), où apparaissent clairement les deux vagues réversibles en oxydation et les deux vagues réversibles en réduction. La réversibilité des vagues signifie qu'une fois formés, les cations et anions porphyriniques sont respectivement re-réduits et re-oxydés en la porphyrine initiale au cours du balayage retour en potentiel. En présence d'un nucléophile, comme par exemple la pyridine, la première vague d'oxydation devient irréversible (voltampérogramme vert). En effet, une fois le radical cation formé, celui-ci va réagir avec la pyridine comme décrit dans cet article, et par conséquent, le radical cation ne peut pas être re-réduit au cours du balayage en potentiel retour, ce qui se traduit par l'irréversibilité de la vague correspondant à la formation de ce radical cation.



En pourpre : voltampérogramme cyclique de la *méso*-tétraphénylporphyrine (1 mmol L^{-1}) en milieu 1,2-dichloroéthane + $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ NBu_4PF_6 (électrolyte support) ; en vert : effet de l'ajout de dix équivalents de pyridine par porphyrine sur la première vague d'oxydation de la porphyrine (vitesse de balayage : 100 mV s^{-1} ; électrode de travail : platine ; électrode de référence : au calomel et saturé en KCl).

solution de porphyrine (notée Porph) en présence d'un nucléophile (Nu). Le courant (i) est alors mesuré en fonction du temps (t), et sa valeur décroît quasi exponentiellement au cours du temps, jusqu'à atteindre une valeur proche de zéro, indiquant la fin de la réaction. L'intégration de la courbe $i = f(t)$ permet alors de mesurer le nombre d'électrons échangés. Un nombre de deux électrons par unité porphyrinique a ainsi pu être déterminé, conduisant au bilan réactionnel suivant [9] :



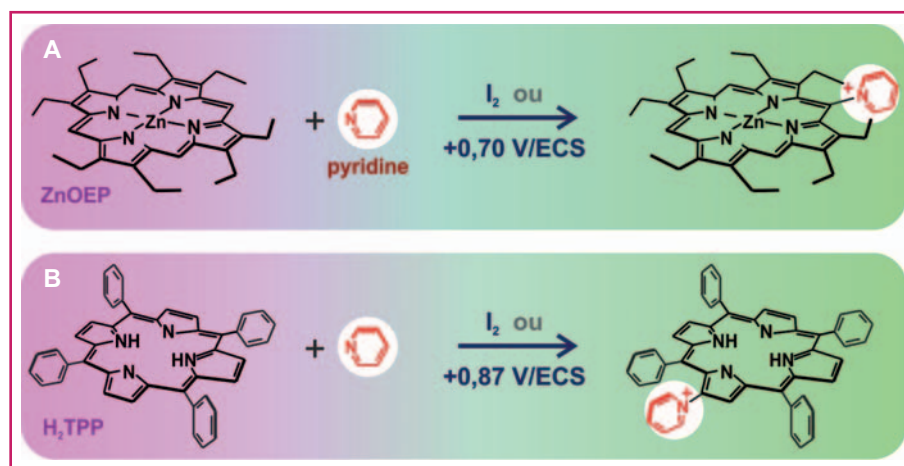


Figure 1 - Deux voies de synthèse possibles, chimique ou électrochimique, (A) de la *méso*-pyridinium- β -octaéthylporphyrine de zinc à partir de la β -octaéthylporphyrine de zinc (ZnOEP), et (B) de la β -pyridinium-*méso*-tétraéthylporphyrine à partir de la *méso*-tétraéthylporphyrine (H₂TPP).

Les synthèses sont effectuées en milieu organique. Le potentiel est donné par rapport à l'électrode au calomel, saturée en KCl (ECS).

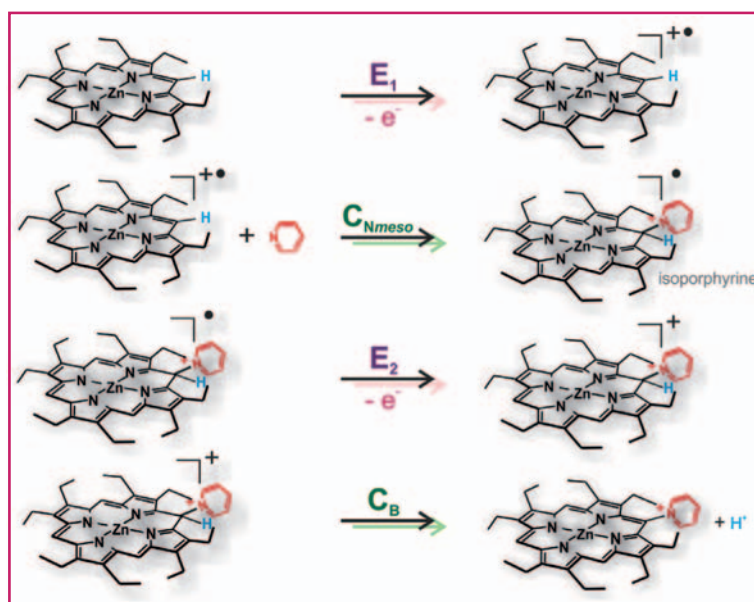


Figure 2 - Mécanisme de type ECEC de substitution d'une pyridine en position *méso* de la β -octaéthylporphyrine de zinc.

Une base non nucléophile peut aussi généralement être ajoutée au milieu réactionnel (2,6-lutidine par exemple) dans le but de neutraliser les protons libérés au cours de la réaction, et ainsi d'éviter de protoner et donc de consommer le nucléophile utile à la réaction.

Des travaux plus approfondis ont permis de déterminer plus précisément le mécanisme mis en jeu [9]. Ainsi, dans le cas d'un greffage en position *méso*, il a été démontré que la réaction suit un mécanisme en quatre étapes, avec deux étapes électrochimiques (étapes E) et deux étapes chimiques (étapes C) (mécanisme dit de type ECEC, *figure 2*). En effet, la porphyrine est d'abord oxydée au stade de radical cation (première étape E). Le macrocycle, devenu ainsi électrophile, peut alors subir une réaction d'addition du nucléophile sur l'un de ses atomes de carbone libre (c'est-à-dire un atome de carbone qui ne porte qu'un atome d'hydrogène) (première étape C), conduisant à un macrocycle dont l'aromaticité est rompue et que l'on nomme « isoporphyrine ». La réaction se

faisant sous oxydation permanente, cette isoporphyrine est alors oxydée (seconde étape E), ce qui permet ensuite l'élimination du proton sur l'atome de carbone substitué par le nucléophile (seconde étape C) et entraîne la ré-aromaticité du macrocycle. Dans le cas d'un greffage en position β , le mécanisme est un peu plus compliqué, dans la mesure où les positions *méso* sont généralement plus réactives. Il en résulte, après obtention du radical cation (première étape E), une addition du nucléophile en position *méso* (première étape C), malgré la présence d'un substituant sur cet atome de carbone. Comme précédemment, l'isoporphyrine ainsi obtenue est à nouveau oxydée (seconde étape E), ce qui entraîne alors la substitution d'un second nucléophile, cette fois en position β (deuxième étape C), qui se fait de manière concomitante à la perte du nucléophile précédemment greffé en position *méso*. Le proton en position β est finalement perdu (troisième étape C). Nous avons donc dans ce cas un mécanisme de type ECECC.

Outre de meilleurs rendements, l'avantage de la voie électrochimique, comparativement à la voie chimique, repose sur la possibilité de choisir très précisément le potentiel appliqué. Il est ainsi possible de contrôler minutieusement le nombre de nucléophiles greffés. En effet, dans le cas d'un nucléophile non chargé initialement (une pyridine par exemple), la réaction conduit au greffage d'un substituant chargé positivement (un pyridinium dans ce cas). Or plus un composé est chargé positivement, plus il est difficile de l'oxyder. Ainsi, l'oxydation de la porphyrine cationique monosubstituée se fera à un potentiel plus élevé que l'oxydation de la porphyrine neutre initiale. Par conséquent, si le potentiel appliqué est trop bas pour réoxyder le macrocycle monosubstitué, la réaction s'arrête à la monosubstitution, alors qu'au contraire si le potentiel est plus élevé, la réaction peut se poursuivre, et une disubstitution (voire une tri- ou une tétrasubstitution) pourra être réalisée. Ainsi, selon le potentiel appliqué, le nombre et la position des substituants greffés peuvent être contrôlés (*figure 3*) [9].

Vers une méthode simple de synthèse de dimères et d'oligomères de porphyrines

L'utilisation de molécules possédant deux sites nucléophiles (typiquement des bipyridines ou des diphosphanes) nous a alors naturellement permis d'obtenir des dimères, voire des oligomères de porphyrines (séparés par des espaces de type bipyridinium – appelés aussi viologènes – ou diphosphonium, respectivement) (*figures 3 et 4A*) [7, 10-13]. En effet, après substitution d'un des deux sites nucléophiles sur un macrocycle, la porphyrine monosubstituée ainsi obtenue peut à son tour jouer le rôle de nucléophile vis-à-vis d'une seconde porphyrine, conduisant à la formation d'un dimère. Dans la mesure où il est possible de contrôler le nombre de substituants greffés sur les porphyrines, des oligomères peuvent être obtenus, avec un contrôle parfait du nombre de

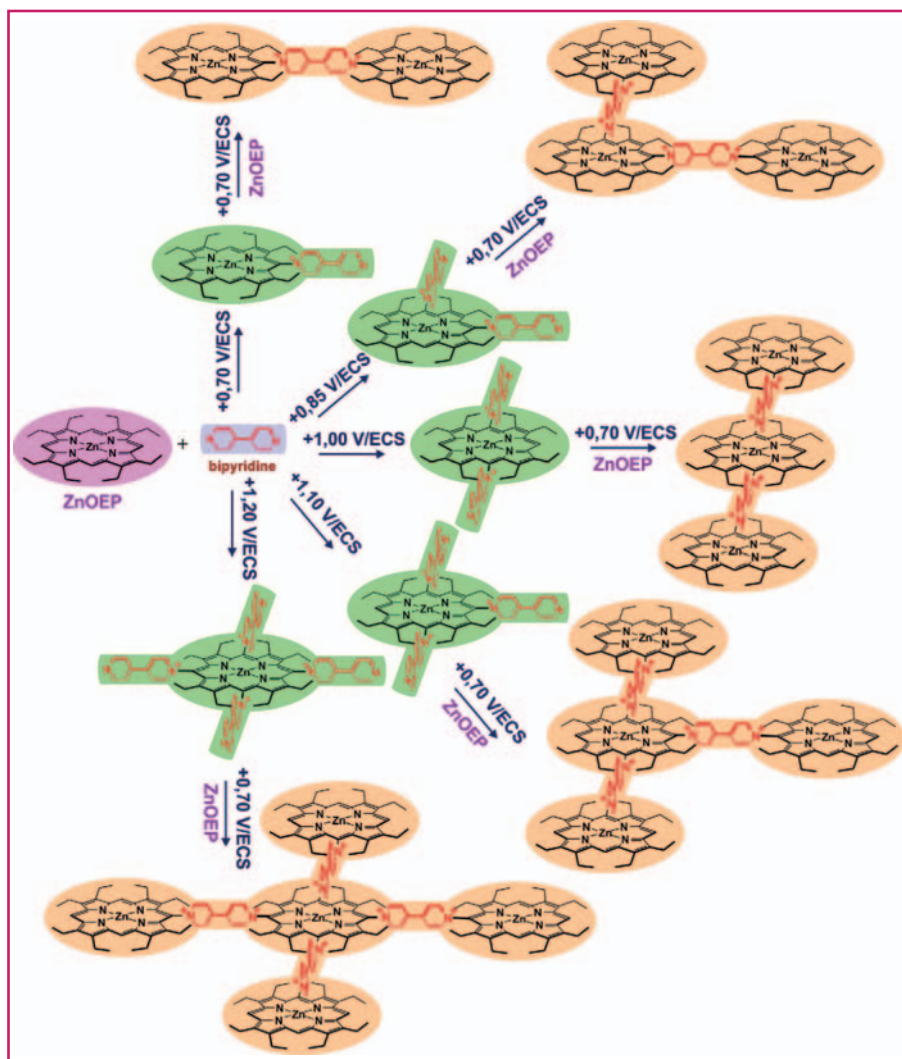


Figure 3 - Substitution d'une, deux, trois ou quatre bipyridines sur la β -octaéthylporphyrine de zinc selon le potentiel appliqué, conduisant dans une seconde étape à la formation de dimères, trimères, tétramères ou pentamères de porphyrines.

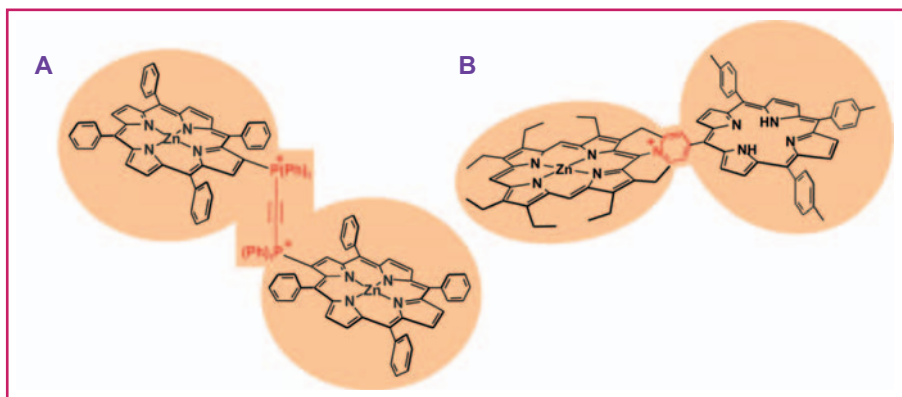


Figure 4 - Exemple (A) d'un dimère de porphyrines obtenu à partir d'un diphosphane, et (B) d'un dimère obtenu à partir d'une porphyrine possédant un groupe pyridyle pendent.

macrocycles (figure 3). Les rendements, d'environ 70 à 80 %, sont bons pour ce type de composés macromoléculaires.

Il est à noter que de tels oligomères ont également pu être obtenus en utilisant des porphyrines substituées par une ou plusieurs pyridines pendantes, conduisant donc à des oligomères de porphyrines possédant des pyridiniums comme espaceurs (figure 4B) [14-15].

Électropolymérisation de porphyrines

Cette méthode électrochimique de couplage de porphyrines a ensuite pu être étendue à la formation de polymères de porphyrines (figure 5), en appliquant un potentiel d'oxydation encore plus élevé. Ces polymères sont insolubles du fait du grand nombre de cycles porphyriniques que contiennent les chaînes. Si une électrolyse à potentiel constant comme auparavant est possible, la formation de polymères par électrochimie est généralement exécutée en procédant par balayages itératifs par voltampérométrie cyclique, c'est-à-dire en effectuant des cycles successifs entre deux valeurs de potentiels, l'une en oxydation et l'autre en réduction (figure 6A). Cela permet en effet une meilleure homogénéisation et une meilleure organisation du film de polymère qui va se déposer sur l'électrode du fait de son insolubilité. Quand le potentiel est positif et suffisamment élevé, les porphyrines sont oxydées (jusqu'au stade du dication, plus réactif, qui est la première étape nécessaire dans le cas d'une polymérisation par balayages itératifs), permettant la croissance du film de polymère. Pour des raisons cinétiques, le radical monocation n'aurait en effet pas suffisamment de temps pour réagir avant le balayage en sens retour. Puis la valeur du potentiel imposé décroît progressivement, jusqu'à être suffisamment négative pour permettre la réduction des protons libérés au cours de la polymérisation. Cela permet donc d'éviter l'emploi d'une base dans le milieu réactionnel. Le potentiel est alors à nouveau augmenté jusqu'à la valeur maximale choisie, la croissance des chaînes de polymère continue, et ainsi de suite.

Ce type de polymérisation électrochimique a tout d'abord été effectué en utilisant comme monomère une porphyrine substituée par un ou plusieurs cations pyridinium (substitution effectuée aussi par électrochimie comme décrit précédemment), entraînant la formation de polymères où les macrocycles sont reliés entre eux par des espaceurs de type viologène (figure 5, voie A) [16-18]. Des porphyrines substituées par une ou plusieurs pyridines pendantes ont également pu être utilisées, permettant de réduire la taille de l'espaceur entre les macrocycles [19].

Afin d'éviter la synthèse parfois longue des monomères possédant le bon substituant polymérisable (greffage préalable d'un bipyridinium par exemple), nous avons également montré qu'il est possible d'obtenir

des polymères similaires avec des espaceurs de type viologène en utilisant comme monomère une porphyrine commerciale non substituée en présence de la bipyridine (figure 5, voie B) [20]. Cette méthode présente l'avantage de pouvoir synthétiser une grande variété de polymères puisqu'il est à présent facile de moduler la nature de l'espaceur entre les macrocycles. En effet, toute molécule possédant deux sites

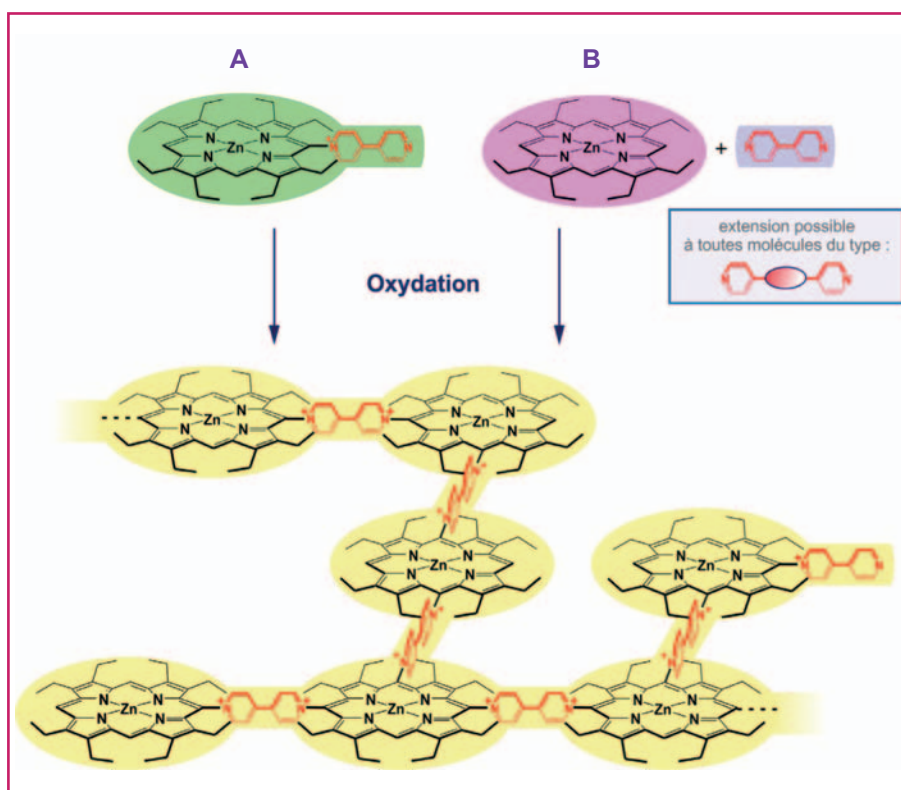


Figure 5 - Deux voies d'obtention d'un polymère de β -octaéthylporphyrine de zinc où les macrocycles sont séparés par des espaceurs de type viologène : (A) à partir d'une porphyrine substituée par un groupe nucléophile, la *méso*-bipyridinium- β -octaéthylporphyrine de zinc, et (B) à partir d'une porphyrine non substituée par un nucléophile, la β -octaéthylporphyrine de zinc, mais en présence de bipyridine libre en solution. Dans ce dernier cas, toute molécule répondant au schéma en encadré peut servir comme espaceur entre les macrocycles.

nucléophiles peut *a priori* être employée, en particulier tout composé possédant deux groupes pyridyle pendants (figure 5, en encadré) [18, 21].

Quelle que soit la méthode d'électropolymérisation employée, le courant mesuré croît progressivement au cours des balayages électrochimiques successifs, ce qui caractérise la formation d'un dépôt conducteur sur l'électrode (figure 6A). Le nombre de cycles effectués permet alors de contrôler l'épaisseur du film de polymère déposé sur l'élec-

trode. Un décalage progressif des vagues d'oxydation vers des potentiels plus élevés est observé au cours de la polymérisation, ce qui montre que les porphyrines sont de plus en plus difficiles à oxyder, et cela du fait de l'accumulation des charges positives sur le polymère. Par ailleurs, de nouvelles vagues apparaissent dans le domaine négatif, qui sont caractéristiques de la réduction des espaceurs viologènes présents entre les cycles porphyriniques. Une analyse morphologique par microscopie à force atomique (AFM) des électrodes ainsi modifiées montre que le polymère se dépose sous la forme de petites pelotes qui peuvent contenir jusqu'à quelques milliers de motifs (figure 6B). La protection de deux des quatre positions *méso* permet également de contrôler la direction de la polymérisation (obtention de polymères linéaires) [16, 21].

Conclusion

Alors que la synthèse organique d'oligomères ou de polymères de porphyrines est souvent une tâche complexe, nous avons mis au point une technique électrochimique simple, permettant d'obtenir de tels systèmes macromoléculaires à base de porphyrines. Cette méthode est basée sur la possibilité d'effectuer des substitutions nucléophiles de bases de Lewis sur des radicaux cations ou des dications de porphyrines, ces derniers pouvant être générés par oxydation électrochimique des porphyrines. Concernant les oligomères obtenus, cette méthode permet, par un choix judicieux du potentiel appliqué, de contrôler parfaitement le nombre de macrocycles. Concernant les polymères, une large gamme d'espaceurs entre les macrocycles pourra être utilisée, permettant par exemple la formation de polymères hybrides organiques-inorganiques à propriétés photocatalytiques particulièrement intéressantes comme ceux présentés dans un précédent numéro de *L'Actualité Chimique* [22].

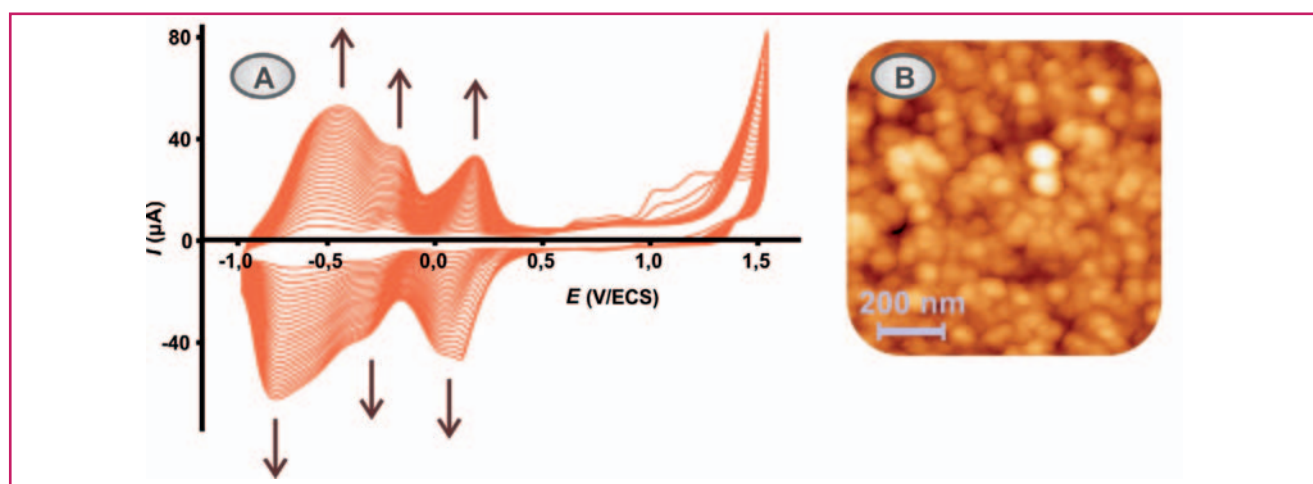


Figure 6 - (A) Voltampérogrammes cycliques successifs obtenus au cours de l'électropolymérisation de la β -octaéthylporphyrine de zinc ($0,25 \text{ mmol L}^{-1}$) en présence de bipyridine (1 équivalent) en milieu 1,2-dichloroéthane + $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NEt}_4\text{PF}_6$ (vitesse de balayage : 200 mV s^{-1} ; électrode de travail : électrode transparente en verre recouverte d'un dépôt conducteur d'oxyde d'étain et d'indium (ITO)). (B) Cliché de microscopie à force atomique (AFM) des pelotes de polymère déposées sur l'électrode.

Références

- [1] Barnett G.H., Evans B., Smith K.M., Besecke S., Fuhrhop J.-H., Synthesis of *meso*-pyridinium porphyrin salts, *Tetrahedron Lett.*, **1976**, *44*, p. 4009.
- [2] Evans B., Smith K.M., Novel *meso*-substitution reactions of zinc(II) octaethylporphyrin, *Tetrahedron Lett.*, **1977**, *35*, p. 3079.
- [3] Smith K.M., Barnett G.H., Evans B., Martynenko Z., Novel *meso*-substitution reactions of metalloporphyrins, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, p. 5953.
- [4] Shine H.J., Padilla A.G., Wu S.-M., Ion radicals. 45. Reactions of zinc tetraphenylporphyrin cation radical perchlorate with nucleophiles, *J. Org. Chem.*, **1979**, *44*, p. 4069.
- [5] El Kahef L., El Meray M., Gross M., Giraudeau A., Electrochemical synthesis of β -pyridinium zinc tetraphenylporphyrin, *Chem. Commun.*, **1986**, p. 621.
- [6] El Kahef L., Gross M., Giraudeau A., β -substitutions on *meso*-tetraphenylporphyrin by direct electrochemical oxidation in the presence of nucleophiles, *Chem. Commun.*, **1989**, p. 963.
- [7] Giraudeau A., Ruhlmann L., El Kahef L., Gross M., Electrosynthesis and characterization of symmetrical and unsymmetrical linear porphyrin dimers and their precursor monomers, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, p. 2969.
- [8] Giraudeau A., Lobstein S., Ruhlmann L., Melamed D., Barkigia K.M., Fajer J., Electrosynthesis, electrochemistry, and crystal structure of the tetracationic Zn-*meso*-tetrapyrrolyl- β -octaethylporphyrin, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2001**, *5*, p. 793.
- [9] Schaming D., Ruhlmann L., Electrosynthesis processes based on oxidative couplings of porphyrins for the formation of supramolecular assemblies, *Handbook of Porphyrin Science*, vol. 35, K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard (eds), World Scientific, **2014**.
- [10] Ruhlmann L., Lobstein S., Gross M., Giraudeau A., An electrochemical path toward pentaporphyrins, *J. Org. Chem.*, **1999**, *64*, p. 1352.
- [11] Ruhlmann L., Giraudeau A., One-pot electrochemical generation of a porphyrin dimer with a bis(diphenylphosphonium)acetylene bridge, *Chem. Commun.*, **1996**, p. 2007.
- [12] Ruhlmann L., Giraudeau A., A first series of dimeric porphyrins electrochemically linked with diphosphonium bridges, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, p. 659.
- [13] Ruhlmann L., Gross M., Giraudeau A., Bisporphyrins with bischlorin features obtained by direct anodic coupling of porphyrins, *Chem. Eur. J.*, **2003**, *9*, p. 5085.
- [14] Schaming D., Marggi-Poullain S., Ahmed I., Farha R., Goldmann M., Gisselbrecht J.-P., Ruhlmann L., Electrosynthesis and electrochemical properties of porphyrin dimers with pyridinium as bridging spacer, *New J. Chem.*, **2011**, *35*, p. 2534.
- [15] Schaming D., Xia Y., Thouvenot R., Ruhlmann L., An original electrochemical pathway for the synthesis of porphyrin oligomers, *Chem. Eur. J.*, **2013**, *19*, p. 1712.
- [16] Ruhlmann L., Schulz A., Giraudeau A., Messerschmidt C., Fuhrhop J.-H., A polycationic zinc-5,15-dichlorooctaethylporphyrinate-viologen wire, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, p. 6664.
- [17] Ruhlmann L., Hao J., Ping Z., Giraudeau A., Self-oriented polycationic copolymers obtained from bipyridinium *meso*-substituted-octaethylporphyrins, *J. Electroanal. Chem.*, **2008**, *621*, p. 22.
- [18] Schaming D., Ahmed I., Hao J., Alain-Rizzo V., Farha R., Goldmann M., Xu H., Giraudeau A., Audebert P., Ruhlmann L., Easy methods for the electropolymerization of porphyrins based on the oxidation of the macrocycles, *Electrochim. Acta*, **2011**, *56*, p. 10454.
- [19] Xia Y., Schaming D., Farha R., Goldmann M., Ruhlmann L., Bis-porphyrin copolymers covalently linked by pyridinium spacers obtained by electropolymerization from β -octaethylporphyrins and pyridyl-substituted porphyrins, *New J. Chem.*, **2012**, *36*, p. 588.
- [20] Giraudeau A., Schaming D., Hao J., Farha R., Goldmann M., Ruhlmann L., A simple way for the electropolymerization of porphyrins, *J. Electroanal. Chem.*, **2010**, *638*, p. 70.
- [21] Schaming D., Allain C., Farha R., Goldmann M., Lobstein S., Giraudeau A., Hasenknopf B., Ruhlmann L., Synthesis and photocatalytic properties of mixed polyoxometalate-porphyrin copolymers obtained from Anderson-type polyoxomolybdates, *Langmuir*, **2010**, *26*, p. 5101.
- [22] Schaming D., Ruhlmann L., Assemblages polyoxométallates-porphyrines pour la photocatalyse solaire, *L'Act. Chim.*, **2012**, *362*, p. 34.



D. Schaming

Delphine Schaming

est maître de conférences au Laboratoire ITODYS, à l'Université Paris Diderot – Sorbonne Paris Cité*.

Laurent Ruhlmann

est professeur à l'Institut de Chimie de Strasbourg**.



L. Ruhlmann

* Laboratoire ITODYS, UMR 7086 CNRS/Université Paris-Diderot, 15 rue Jean-Antoine de Baïf, F-75205 Paris.

Courriel : delphine.schaming@univ-paris-diderot.fr

** Laboratoire d'Électrochimie et de Chimie-Physique du Corps Solide, UMR 7177 CNRS/Université de Strasbourg, 4 rue Blaise Pascal, F-67081 Strasbourg.

Courriel : lruhlmann@unistra.fr

les éditions d'île de france

102 avenue Georges Clemenceau - 94700 MAISONS ALFORT

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

edition@edif.fr - www.edif.fr

L'autoconstruction de films de polyélectrolytes : approche morphogénique

Fouzia Boulmedais

Résumé La fonctionnalisation de surface par voie ascendante (« bottom-up »), utilisant le principe d'auto-assemblage, est considérée comme la voie la plus appropriée pour obtenir des matériaux dits « intelligents ». Les multicouches de polyélectrolytes, systèmes auto-assemblés par adsorptions successives de polycations et polyanions, peinent à trouver des applications concrètes en raison de leur fragilité mécanique et du temps nécessaire à leur assemblage. Afin d'améliorer ces deux difficultés, nous avons développé l'autoconstruction de films polymères par approche morphogénique. Ces films sont à base de polymères portant des groupements alcynes et azotures réticulés par une réaction click catalysée par les ions Cu(I) obtenus par voie électrochimique. Cette approche permet l'autoconstruction d'un film confinée à la surface de l'électrode et caractérisée par la présence en solution de l'ensemble des constituants.

Mots-clés Matériaux, polymères, électrochimie, chimie click, morphogène.

Abstract Self-construction of polyelectrolyte films: the morphogenic approach

Polyelectrolyte multilayer films, built by alternated adsorption of polycations and polyanions, face two main challenges: their construction process is tedious and their mechanical stability is poor. To improve these two issues, a one pot morphogen driven self-construction of polymer films was developed. Polymers bearing alkyne and azide functions were reticulated by click-chemistry triggered electrochemically by production of Cu⁺ catalyst ions. In this case, all the constituents are simultaneously present in solution while the film grows up only at the electrode.

Keywords Materials, polymer, electrochemistry, click-chemistry, morphogen.

L'impact des matériaux fonctionnels dans la société est de plus en plus important, en particulier dans le domaine de la santé et celui de l'énergie. Les matériaux fonctionnels ou dits « intelligents » peuvent être utilisés notamment dans le développement d'outils sélectifs pour la détection de biomolécules dans les fluides biologiques (par ex. : le glucose dans le sang ou l'urée dans l'urine) et pour des applications innovantes (par ex. : biocapteurs pour les lecteurs de glycémie utilisés par les diabétiques). Les écrans plats, les os artificiels, les panneaux solaires ou encore les mémoires d'ordinateurs, tous reposent sur des matériaux fonctionnels, dont les propriétés dérivent de (ou sont contrôlées par) leur conception interne. La fonctionnalisation par voie ascendante (« bottom-up »), utilisant le principe d'auto-assemblage, est considérée comme la voie la plus appropriée pour obtenir ce type de matériaux. Malgré un fort potentiel, les multicouches de polyélectrolytes [1], films obtenus par adsorptions successives de polycations et de polyanions, peinent à trouver des applications concrètes. Deux raisons essentielles expliquent cette difficulté : la fragilité mécanique des multicouches d'une part, et le temps nécessaire à leur assemblage d'autre part. Pour améliorer la tenue mécanique des films, de nombreux travaux se sont focalisés sur la réticulation covalente des assemblages polymères, soit après construction du film, soit à chaque étape de la construction [2]. Récemment, nous avons apporté une réponse originale à cette problématique en introduisant la réticulation covalente « couche par couche » (« layer-by-layer ») de films polymères *via* la réaction « click » de cycloaddition de Huisgen catalysée par les ions

Cu(I) électrogénérés *in situ* [3]. Par la suite, nous avons pu développer un nouveau concept d'autoconstruction de films par l'approche morphogénique.

Vers l'autoconstruction de films

L'un des principaux inconvénients des assemblages couche par couche est le temps nécessaire à leur construction. Dans le cas où la stratification du film n'est pas recherchée, l'assemblage contrôlé de films en une seule étape serait une avancée notable. L'auto-assemblage de molécules complémentaires par simple mélange est observé principalement en solution [4]. Ce comportement, dû à l'interaction rapide entre les différentes molécules lors du mélange, ne permet pas de confiner l'auto-assemblage à la surface, donc en films. Une première réponse à ce défi a longtemps reposé sur l'auto-assemblage de monocouches de molécules amphiphiles [5]. Plus récemment, la découverte des monocouches auto-assemblées (en anglais : « self-assembled monolayers », SAM) à base de thiols a ouvert la voie vers une fonctionnalisation simple et homogène de certains substrats [6], notamment les surfaces d'or. Cependant, ces stratégies ne permettent pas la construction en une seule étape de films dépassant l'épaisseur d'une monocouche. Dans la nature, les processus de biominéralisation [7] et de croissance de tissus biologiques [8] sont contrôlés par des gradients de molécules, les morphogènes, qui induisent une réponse cellulaire spécifique. Sous une forme simplifiée, l'approche morphogénique peut permettre de confiner des réactions près d'une surface,

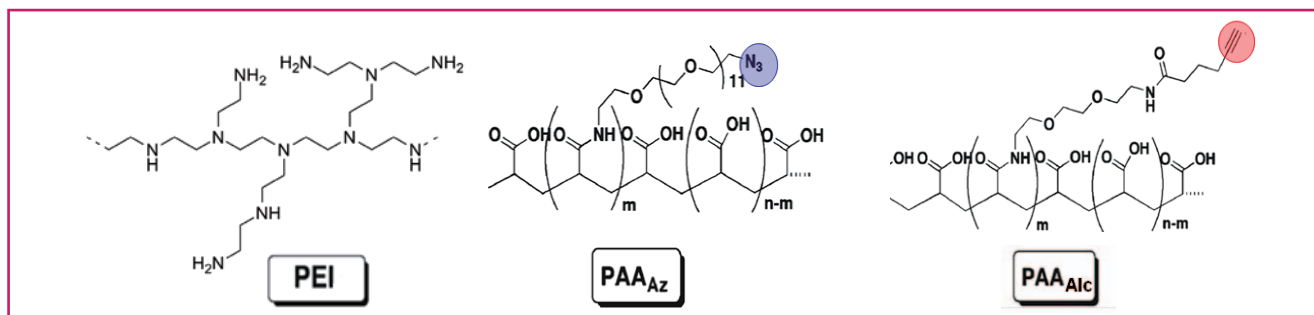
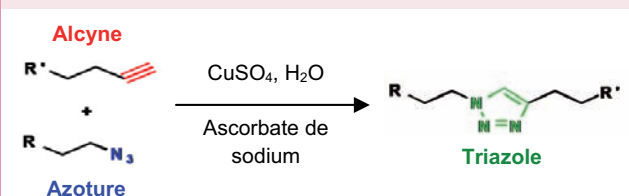


Figure 1 - Les polyélectrolytes utilisés : poly(éthylèneimine) (PEI) ; poly(acide acrylique)s fonctionnalisés par des groupements azoture et alcyne (respectivement PAA_{Az} et PAA_{Alc}).

Encadré 1

La réaction « click » de cycloaddition de Huisgen

La chimie click est un concept original qui s'applique aux réactions rapides, efficaces, sélectives et polyvalentes. Elle a permis de nouvelles opportunités, en particulier la création de nouveaux agents thérapeutiques [a]. Les fonctions alcyne peuvent réagir avec des groupements azoture, menant à la formation de groupes triazole :



Une première description sommaire de cette réaction a été effectuée en 1893 [b], mais ce n'est qu'en 1963 que Huisgen l'a identifiée comme une cycloaddition 1,3-dipolaire [c]. La réaction, bien que thermodynamiquement favorable [d], était conduite sous hautes températures et pressions. Le produit final était un mélange de régioisomères 1,4 et 1,5-triazoles. Plus récemment, les groupes de Sharpless [e] et Meldal [f] ont découvert de façon indépendante que les ions Cu(I) catalysent le couplage, augmentant ainsi de sept ordres de grandeur la vitesse de réaction à température ambiante. L'utilisation de ligands pour stabiliser Cu(I) augmente encore la vitesse de réaction [g]. Ainsi, la présence des ions Cu(I) permet de

former à température ambiante dans l'eau et une variété de solvants organiques, exclusivement le groupement 1,4-triazole. Du fait de son aromaticité électronique, la liaison triazole obtenue est très stable en milieu physiologique et insensible aux variations de pH (4 à 12) et de température (0 à 160 °C) [h].

- [a] Lucas R., Zerrouki R., Krausz P., Et si tout était aussi simple qu'un « click » : la cycloaddition 1,3-dipolaire entre un azoture et un alcyne terminal catalysée par le cuivre(I), *L'Act. Chim.*, **2009**, 335, p. 5.
- [b] Michael A., Über die Einwirkung von Diazobenzolimid auf Acetylcendocarbonsäuremethylester, *Journal für Praktische Chemie*, **1893**, 48, p. 94.
- [c] Huisgen R., 1,3-dipolare Cycloadditionen Rückschau und Ausblick, *Angew. Chem.*, **1963**, 75, p. 604.
- [d] Himo F., Lovell T., Hilgraf R., Rostovtsev V.V., Noodleman L., Sharpless K.B., Fokin V.V., Copper(I)-catalyzed synthesis of azoles: DFT study predicts unprecedented reactivity and intermediates, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, p. 210.
- [e] Rostovtsev V.V., Green L.G., Fokin V.V., Sharpless K.B., A stepwise Huisgen cycloaddition process: Copper(I)-catalyzed regioselective "ligation" of azides and terminal alkynes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, p. 2596.
- [f] Tornøe C.W., Christensen C., Meldal M., Peptidotriazoles on solid phase: [1,2,3]-triazoles by regioselective copper(I)-catalyzed 1,3-dipolar cycloadditions of terminal alkynes to azides, *J. Org. Chem.*, **2002**, 67, p. 3057.
- [g] Rodionov V.O., Fokin V.V., Finn M.G., Mechanism of the ligand-free Cu(I)-catalyzed azide-alkyne cycloaddition reaction, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, p. 2210.
- [h] Krivopalov V., Shkurko O., 1,2,3-triazole and its derivatives: Development of methods for the formation of the triazole ring, *Usp. Khim.*, **2005**, 74, p. 369.

et induire ainsi l'autoconstruction de films en une seule étape, avec tous les constituants présents en solution. Dans ce cas, l'idéal est d'utiliser une réaction chimique catalysée. En contrôlant la quantité de catalyseur au voisinage de la surface, il est possible de contrôler spatialement la réaction chimique, le catalyseur jouant le rôle de morphogène.

Démonstration du concept d'autoconstruction de films

Afin de développer le concept d'autoconstruction de films par électrochimie, nous avons choisi d'utiliser des poly(acide acrylique)s fonctionnalisés à 5 % par des groupements azoture (PAA_{Az}) ou alcyne (PAA_{Alc}) qui réagissent entre eux par la réaction click de Sharpless-Huisgen (figure 1). Cette réaction entre les groupements azoture et alcyne des deux polymères est rapide en présence du catalyseur Cu(I) (encadré 1).

Afin d'ancrer de manière électrostatique le film sur la surface, une couche préalable de poly(éthylèneimine) (PEI, figure 1), polymère chargé positivement lorsqu'il est solubilisé dans l'eau, a été déposée sur le substrat d'or. Les polyanions PAA_{Az} et PAA_{Alc}, à une concentration de 0,5 g/L, sont introduits simultanément au contact de la surface en présence de 0,6 mmol/L de CuSO₄ à pH 3,5 (figure 2). Les ions Cu(I) sont

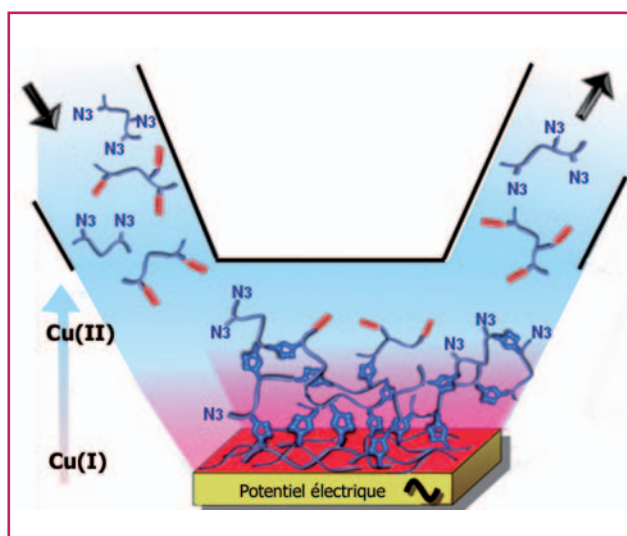


Figure 2 - Principe de l'autoconstruction de films par approche morphogénique par réaction click électrocontrôlée. Des chaînes de PAA fonctionnalisés par des groupements alcyne ou azoture se trouvant en présence du catalyseur Cu(I), lui-même produit à partir de Cu(II) à la surface par électrochimie, sont réticulés à la surface de l'électrode.

instables en solution aqueuse et peuvent être générés par voie électrochimique à partir des ions Cu(II).

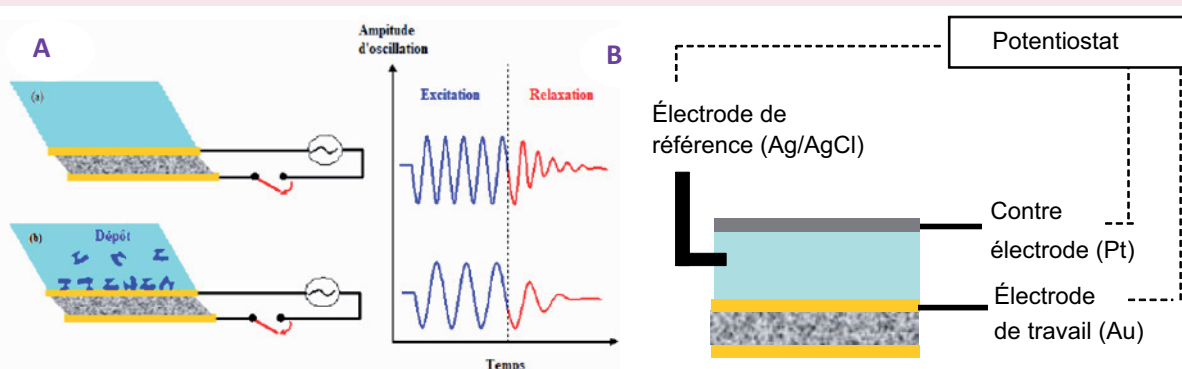
La réaction click électrocontrôlée est par conséquent bien adaptée à l'approche morphogénique puisqu'elle permet la production localisée par électrochimie du morphogène Cu(I) qui ne peut diffuser trop loin de l'interface du fait de son instabilité. La production du morphogène est assurée en

appliquant une voltammétrie cyclique entre - 350 et + 600 mV (référence Ag/AgCl) au substrat d'or (électrode de travail) à la vitesse de 50 mV/s (gradient rose sur la figure 2). La microbalance à cristal de quartz (QCM, encadré 2) nous a permis de mesurer *in situ* l'évolution de la masse déposée sur la surface du substrat lors de l'application du potentiel électrique sur le substrat d'or (figure 3A).

Encadré 2

Microbalance à cristal de quartz (QCM)

La technique de la microbalance à cristal de quartz (en anglais : « quartz crystal microbalance », QCM) est utilisée depuis de nombreuses années pour contrôler des dépôts métalliques sur des supports solides. Son principe est le suivant : le quartz, qui est un matériau piézo-électrique, subit des différences de potentiel électrique appliquées au sein du matériau. Ces différences de potentiel engendrent des contraintes mécaniques, et *vice versa*. Prenons maintenant une lame de quartz convenablement taillée et déposons une mince couche d'or sur chaque face de cette lame (figure). Chaque couche servira d'électrode. En appliquant une différence de potentiel entre les deux faces, un mouvement de cisaillement pur est induit (c'est-à-dire sans déformation verticale). Si la face inférieure de la lame est fixée sur un support, la face supérieure subira un mouvement de translation. L'ensemble du système est équivalent à un oscillateur harmonique, dont la masse est égale à la moitié de la masse du cristal (M).



(A) Illustration schématique de la force mécanique induite sur le cristal de quartz, pris entre deux électrodes d'or, dans une microbalance à cristal de quartz (QCM) lors de l'application d'un potentiel avant et après dépôt de molécules. (B) Schéma de principe du montage électrochimique de la microbalance à cristal de quartz.

La différence de potentiel appliquée entre les électrodes est équivalente à une force mécanique extérieure qui s'applique sur l'oscillateur.

Cet oscillateur harmonique est caractérisé par sa pulsation de résonance $\omega_1 = \sqrt{\frac{k}{M}}$, où M représente la masse de l'oscillateur (le cristal de quartz) et k sa constante de raideur. En déposant une masse m_0 d'un matériau sur la lame de quartz, la masse totale de l'oscillateur devient égale à $M + m_0$. La pulsation de résonance est alors égale à $\omega_2 = \sqrt{\frac{k}{M + m_0}} = \omega_1 \left(1 - \frac{m_0}{2M}\right)$, avec $m_0 \ll M$. Le dépôt d'une masse m_0 sur la lame de quartz conduit donc à un changement de la fréquence de résonance donné par :

$$m_0 = -C\Delta f \quad (1)$$

où C représente une constante qui caractérise la lame de quartz. Dans notre cas, elle est égale à $17,7 \text{ ng}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{Hz}^{-1}$. La microbalance à cristal de quartz permet de mesurer le changement de la fréquence de résonance de la lame.

Cependant, une telle lame de quartz peut non seulement être mise en résonance à une fréquence f_1 (appelée fréquence fondamentale), mais encore à tous ses harmoniques impairs ($f_v = v f_1$, où v est un entier impair positif). À chaque harmonique v correspondra également un changement de fréquence de résonance consécutif au dépôt de matière et m_0 sera relié à Δf_v par la relation de Sauerbrey :

$$m_0 = -\frac{C \cdot \Delta f_v}{v} \quad (2)$$

Cette relation s'applique pour un dépôt au contact avec le vide. Il a récemment été démontré qu'elle s'applique également, de façon approchée, à un dépôt solide au contact d'un liquide [i]. L'appareil que nous utilisons permet de mesurer Δf_v pour quatre fréquences qui correspondent à $v = 1, 3, 5$ et 7 . La fréquence fondamentale de résonance de nos lames est de 5 MHz . Lorsque le dépôt présente des propriétés viscoélastiques, la constante C entrant dans la relation (2) devient une fonction de la fréquence. Cette relation permet d'obtenir des renseignements sur l'épaisseur du dépôt, ainsi que sur la viscosité et le module d'élasticité du matériau qui le compose. Lorsque le dépôt adsorbé sur le cristal est au contact d'un fluide, la masse m_0 représente la masse mise en mouvement lors des oscillations. Cette masse inclura non seulement la matière constituant le film, mais également le fluide (l'eau) contenu dans le film. Les fréquences de résonance du cristal sont mesurées avec une précision de 10^{-6} Hz . La sensibilité en masse de l'appareil est de $5 \text{ ng}/\text{cm}^2$ dans l'eau et de $1 \text{ ng}/\text{cm}^2$ dans l'air à la fréquence de résonance fondamentale de 5 MHz . Les mesures effectuées à la fréquence fondamentale et ses harmoniques de rangs $3, 5$ et 7 permettent, à l'aide du modèle de Voight [j], de calculer les caractéristiques du film adsorbé (viscosité, élasticité et épaisseur).

[i] Rodahl M., Kasemo B., On the measurement of thin liquid overlayers with the quartz-crystal microbalance, *Sensors and Actuators A*, **1996**, *54*, p. 448.

[j] Voinova M.V., Rodahl M., Jonson M., Kasemo B., Viscoelastic acoustic response of layered polymer films at fluid-solid interfaces: Continuum mechanics approach, *Physica Scripta*, **1999**, *59*, p. 391.

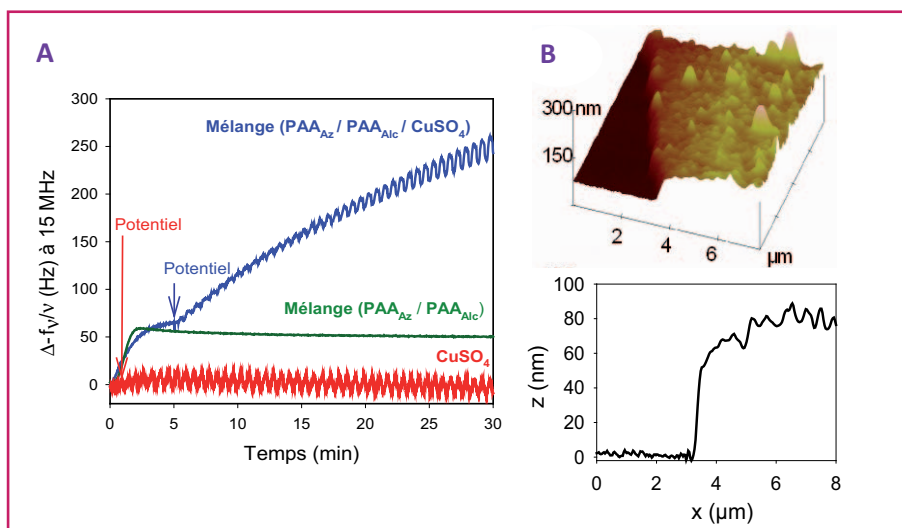


Figure 3 - (A) Évolution de la fréquence normalisée, mesurée par QCM en fonction du temps et proportionnelle à la masse déposée, d'une solution contenant uniquement 0,6 mmol/L CuSO₄ (courbe rouge), d'une solution de PAA_{Az} et PAA_{Alc} sans CuSO₄ (courbe verte) et en présence de 0,6 mmol/L de CuSO₄ (courbe bleue) lors de l'application du potentiel entre - 350 et + 600 mV à 50 mV/s (référence Ag/AgCl). (B) Image tridimensionnelle et section profilométrique, obtenue par AFM, du film (PAA_{Az}/PAA_{Alc}) formé après 120 min à pH 3,5.

Figures reproduites avec permission de la référence [11]. © 2011 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Encadré 3

Spectrométrie photoélectronique X (XPS)

Les fondements théoriques de la spectrométrie photoélectronique X (en anglais : « X-ray photoelectron spectroscopy », XPS) reposent sur l'effet photoélectrique découvert par Einstein en 1906. Un rayonnement X monochromatique d'énergie $h\nu$ est utilisé pour ioniser les électrons des orbitales de cœur des atomes de l'échantillon. Les électrons éjectés ont alors une énergie cinétique T telle que :

$$T = h\nu - E_L - W$$

avec T l'énergie cinétique de l'électron émis, E_L l'énergie de liaison correspondante et W le travail d'extraction de l'électron pour sortir du film dans le vide (valeur tabulée). Un tri des électrons émis peut être effectué selon leur énergie cinétique respective et pour une énergie $h\nu$ incidente donnée. Ceci permet d'avoir accès à l'énergie de liaison E_L correspondante pour chaque électron. Comme les énergies des différentes orbitales atomiques de chaque élément sont quantifiées et spécifiques (par exemple, N1s : 400 eV, C1s : 285 eV, O1s : 540 eV), il devient alors possible d'effectuer une analyse élémentaire de l'échantillon étudié. Cependant, les électrons émis étant issus d'orbitales de cœur, aucune information sur l'état d'oxydation des éléments n'est apportée. En raison du faible libre parcours moyen dans l'atmosphère des rayonnements incidents et émis, l'ensemble de la mesure doit être effectuée sous un vide poussé de 10^{-2} Torr pour la chambre de bombardement, et 10^{-5} Torr dans l'analyseur d'énergies cinétiques. La profondeur de l'émission photoélectronique des échantillons de nature organique est évaluée à environ 9 nm. La XPS permet donc d'avoir une indication de la composition de la surface des revêtements.

Au cours de cette application en présence d'une solution contenant uniquement 0,6 mmol/L de CuSO₄, des cycles d'augmentation et de diminution de l'incrément de fréquence sont mesurés au cours du temps (figure 3A, courbe rouge). Ces cycles correspondent à la formation et à la dissolution périodique de Cu(0) pendant l'application du cycle électrochimique où Cu(II) est réduit en Cu(0). Lors de cette réduction,

il y a formation intermédiaire de Cu(I) qui entraîne un gradient de concentration au niveau du substrat d'or. Dans ce cas, Cu(I) provient soit de la réduction de Cu(II), soit de l'amphotérisation entre Cu(II) et Cu(0). Lors de l'introduction de la solution de PAA_{Az} et PAA_{Alc} en présence de 0,6 mmol/L CuSO₄, l'incrément de fréquence mesuré pendant les cinq premières minutes est attribué à l'adsorption électrostatique des chaînes de PAA sur la surface recouverte de PEI (figure 3A, courbe bleue). Lorsque le potentiel est appliqué, une augmentation continue de la masse du cristal est mesurée. Les oscillations relevées sur le signal de QCM correspondent à la formation et à la dissolution périodique de Cu(0) pendant l'application du cycle électrochimique. La génération de Cu(I) à l'électrode par le potentiel appliqué permet de catalyser la réaction click entre polymères modifiés pendant plusieurs dizaines de minutes et induit la formation continue d'un film. En revanche, la solution de PAA_{Az} et PAA_{Alc} sans CuSO₄ ne permet pas de construction du film (figure 3A, courbe verte). Le film PAA_{Az}/PAA_{Alc} obtenu après 120 minutes a été observé par micros-

copie à force atomique (en anglais : « atomic force microscopy », AFM) après rayure afin d'évaluer son épaisseur (figure 3B). Les revêtements recouvrent entièrement la surface et ont une épaisseur qui avoisine 83 nm à pH 3,5, avec une rugosité de 6 nm environ.

La spectrométrie photoélectronique X (XPS) a permis de mettre en évidence la présence de groupements triazole au sein du film (encadré 3). Les orbitales 1s de l'atome d'azote central du groupement triazole ont un pic caractéristique autour de 401,9 eV, tandis que les atomes d'azote périphériques (mais aussi des atomes d'azote issus de liaisons amide) sont détectés à 400,1 eV (figure 4A) [9]. En comparaison, les groupements azoture sont caractérisés par un pic à 405 eV (atome d'azote central très électrodéficient) et un pic à 401 eV (atomes périphériques) [10]. Il est remarquable que le pic caractéristique des groupements azoture à 405 eV ne soit pas détecté. Ce résultat suggère donc soit que les groupements azoture ont totalement réagi au sein du film sur la profondeur d'analyse de l'échantillon (~ 9 nm), soit que la limite de détection est atteinte. Comme il suffit de prolonger le temps d'application du potentiel pour poursuivre la croissance du film, il est probable que des groupements azoture et alcyne n'ayant pas réagi subsistent encore dans le revêtement mais ne sont pas détectables. Les aires des deux pics caractéristiques des groupements triazole (atomes d'azote périphériques à 400,1 eV et centraux à 401,9 eV) devraient être dans une proportion 2:1 si seuls des groupements triazole sont présents à la surface. Cependant, la technique de greffage des polymères PAA est basée sur la formation de deux liaisons amide par fonction alcyne et d'une liaison amide par fonction azoture. Si la totalité des groupements azoture a réagi, il doit y avoir trois liaisons amide pour un groupement triazole dans le film (figure 4B). Le pic caractéristique de l'azote de la liaison amide étant situé également à 400,1 eV, le rapport théorique entre les pics à 400,1 et 401,9 eV devient alors 5:1 (83:17). Le rapport expérimental des aires donne une valeur de 82:17, en cohérence avec l'hypothèse d'une réaction stœchiométrique des groupements azoture dans le film.

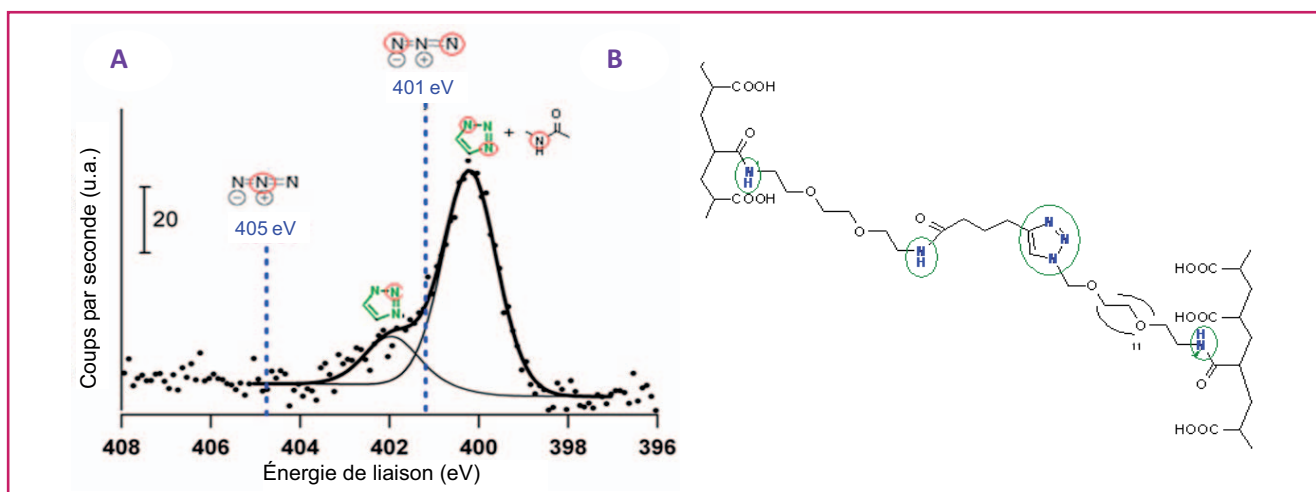


Figure 4 - (A) Spectrométrie photoélectronique X à haute résolution de l'orbitale N1s obtenue pour un film de PAA_{AZ}/PAA_{ALC} formé par autoconstruction morphogénique. (B) Formule chimique de la liaison triazole -N=N-N obtenue lors de la réaction click entre PAA_{AZ} et PAA_{ALC}. Figures reproduites avec permission de la référence [11]. © 2011 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Influence des paramètres de construction

L'approche morphogénique de construction des films est, par définition, sensible aux paramètres expérimentaux affectant la production et la disponibilité du morphogène. La concentration en Cu(I) peut être contrôlée en modifiant soit la concentration en précurseur Cu(II) issu de CuSO₄, soit le protocole électrochimique de réduction. Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence de la concentration en précurseur du morphogène, *i.e.* Cu(II), en suivant l'évolution de l'épaisseur du film en fonction du temps d'application du potentiel pour des concentrations en CuSO₄ variant de 0,6 à 0,075 mmol/L (figure 5A). Lorsque la concentration en précurseur Cu(II) augmente, l'épaisseur des films augmente, passant de 15 à 80 nm environ pour un même temps de construction de 120 minutes. Ainsi, la quantité de morphogène Cu(I) générée à l'électrode est modulable grâce au contrôle de la concentration en CuSO₄. Il est néanmoins probable que la diminution de l'épaisseur du film avec la concentration en CuSO₄ soit davantage due à la diffusion plus limitée

vers la solution des ions Cu(I) générés plutôt qu'à la diminution de la concentration locale en Cu(I).

Le protocole électrochimique de production du morphogène est également un paramètre clé de la croissance des films. L'ion Cu(I) se forme par réduction de Cu(II). Ainsi, en modulant la valeur de la borne inférieure du potentiel, il est possible de faire varier aussi la force thermodynamique de la réaction de réduction (fixée par la valeur du potentiel électrique appliqué). Par exemple, lorsque le potentiel est appliqué de -350 à +600 mV, la réduction de Cu(II) est plus favorable thermodynamiquement et a lieu plus longtemps que lorsque le potentiel débute à -150 mV. Nous avons suivi l'évolution de l'épaisseur des films (PAA_{AZ}/PAA_{ALC}) pour différentes fenêtres de balayage de voltammétrie cyclique avec des bornes inférieures variant de -350 à -150 mV (figure 5B). Plus ce paramètre est négatif, plus la croissance du film est rapide. Diminuer la borne inférieure du potentiel fait augmenter la proportion de temps pendant laquelle Cu(II) est réduit en Cu(I). L'efficacité de la réaction click semble ainsi directement reliée à la quantité de morphogène produite à l'électrode, mais aussi au temps de présence de ce morphogène. Il est possible que le gradient de Cu(I) soit établi sur une

distance plus grande lorsque la borne inférieure du potentiel est de plus en plus négative. Il s'ensuit une diminution de l'épaisseur des films autoconstruits.

Traitement post-construction : élimination du cuivre

La présence au sein des films de traces de cuivre aux degrés d'oxydation 0, I ou II serait un obstacle majeur à toute perspective d'applications biologiques de l'approche morphogénique d'autoconstruction par chimie click. Des traitements post-assemblages ont donc été effectués avec pour objectif la suppression totale de l'élément cuivre dans le film. Une solution de 0,02 M d'éthylène diamine tétraacétate de sodium (EDTA) a été

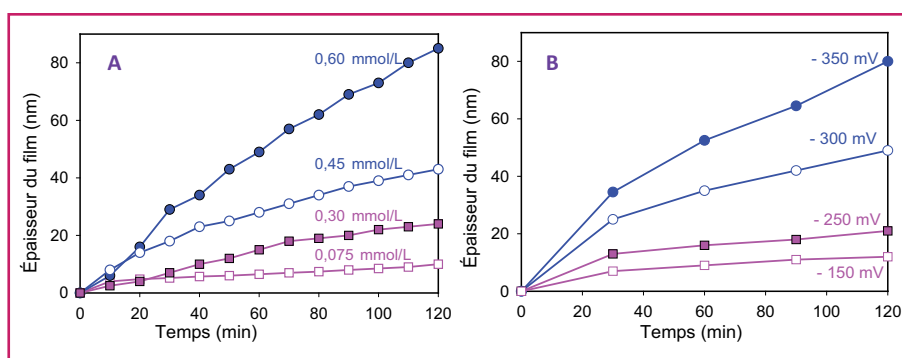


Figure 5 - Évolution de l'épaisseur du film de PAA_{AZ}/PAA_{ALC} en fonction du temps d'application du potentiel. (A) En présence de différentes concentrations en CuSO₄ avec un même intervalle de potentiel appliqué de -350 à +600 mV (vitesse de balayage de 50 mV/s, référence Ag/AgCl). (B) En présence de 0,60 mmol/L de CuSO₄ avec différentes bornes inférieures du potentiel (référence Ag/AgCl), la borne supérieure restant fixée à +600 mV et la vitesse de balayage à 50 mV/s.

Figures reproduites avec permission de la référence [11]. © 2011 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

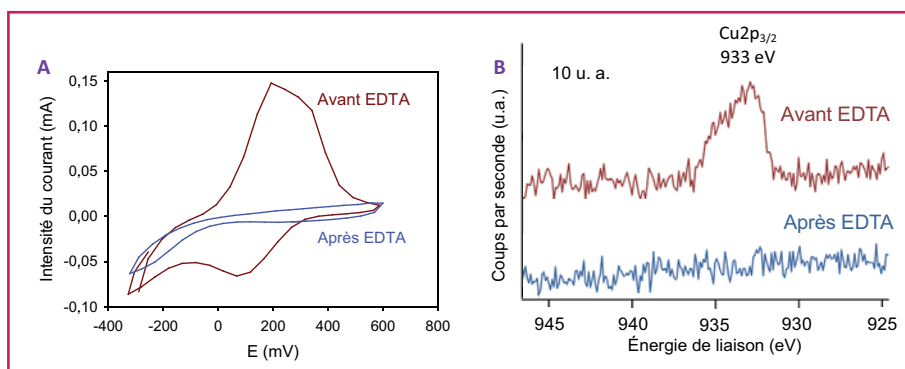


Figure 6 - (A) Voltammogrammes typiques en présence de 2,4 mmol/L NaNO_3 à pH 3,5 pour une vitesse de balayage de 10 mV/s d'un film ($\text{PAA}_{\text{Az}}/\text{PAA}_{\text{Alc}}$) avant et après contact avec 0,02 M EDTA. (B) Spectrométrie photoélectronique X à haute résolution de l'orbitale $\text{Cu}2p_{3/2}$ à 933 eV d'un film ($\text{PAA}_{\text{Az}}/\text{PAA}_{\text{Alc}}$) avant et après contact avec 0,02 M EDTA.

Figures reproduites avec permission de la référence [11]. © 2011 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

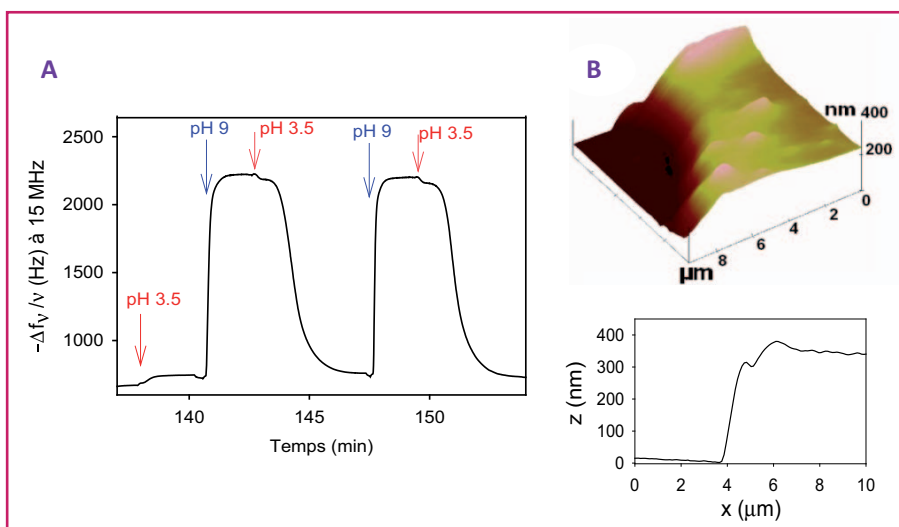


Figure 7 - (A) Évolution de la fréquence normalisée en fonction du temps, proportionnelle à la masse et mesurée par QCM à 15 MHz, d'un film ($\text{PAA}_{\text{Az}}/\text{PAA}_{\text{Alc}}$) au cours de changements de pH appliqués de 3,5 à 9, puis à nouveau à 3,5. (B) Image tridimensionnelle et section profilométrique, obtenue par AFM, du film ($\text{PAA}_{\text{Az}}/\text{PAA}_{\text{Alc}}$), formé après 120 min de tension, puis porté de pH 3,5 à pH 9.

Figures reproduites avec permission de la référence [11]. © 2011 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

injectée pendant 30 minutes sous un flux de 0,1 mL/min afin de complexer les ions cuivre présents dans le film ; l'injection est suivie d'un rinçage avec 2,4 mmol/L NaNO_3 à pH 3,5. Les voltammogrammes des films non traités présentent des pics d'oxydation (à + 200 mV) et de réduction (à + 100 mV) spécifiques de l'élément cuivre qui disparaissent après traitement (figure 6A). Ces éléments permettent de conclure à l'absence de traces de cuivre à la base du film, mais n'écartent pas la possibilité d'ions piégés plus loin de l'électrode. Une analyse de surface a été réalisée par XPS. Les spectres à haute résolution de films non traité et traité ont permis de mettre en évidence la disparition complète du pic localisé à 933 eV, correspondant à l'énergie de l'orbitale atomique 2p du cuivre ($\text{Cu}2p_{3/2}$) due à la présence de $\text{Cu}(0)$ et/ou de $\text{Cu}(I)$ (figure 6B). Toute trace de cuivre au voisinage direct de l'électrode et en surface du film a donc été supprimée par le traitement à l'EDTA.

Réponse des films à un changement de pH

Les revêtements polymères obtenus par l'approche morphogénique sont constitués de poly(acide acrylique). Ce

polyanion présente des fonctions acide carboxylique avec un pKa de 4,3. Le pH de la solution au contact du film a été changé de sa valeur initiale (pH 3,5) à pH 9 afin de suivre la réponse du film. La variation de fréquence normalisée, mesurée par la microbalance à quartz, passe de 700 à environ 2 200 Hz lorsque l'on porte le pH de la solution de 3,5 à 9, puis revient autour de 700 Hz à pH 3,5 (figure 7A). Ceci est interprété comme un gonflement réversible du film par l'eau, dû à l'ionisation des fonctions acide carboxylique du polymère PAA entraînant une répulsion électrostatique entre les chaînes polymères et une entrée d'eau et d'ions dans les films. À pH 9, l'épaisseur du film ($\text{PAA}_{\text{Az}}/\text{PAA}_{\text{Alc}}$) est de 355 nm avec une rugosité de 9 nm (figure 7B). Les films peuvent ainsi subir un gonflement de l'ordre de 430 % en épaisseur, en maintenant une rugosité de l'ordre de la dizaine de nanomètres.

Conclusion

L'approche morphogénique permet l'assemblage de films en confinant spatialement une réaction chimique. La réaction click de Sharpless-Huisgen a été utilisée comme modèle pour démontrer ce concept. Des films à base de polymères modifiés portant des groupements azoture et alcyne ont ainsi été obtenus en contrôlant électrochimiquement la formation du catalyseur $\text{Cu}(I)$. Cette stratégie d'assemblage a été généralisée aux systèmes composés de polymères neutres, de polycations, et aux systèmes mixtes polyanions/polymères neutres [11]. Cette nouvelle approche d'assemblage de films polymères, qui permet une auto-construction en une seule étape, marque une rupture avec la technique de dépôt couche par couche. Le confinement de la réaction de réticulation, propre à l'approche morphogénique, ouvre la voie vers une fonctionnalisation spatialement sélective des surfaces (réseau de microélectrodes par exemple).

Ces travaux, soutenus par l'ANR CLICKMULTILAYER ANR-07-BLAN-0169 et publiés dans *Angewandte Chemie International Edition* en 2011 [11], sont le fruit de la thèse de Gauthier Rydzek, effectuée en cotutelle entre Fouzia Boulmedais (Institut Charles Sadron) et Jean-Claude Voegel (Unité Inserm 1121, Strasbourg). L'auteur souhaite remercier Gauthier Rydzek, Pierre Schaaf, Bernard Senger, Jean-Claude Voegel, Joseph Hemmerlé (Unité Inserm 1121), Loïc Jierry (Institut Charles Sadron), Benoît Frisch (Laboratoire de Conception et Application de Molécules Bioactives, CNRS UMR 7199, Strasbourg), Arnaud Ponche (Institut de Science des Matériaux de Mulhouse, CNRS LRC 7228, Mulhouse), Audrey Parat et Jean-Sébastien Thomann pour leur contribution à ses travaux. Merci également à Jacqueline Belloni pour ses conseils sur le manuscrit.

Références

- [1] Arntz Y., Ball V., Benkirane-Jessel N., Boulmedais F., Debry C., Dimitrova M., Elkaim R., Haikel Y., Hemmerlé J., Lavalley P., Meyer F., Muller S., Ogier J., Schaaf P., Senger B., Stanic V., Tenenbaum H., Vautier D.,

- Vodouhè C., Volodkin D., Voegel J.-C., Werner S., Les polymères utilisés dans le domaine des biomatériaux : de la fonctionnalisation de surface à l'ingénierie tissulaire, *L'Act. Chim.*, juillet **2007**, 310, p. 20.
- [2] Rydzek G., Schaaf P., Voegel J.-C., Jierry L., Boulmedais F., Strategies for covalently reticulated polymer multilayers, *Soft Matter*, **2012**, 8, p. 9738.
- [3] Rydzek G., Thomann J.-S., Ben Ameer N., Jierry L., Mésini P., Contal C., Voegel J.-C., Senger B., Schaaf P., Frisch B., Boulmedais F., Polymer multilayer films obtained by electrochemically catalyzed click-chemistry, *Langmuir*, **2010**, 26, p. 2816.
- [4] Whitesides G.M., Boncheva M., Beyond molecules: Self-assembly of mesoscopic and macroscopic components, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2002**, 99, p. 4769.
- [5] Kunitake T., Synthetic bilayer membranes: molecular design, self-organization, and application, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1992**, 31, p. 709.
- [6] Ulman A., Formation and structure of self-assembled monolayers, *Chem. Rev.*, **1996**, 96, p. 1533.
- [7] Hunter G.K., Goldberg H.A., Nucleation of hydroxyapatite by bone sialoprotein, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1993**, 90, p. 8562.
- [8] Millar S.E., Molecular mechanisms regulating hair follicle development, *J. Invest. Dermatol.*, **2002**, 118, p. 216.
- [9] Ciampi S., Le Saux G., Harper J.B., Gooding J.J., Optimization of click chemistry of ferrocene derivatives on acetylene-functionalized silicon(100) surfaces, *Electroanalysis*, **2008**, 20, p. 1513.
- [10] Tang Y.C., Liu G.M., Yu C.Q., Wei X.L., Zhang G.Z., Chemical oscillation induced periodic swelling and shrinking of a polymeric multilayer investigated with a quartz crystal microbalance, *Langmuir*, **2008**, 24, p. 8929.
- [11] Rydzek G., Jierry L., Parat A., Thomann J.S., Voegel J.-C., Senger B., Hemmerlé J., Ponche A., Frisch B., Schaaf P., Boulmedais F., Electrochemically triggered assembly of films: A one-pot morphogen-driven buildup, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, p. 4374.



Fouzia Boulmedais

est chargée de recherche à l'Institut Charles Sadron à Strasbourg*.

Elle a reçu le Prix Jeune chercheur 2013 de la division Chimie physique commune à la Société Chimique de France et à la Société Française de Physique.

* Institut Charles Sadron, UPR 22 CNRS/Université de Strasbourg, 23 rue du Loess, F-67034 Strasbourg.
Courriel : fouzia.boulmedais@ics-cnrs.unistra.fr



1^{er} laboratoire pharmaceutique français indépendant

Plus de **21 000** salariés. Près de **3 000** chercheurs y préparent les médicaments du futur. **27 %** du chiffre d'affaires consacrés à la recherche et au développement en 2013. **50** nouvelles entités chimiques et biologiques actuellement en cours de recherche dans les domaines thérapeutiques suivants : les maladies cardiovasculaires, le système nerveux central et la psychiatrie, la cancérologie, le diabète et le métabolisme, la rhumatologie.

Une présence sur les **5** continents, dans **140** pays. **91 %** des médicaments **SERVIER** sont prescrits en dehors de la France. Un chiffre d'affaires de **4,2** milliards d'euros pour **2013**. **SERVIER** contribue à hauteur de **35 %** à l'excédent de la **balance commerciale française** pour l'industrie pharmaceutique en 2013.



Physico-chimie des interfaces chargées

Modélisation multi-échelle et applications pour l'énergie

Benjamin Rotenberg

Résumé Cet article présente l'intérêt d'une démarche de modélisation multi-échelle pour la compréhension des systèmes présentant des interfaces chargées. Il s'agit d'une part de simuler un même système complexe à différentes échelles, en fonction des échelles d'espace et de temps pertinentes pour répondre à une question de physico-chimie donnée. D'autre part, il convient de faire le lien entre les différents niveaux de description, par exemple dans le cadre d'une approche ascendante « bottom-up ». Le cas des matériaux poreux chargés que sont les argiles est illustré plus particulièrement ici, en abordant des problèmes de physico-chimie dans les contextes du stockage des déchets nucléaires en couche géologique profonde et du stockage géologique du CO₂.

Mots-clés Modélisation multi-échelle, « gros-grainisation », interface solide-liquide, ions, argiles.

Abstract **Physical chemistry of charged interfaces: multiscale modelling and applications to energy**
This article presents the advantages of a multiscale modelling strategy for the understanding of systems with charged interfaces. On the one hand, one can simulate a complex system at different levels, depending on the relevant length and time scales for a given physical chemistry problem. On the other hand, one should make the link between the various levels of description, e.g. following a bottom-up approach. The case of charged porous materials, in particular clay minerals, is illustrated here by discussing physical chemistry issues that arise in the context of geological disposal of nuclear wastes and CO₂ sequestration.

Keywords Multiscale modelling, coarse-graining, solid-liquid interface, ions, clays.

La plupart des matériaux d'intérêt industriel et environnemental, qu'ils soient naturels ou manufacturés, présentent des hétérogénéités depuis l'échelle atomique et moléculaire jusqu'à l'échelle macroscopique, ainsi qu'aux échelles intermédiaires (nm- μ m notamment). Lorsqu'ils sont mis en contact avec un liquide, dans la nature ou pour une application donnée, leur surface est souvent chargée du fait de leur composition chimique et de la dissociation de sites de surface. Nous discuterons plus particulièrement ici le cas des argiles, matériau naturel poreux et chargé, et nous aborderons des questions de physico-chimie en lien avec leur rôle

dans le stockage des déchets nucléaires en couche géologique profonde [1] et le stockage géologique du CO₂ (figure 1).

Du point de vue du physico-chimiste, la difficulté à appréhender ces systèmes vient de la complexité des interactions mises en jeu, depuis l'échelle moléculaire jusqu'à celle du matériau : réactivité des sites de surface, solvation des ions dans le volume et à l'interface, mouillabilité, hydrodynamique en milieu nanoconfiné, effets électrocinétiques, etc. Ainsi, le transport des ions aux interfaces chargées et leur sorption (fixation à la surface) mettent en jeu des échelles de longueur et de temps couvrant plusieurs ordres de grandeur, de l'ångström (1 Å = 10⁻¹⁰ m) et la picoseconde (1 ps = 10⁻¹² s) qui sont typiques des processus chimiques moléculaires, jusqu'à plusieurs nanomètres (soit 10⁻⁹-10⁻⁷ m) et la microseconde (1 μ s = 10⁻⁶ s) où se manifestent les effets interfaciaux (comparés au comportement dans le volume). Dans les matériaux poreux, les hétérogénéités caractéristiques de ces interfaces sont de plus couplées aux hétérogénéités géométriques à plus grande échelle (> 10⁻⁸ m).

Du point de vue de la modélisation, le défi représenté par les multiples échelles de temps et d'espace ne peut être relevé que par une approche de modélisation multi-échelle. Ce concept, dont on entend souvent parler ces dernières années, couvre en réalité plusieurs aspects. Il s'agit d'une part de modéliser un même système à plusieurs échelles pour répondre à des questions scientifiques (ici de physico-chimie) et prendre en compte différents types de complexité. D'autre part, un aspect moins souvent abordé porte sur le

Multi-échelle, multiéchelle ou multi-échelles... ?

Pour avoir déjà relu plusieurs articles où l'on trouvait différentes orthographes (parfois au sein d'un même chapitre), nous avons cherché cette fois quelles règles appliquer (merci pour son aide précieuse à Jacqueline Belloni). Puisqu'elles peuvent être utiles à tous, les voici :

1- Les mots composés sur multi- ne prennent pas de trait d'union sauf si le nom qui suit commence par une voyelle, ce qui est le cas de multi-échelle.

2- Multi-échelle se comporte comme un adjectif : il s'accorde avec le nom qui précède. Ex. : une modélisation multi-échelle, des modélisations multi-échelles... CQFD !

Si vous relevez des erreurs de notation (ou des notations qui n'ont plus cours) dans nos colonnes, n'hésitez pas à nous le signaler pour l'intérêt de tous les lecteurs.

L'équipe de rédaction

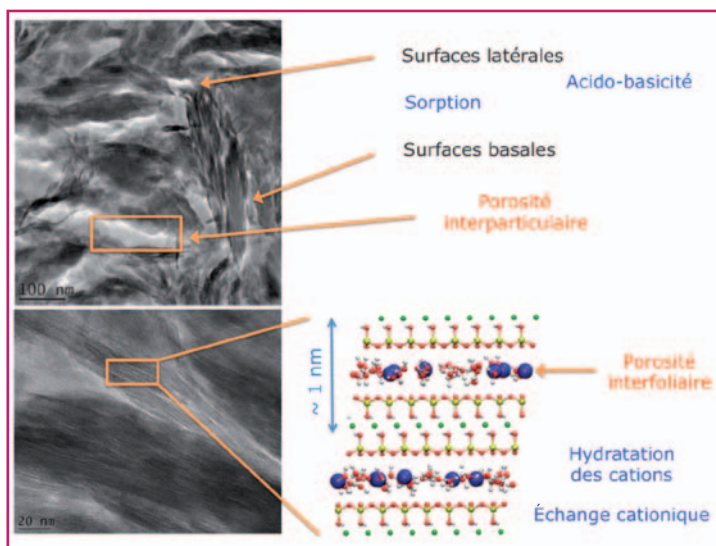


Figure 1 - **Structure multi-échelle des argiles.** L'empilement de feuillets d'aluminosilicates forme des particules présentant des surfaces externes basales et latérales aux propriétés physico-chimiques distinctes et une nanoporosité interfoliaire, qui contient, comme les autres porosités, de l'eau et des cations (Na^+ sur le schéma de droite).

Les images de microscopie électronique en transmission à haute résolution d'une illite du Puy ont été réalisées par Stéphane Gaboreau (BRGM) dans le cadre du projet ANR SIMISOL.

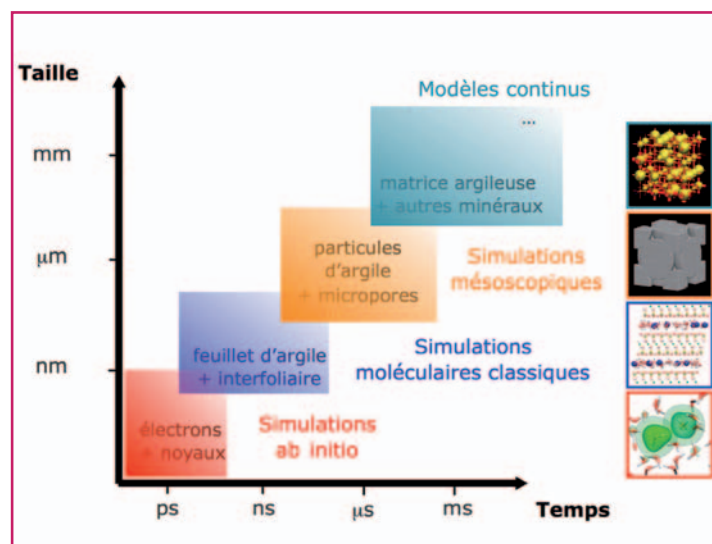


Figure 2 - **Démarche de modélisation multi-échelle, illustrée dans le cas des argiles.** Selon les échelles de temps et d'espace pertinentes pour répondre à une question de physico-chimie donnée, on adoptera le niveau de description adapté. Il faut de plus faire le lien entre les différents niveaux de modélisation. On peut ainsi exploiter les descriptions aux échelles les plus fines pour obtenir des modèles plus simples mais qui restent pertinents aux échelles supérieures.

lien entre les différents niveaux de description pour obtenir des modèles « aussi simples que possible, mais pas plus » et pour assurer une cohérence entre les différentes façons de décrire le même système (figure 2). Outre le cas des argiles présenté ici, on peut citer par exemple la mise en œuvre de cette stratégie pour les matériaux cimentaires [2], les métaux et alliages métalliques [3], ou encore la matière molle [4].

Nous ne présenterons pas ici l'ensemble des méthodes de simulation disponibles, ni l'ensemble des stratégies permettant de faire le lien entre les différentes échelles. Sur ce dernier aspect, il faut en particulier noter les approches dites « hybrides », c'est-à-dire couplant explicitement au sein d'une même simulation des sous-systèmes décrits à des niveaux différents, telles que les simulations mixtes quantique/classique, souvent utilisées pour décrire les sites actifs de biomolécules et dont la mise en œuvre par Karplus, Levitt et Warshel a été récompensée par le prix Nobel 2013 de chimie [5-6]. Cette stratégie présente l'avantage de limiter le temps de calcul en concentrant les efforts sur la partie du système qui nécessite la description la plus fine. La difficulté principale est alors de décrire correctement le couplage entre les différents sous-systèmes. Les échelles de temps accessibles restent par ailleurs limitées par le processus le plus rapide, qui fixe la durée totale du phénomène que l'on peut simuler.

Après une brève description de la modélisation et la simulation à différentes échelles, nous présenterons plusieurs exemples illustrant l'utilisation des niveaux de description les plus fins pour construire des modèles plus simples. Puis nous montrerons l'apport de différents niveaux de modélisation pour la compréhension et la simulation des phénomènes électrocinétiques, c'est-à-dire le couplage entre effets électriques et hydrodynamiques qui se manifestent au voisinage des interfaces chargées. Nous illustrerons enfin comment la simulation permet de résoudre différents problèmes de physico-chimie des argiles en étudiant ces systèmes à l'échelle moléculaire.

Modélisation multi-échelle

Simuler à différentes échelles

Dans la seconde moitié du XX^e siècle, la simulation, sous ses différentes formes, est devenue un outil incontournable pour la compréhension de la matière, complémentaire de l'expérimentation et de la théorie. Au cours d'une simulation moléculaire, on cherche à décrire les propriétés d'un système physique en le soumettant à une « expérience numérique » : on le place dans des conditions données (par exemple dans l'ensemble canonique, c'est-à-dire à nombre de particules, volume et température fixés) ; on effectue des mesures (comme la position et la vitesse de chaque atome) et on en déduit des propriétés observables (telles que l'énergie du système, des profils de densités, etc.). Une différence fondamentale avec les expériences est que le système évolue selon les prescriptions que nous lui imposons, à savoir (a) un algorithme permettant de calculer, à partir des positions et des vitesses des atomes à un instant donné, ces quantités à l'instant ultérieur, et (b) une description des interactions entre atomes permettant le calcul des forces exercées sur chaque atome à partir de toutes les positions. Il s'agit donc de choisir, en fonction du problème posé, le meilleur compromis entre, d'une part, la précision avec laquelle on peut représenter le système réel et les interactions entre ses constituants, et, d'autre part, la nécessité de le décrire sur les échelles d'espace et de temps qui correspondent au phénomène considéré.

À l'échelle atomique, les méthodes les plus développées sont la dynamique moléculaire et la méthode de Monte-Carlo [7], où chaque atome est explicitement représenté. Dans les deux cas, on distingue également les simulations *ab initio* et les simulations moléculaires classiques (encadré 1). À l'échelle mésoscopique, il n'est pas possible (ni utile) de suivre la trajectoire individuelle de chaque atome ou molécule. On peut alors adopter une représentation simplifiée du

Encadré 1

Simulation *ab initio* et simulation moléculaire classique

La dynamique moléculaire *ab initio*, qui nécessite le calcul à chaque pas de temps de la simulation de la densité électronique autour des noyaux, est à ce jour la méthode la plus précise pour le calcul des interactions dans ce type d'approche. Elle repose sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) (on ne considèrera pas ici les approches plus fines de la chimie quantique, qui pour l'instant ne peuvent en pratique pas être appliquées à des systèmes de grande taille et pour de nombreuses configurations) et permet d'étudier des systèmes de quelques centaines d'atomes pendant quelques dizaines ou centaines de picosecondes. Elle permet de plus de prendre en compte la rupture et la formation de liaisons. Pour les systèmes de plus grande taille et les durées plus longues, il est nécessaire de recourir à des descriptions simplifiées, où les degrés de liberté électroniques sont pris en compte dans un « champ de forces », caractérisé d'une part par une forme analytique (comme les potentiels de Coulomb ou Lennard-Jones) et d'autre part par des jeux de paramètres associés aux différentes espèces (par exemple la charge partielle ou le diamètre de Lennard-Jones). L'analyse de ces simulations avec les outils de la physique statistique permet de remonter ensuite aux propriétés du système. Pour plus de détails, on pourra se reporter au numéro spécial de *L'Actualité Chimique* consacré à la modélisation, en particulier l'article de Borgis *et coll.* pour la simulation moléculaire en général [a], et celui de Pádúa pour un exemple d'application aux liquides ioniques [b].

[a] Borgis D., Boutin A., Vuilleumier R., Une solution pour les liquides, *L'Act. Chim.*, 2014, 382-383, p. 71.

[b] Pádúa A.A.H., La thermodynamique moléculaire : comprendre les interactions et les propriétés des liquides ioniques, *L'Act. Chim.*, 2014, 382-383, p. 63.

système, en remplaçant des groupes d'atomes par des « gros grains » (« *coarse-grain* ») dans une simulation Monte-Carlo, de dynamique moléculaire ou brownienne. On peut même simplifier encore plus la description, en termes de profils de densité et de vitesse de chaque espèce, comme on le fait par exemple lorsque l'on résout l'équation de Stokes pour décrire un écoulement ou l'équation de Poisson-Boltzmann pour décrire les distributions ioniques au voisinage d'une surface chargée. Un niveau de description intermédiaire, reposant sur la théorie cinétique (introduite par Ludwig Boltzmann pour l'étude des gaz), permet de garder des informations statistiques sur les trajectoires de chaque molécule tout en garantissant l'émergence du comportement macroscopique. Ce type de représentation se prête également bien à la simulation numérique, en particulier par les méthodes dites « sur réseau » (encadré 2).

Passer d'un niveau de description à l'autre

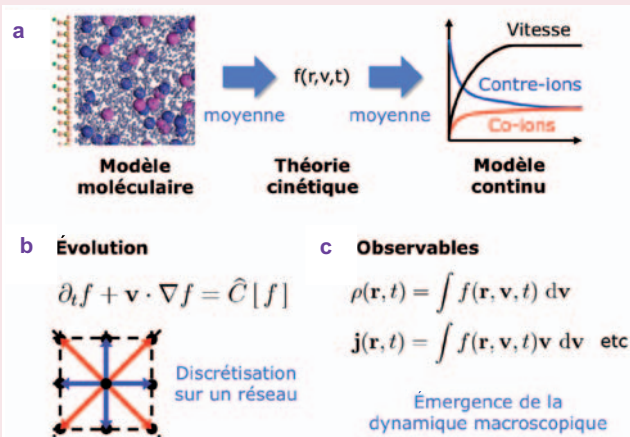
Avant d'illustrer l'utilité de ces différentes méthodes pour répondre à diverses questions de physico-chimie, voyons d'abord l'intérêt d'inscrire l'ensemble de ces approches dans une démarche multi-échelle. On peut en effet utiliser les descriptions les plus fines (donc les plus limitées en termes d'échelles d'espace et de temps) pour établir ensuite de bonnes représentations aux échelles supérieures. Cette démarche « bottom-up » de passage de paramètres, appelée dans ce contexte « *up-scaling* » (« passage à l'échelle ») ou « *coarse-graining* » (qui pourrait se traduire par « gros-grainisation », qui renvoie à l'idée de rendre la représentation plus grossière), est en fait couramment adoptée, sans

forcément en avoir conscience. Lorsqu'une propriété nécessaire à la simulation à l'échelle macroscopique (par exemple la densité ou la viscosité d'un fluide pour un calcul d'écoulement dans un problème de génie des procédés) n'est pas disponible expérimentalement, il est possible de la calculer par une simulation moléculaire – à condition bien sûr que l'on dispose d'un bon modèle, validé par ailleurs, de ce système. Mais ce n'est pas le seul intérêt, car il est en général possible de tirer plus d'informations que de simples paramètres, en testant par exemple la validité de certaines hypothèses.

Un premier exemple de cette approche concerne le passage d'une description quantique, prenant en compte explicitement les électrons, à des modèles d'atomes et molécules interagissant de façon classique, l'effet des

Encadré 2

Simulations mésoscopiques sur réseau

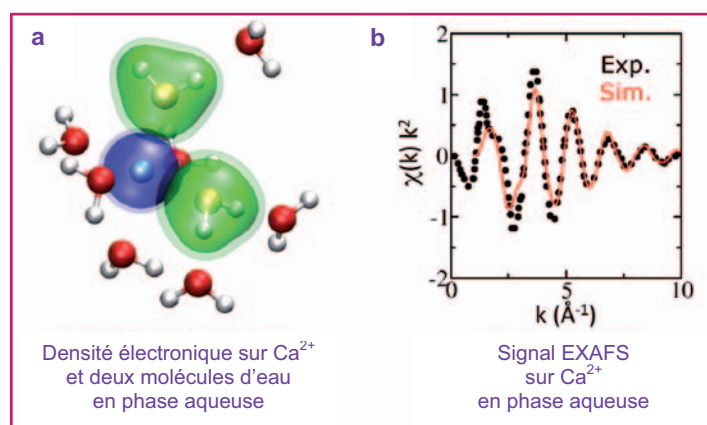


(a) Entre une description moléculaire où la trajectoire de chaque atome est suivie au cours du temps et une description continue en termes de champs (densités, vitesse...) se trouve la théorie cinétique, dont l'élément central est la densité de probabilité $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ de particules à une position \mathbf{r} avec une vitesse \mathbf{v} à un instant donné t .

(b) Cette fonction évolue selon une équation dite cinétique, dont le membre de gauche décrit l'effet du transport, et dont le membre de droite, appelé « opérateur de collision », traduit l'effet de toutes les interactions au sein du système. En pratique, cette équation est discrétisée : on interprète alors le système comme composé des particules évoluant sur les nœuds d'un réseau et ne pouvant avoir qu'un nombre fini de vitesses possibles, qui correspondent au passage d'un nœud à l'un de ses voisins directs. Historiquement, de tels « automates cellulaires » obéissant à de telles règles sont d'ailleurs apparus avant les versions plus modernes, de type dit de « Boltzmann sur réseau » (« lattice Boltzmann »), obtenues en discrétisant une équation cinétique.

(c) Les propriétés observables telles que la densité $\rho(\mathbf{r}, t)$ ou le flux $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$ de particules à une position et un instant donnés sont donnés par les moments de $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ par rapport aux vitesses, soit des intégrales dans le cas continu, soit des sommes simples dans le cas discret. L'évolution de ces observables macroscopiques émerge de l'évolution de $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$. Ainsi, dans le cas le plus simple (où l'opérateur de collision fait relaxer f vers la solution d'équilibre local de Maxwell-Boltzmann), la densité, le flux et le tenseur des contraintes vérifient l'équation de Navier-Stokes. L'algorithme « lattice Boltzmann » est ainsi couramment utilisé pour simuler les écoulements dans des géométries ou des régimes hydrodynamiques complexes.

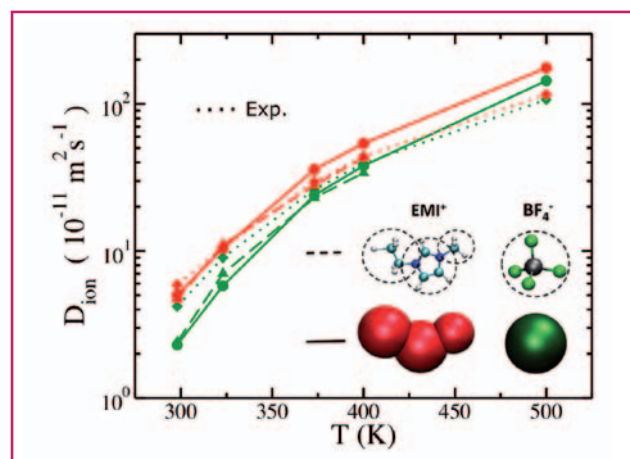
électrons étant alors pris en compte de façon implicite. En effet, la pertinence des résultats des simulations moléculaires dépend beaucoup de la qualité des modèles utilisés pour représenter le système étudié : le développement de champs de forces réalistes est ainsi un champ de recherche très actif. Plusieurs voies sont possibles pour y parvenir, l'une d'entre elles consistant à exploiter des résultats de simulation *ab initio* ou de chimie quantique [8]. Nous avons donc proposé une méthode de construction systématique de champs de forces classiques à partir de simulations au niveau DFT (théorie de la fonctionnelle de la densité), en utilisant le concept d'orbitales de Wannier maximale localisées. Il était déjà possible d'obtenir de bons champs de forces polarisables par ajustement numérique des paramètres sur les forces et les dipôles atomiques calculés au niveau DFT [9]. Nous avons montré qu'en faisant certaines hypothèses, on peut, grâce aux orbitales de Wannier, déterminer séparément la quasi totalité de ces paramètres, ce qui réduit le risque de compensation d'erreurs. Si cette approche complémentaire à l'ajustement numérique ne permet pas toujours d'obtenir des descriptions aussi fines des interactions, elle offre une meilleure compréhension de l'origine des différents termes et illustre la pertinence des orbitales localisées pour décrire les propriétés individuelles des atomes en phase condensée [10]. Ce travail s'est prolongé pour les ions dans l'eau (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} et Cl^-), les champs de forces ont été validés par comparaison avec des grandeurs expérimentales portant sur la structure, la thermodynamique (enthalpie libre d'hydratation) et la dynamique (coefficient de diffusion de ces ions). À titre d'exemple, le signal EXAFS simulé pour l'ion Ca^{2+} hydraté est comparé directement avec le signal expérimental sur la *figure 3*.



*On a tracé ici, comme cela se fait habituellement pour la spectroscopie EXAFS (« extended X-ray absorption fine structure »), l'absorption normalisée $\chi(k)$ multipliée par le carré du vecteur d'onde k .

Il est également possible de proposer une démarche analogue de simplification des interactions pour représenter une molécule complexe par un petit nombre de sites correspondant à plusieurs atomes, souvent groupés en « gros grains » en suivant l'intuition chimique. Dans un contexte différent de celui développé ici, nous avons ainsi travaillé à la construction de modèles à gros grains pour les liquides ioniques, constitués exclusivement d'ions, sans aucun solvant. Pour les applications visées, il s'agit de cations organiques tels que le 1-butyl-3-méthylimidazolium (BMI^+) ou le 1-éthyl-3-méthylimidazolium (EMI^+), et d'anions tels que l'hexafluorophosphate (PF_6^-) ou le tétrafluoroborate (BF_4^-). Un tel modèle à gros grains avait donné de bons résultats pour reproduire tant les propriétés structurales et dynamiques dans le volume [12] que la tension interfaciale ou la structure à l'interface avec des feuillets de graphite [13]. Le champ de forces a été complété afin de modéliser également les ions EMI^+ et BF_4^- pour pouvoir simuler les mélanges de ces différents ions [14]. Le modèle gros grains obtenu reproduit bien, pour les liquides ioniques BMI-BF_4 et EMI-BF_4 , les résultats expérimentaux ou de simulations tout-atome sur un ensemble de propriétés structurales et dynamiques au cœur des liquides : densité, fonctions de distributions radiales, coefficients de diffusion et viscosité entre 298 et 500 K (*figure 4*). Il reproduit également la tension de surface liquide-vapeur à 400 K, ainsi que les propriétés capacitatives et structurales de ces liquides entre des électrodes de graphite. Ces modèles nous ont permis d'élucider ensuite le mécanisme microscopique à l'origine des performances des supercondensateurs dont les électrodes sont constituées de carbone nanoporeux [15].

Un dernier exemple de passage d'un niveau de description plus fin vers un niveau plus approché, où le système est cette fois représenté de façon continue, concerne les écoulements dans des pores de taille nanométrique. Pour ces situations de confinement extrêmes, la validité d'une description continue n'est pas garantie.



Dans le cas d'une surface d'argile de type montmorillonite, des simulations de dynamique moléculaire hors d'équilibre nous ont ainsi permis de montrer que pour des tailles de pore supérieures à 4 nm, l'hydrodynamique du fluide au-delà d'environ 1,5 nm des surfaces est bien décrite par l'équation de Navier-Stokes, avec une viscosité égale à celle du liquide non confiné [16]. Il est cependant nécessaire de prendre en compte le glissement à l'interface solide-liquide, avec une longueur de glissement déterminée par les simulations moléculaires (environ 2 Å pour l'argile montmorillonite sodique).

Simulation multi-échelle des phénomènes électrocinétiques

Au voisinage d'une surface chargée, le fluide est également chargé par la présence des contre-ions compensateurs, sur une distance caractéristique, appelée longueur de Debye, résultant de la compétition entre l'attraction électrostatique de ces ions pour la surface et le gain entropique à explorer l'ensemble du liquide. La charge du fluide conduit à un ensemble de phénomènes hydrodynamiques et électriques couplés, appelés phénomènes électrocinétiques. Par exemple, l'application d'un champ électrique tangentiel à la surface accélère le fluide dans cette région chargée, appelée double couche, puis l'ensemble du fluide est mis en mouvement par entraînement visqueux (diffusion de la quantité de mouvement), y compris dans la région où le fluide est électriquement neutre. Ces phénomènes ont des conséquences importantes et des applications dans des domaines aussi variés que la microfluidique (pompage électrocinétique), les systèmes colloïdaux (mobilité électrophorétique), la biologie (canaux ioniques) ou les milieux poreux comme les roches (effet sismo-électrique). On peut également observer ce type de phénomènes à une interface entre deux liquides.

Les échelles d'espace pertinentes vont ainsi de l'échelle moléculaire, qui contrôle l'éventuel glissement du fluide à la surface ainsi que la solvatation des ions en contact avec la surface (complexes de sphère interne ou externe), à l'échelle mésoscopique de la double couche (typiquement quelques nanomètres dans l'eau en fonction de la concentration en sel, mais jusqu'à plusieurs micromètres dans des solvants organiques moins polaires) et des pores (dont la taille et la géométrie sont spécifiques au matériau, et pas forcément bien connues expérimentalement), et l'échelle macroscopique de l'échantillon. À ces différentes échelles correspondent bien sûr des temps caractéristiques variant sur plusieurs ordres de grandeur. Des stratégies variées ont été proposées pour la simulation de ces phénomènes [17].

Échelle moléculaire : effets spécifiques et glissement

Les simulations moléculaires évoquées ci-dessus ont ainsi permis de caractériser la structure et la dynamique de l'eau et des ions sur les surfaces basales de montmorillonite. Un exemple d'effet spécifique, c'est-à-dire dépendant de la nature chimique des ions, porte sur la structure des complexes formés à la surface, majoritairement de type sphère externe pour les contre-ions Na^+ et de type sphère interne pour les contre-ions Cs^+ . La longueur de glissement mesurée à la surface lors de l'électro-osmose est la même que celle déterminée pour un écoulement sous l'effet d'un gradient de pression [18].

Échelle mésoscopique : couplages électrocinétiques

Si les simulations moléculaires permettent de préciser ce qui se passe dans les premières couches de solvant et de comprendre les effets spécifiques des ions, une approche mésoscopique est nécessaire pour simuler ces phénomènes pour des échelles supérieures à 10 nm et 10 ns. Cette description consiste du point de vue thermodynamique en une fonctionnelle d'énergie libre (DFT classique), et du point de vue dynamique en un bilan de quantité de mouvement (équation de Navier-Stokes) couplée à une évolution de la composition (de type DFT dépendante du temps), le tout étant implémenté par un algorithme de type « lattice Boltzmann » (encadré 2 p. 23). Nous avons étendu le champ d'application de cette méthode aux milieux poreux chargés (solide/liquide) et aux interfaces liquide-liquide (eau/organique), où l'on peut observer une séparation de charge si anions et cations n'ont pas la même affinité pour chacune des deux phases [19]. Dans le cas des milieux poreux, nous avons ainsi pu reproduire certaines observations expérimentales concernant l'évolution du coefficient de diffusion macroscopique de traceurs radioactifs ($^{22}\text{Na}^+$, $^{36}\text{Cl}^-$ et eau tritiée HTO) à travers l'argile, en fonction de leur charge et de la concentration en sel dans le milieu, et en proposer une interprétation microscopique en termes de chemins suivis au sein de la porosité du matériau. Plus récemment [20], nous avons introduit dans ce type de simulations les réactions de sorption/désorption à l'interface solide-liquide, qui sont nécessaires à la description complète du transport d'ions dans les argiles à cette échelle, et qui pourront également trouver des applications dans d'autres contextes comme la chimie analytique et séparative [21].

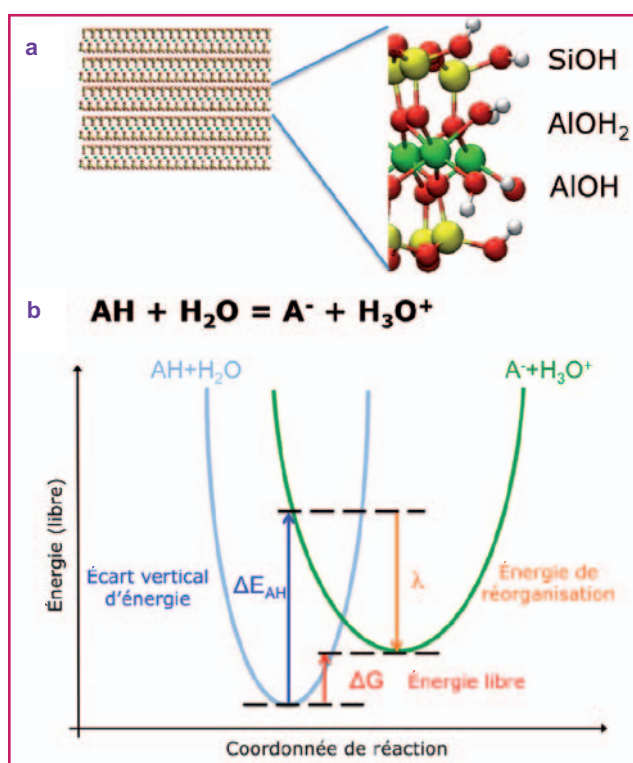
De l'échelle du pore à l'échelle de l'échantillon

Cette approche de simulation mésoscopique se révèle également utile pour faire le lien avec le transport dans les milieux poreux à l'échelle macroscopique. Il est très difficile de caractériser expérimentalement la microstructure à l'échelle de 10 nm-1 μm des argiles compactées. Nous avons déterminé les paramètres de transport des ions à l'échelle du pore (en fonction de la taille du pore, la charge des surfaces, la force ionique de la solution) pour les introduire dans un modèle de type « réseau de pores » à plus grande échelle (« pore network model », ou PNM). L'objectif est de parvenir à une distribution de taille et connectivité des pores qui rende compte des observations expérimentales à l'échelle de l'échantillon. Nous obtenons ainsi un « échantillon numérique » de plusieurs μm de côté sur lequel nous pourrions ensuite étudier l'évolution des propriétés de transport dans différentes conditions pertinentes pour le stockage des déchets radioactifs, comme la désaturation ou le colmatage de certains pores en fonction de l'humidité relative ou de la concentration en sel. Les simulations de type « lattice Boltzmann » permettent à la fois de préciser le domaine de validité de théories analytiques simplifiées et de fournir les résultats numériques lorsque l'on en sort [22]. Ces modèles pourraient être utiles pour d'autres applications mettant en jeu des membranes chargées, par exemple pour la désalinisation de l'eau de mer.

Physico-chimie des argiles : simulations à l'échelle moléculaire

Acidité des sites de bordure de feuillets

Les feuillets d'argile ne sont pas infinis et les surfaces latérales des particules présentent des propriétés différentes des surfaces basales (*figure 1*) car elles résultent de la rupture de liaisons chimiques (Al-O et Si-O principalement). Par réaction des atomes insaturés à la surface avec des molécules d'eau, on obtient alors différents groupements chimiques selon les faces cristallographiques considérées. Par exemple, pour la face (010) de la pyrophyllite et de la montmorillonite, on trouve des sites aluminols AlOH et AlOH₂ ainsi que des silanols SiOH (*figure 5*). Ces sites sont très importants, car ils peuvent se déprotoner, donc se charger négativement et constituer des sites de sorption pour les cations. Dès lors, il est nécessaire de prévoir l'état de proto-



La cinétique du processus pourrait également être étudiée en examinant l'enthalpie libre d'activation, c'est-à-dire la différence entre d'une part l'intersection entre les courbes bleue et verte, correspondant respectivement aux réactifs et aux produits de la réaction, et d'autre part le minimum pour les réactifs.

nation des différents sites de surface en fonction des conditions d'acidité du milieu, c'est-à-dire du pH de la solution. Expérimentalement, on n'a accès par titration qu'au comportement global, dont il faut déduire le pK_a des différents sites de surface sans que l'on puisse sonder directement l'acidité de chacun d'entre eux. Pour prévoir la sorption des ions, nous avons évalué ces pK_a par une méthode consistant à calculer, par dynamique moléculaire *ab initio*, l'énergie libre de la réaction de transfert de proton entre le site de surface et une molécule d'eau loin de la surface [23]. Le site SiOH est légèrement plus acide que AlOH₂, avec des pK_a proches de 7 pour les deux sites, tandis que AlOH ne se déprotonne pas en phase aqueuse ($pK_a \approx 22$). La contribution de l'énergie de réorganisation à l'énergie libre de la réaction est importante (*figure 5*). La forte stabilisation du site SiO⁻ après déprotonation s'explique ainsi par l'arrivée de deux molécules d'eau donnant des liaisons H au site ainsi formé.

Contact avec un réservoir de CO₂

Dans le cadre du stockage géologique de ce gaz à effet de serre, nous avons étudié l'interaction d'un réservoir de CO₂ avec une couverture argileuse (*figure 6*). Le calcul de l'énergie libre de gonflement par simulations Monte-Carlo dans l'ensemble grand-canonique montre que l'on ne doit pas s'attendre à un retrait de l'argile en présence de CO₂ (inverse du gonflement, qui libérerait des fractures ouvrant la voie à la remontée du gaz vers la surface) [24]. Nous avons ensuite étudié la structure et la dynamique interfoliaire pour les différents états métastables. Dans les pores de plus grande taille (4-10 nm), nous avons montré la coexistence de deux phases (riche ou pauvre en CO₂), comme dans le réservoir (bulle de CO₂ au-dessus d'un aquifère), mais les surfaces restent toujours hydratées à cause de la présence des cations compensateurs.

Échange cationique

L'un des enjeux pour prédire le transport et la rétention des ions est la compréhension de l'échange ionique, c'est-à-dire le remplacement d'un cation interfoliaire par un cation en solution (*figure 7*). Dans le cas de l'échange de Na⁺ par Cs⁺, la réaction est thermodynamiquement favorable et exothermique. La thermodynamique de l'échange ionique peut être comprise en analysant les rôles respectifs de la phase aqueuse et de la phase interfoliaire. Par simulation moléculaire, comparée à des expériences de microcalorimétrie, nous avons montré que la force motrice de cet échange n'est pas à trouver dans des interactions préférentielles entre le césium et les surfaces d'argile, mais dans la plus grande enthalpie d'hydratation du sodium (comparé à Cs⁺) qui est relâché dans la solution [25]. Par exemple, pour une montmorillonite sodique avec six molécules d'eau par cation, l'échange d'un cation Na⁺ par un Cs⁺ entre la phase argile et la phase gaz, qui sert de référence (voir *figure 7*), est associé à un coût d'enthalpie libre de + 120 kJ/mol et est donc très défavorable. C'est le remplacement du Cs⁺ par Na⁺ dans la phase aqueuse (- 124 kJ/mol pour l'échange avec la phase gaz) qui rend l'échange entre l'argile et la solution thermodynamiquement favorable (bilan de la réaction : $\Delta_r G = - 4$ kJ/mol). Nous avons par ailleurs proposé la première étude au niveau moléculaire du processus d'échange ionique, ce qui a nécessité d'inclure explicitement les bords de feuillets dans nos simulations [26].

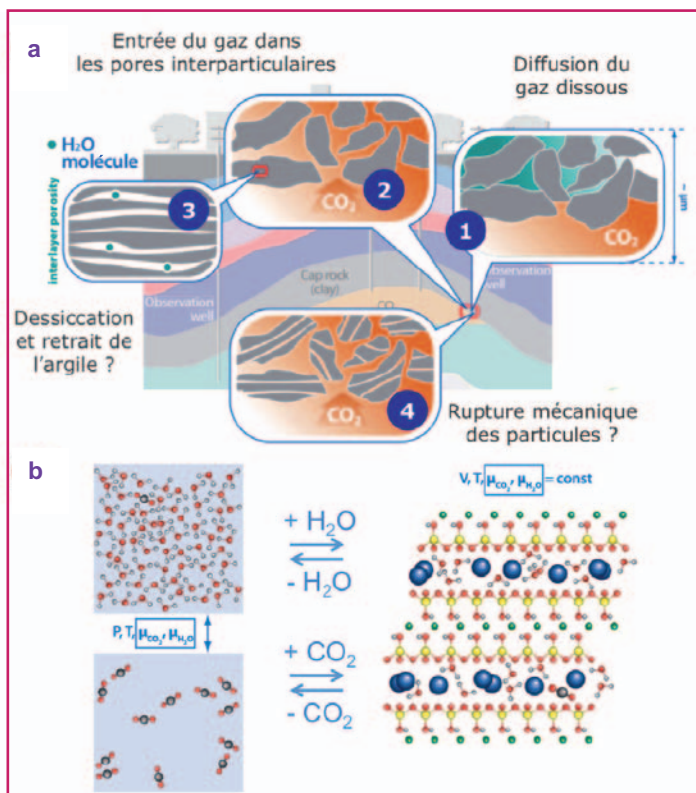


Figure 6 - (a) Différentes options sont à l'étude pour la séquestration du CO_2 dans le sous-sol, afin de limiter les émissions de ce gaz à effet de serre dans l'atmosphère. L'une d'entre elles est de l'injecter sous forme supercritique dans des aquifères salins (donc impropres à la consommation). Le fluide supercritique présente une densité bien plus élevée que le gaz et il est donc possible de stocker sous cette forme une plus grande quantité de CO_2 . Le CO_2 se trouverait alors sous forme dissoute dans l'eau présente dans la formation rocheuse, et dans une deuxième phase, moins dense que l'eau et plus riche en CO_2 , qui remonterait vers la surface en l'absence d'une roche couverture imperméable. Différents phénomènes sont à considérer pour le transport du CO_2 à travers cette couverture, généralement argileuse, lors de la mise en contact avec le réservoir situé en dessous. (b) Les simulations moléculaires dans l'ensemble grand-canonique permettent de déterminer la composition du fluide interfoliaire et le gonflement ou retrait éventuel de l'argile, en fonction des conditions du réservoir – où deux phases fluides (riche en eau et riche en CO_2) sont en équilibre à une température et une pression qui dépendent de la profondeur, fixant ainsi les potentiels chimiques des deux espèces.

(Illustration : Alexandru Botan.)

Hydrophilie/hydrophobie du talc

Les propriétés de mouillage des sols et des roches jouent un rôle crucial dans le transport, et donc la disponibilité, de l'eau et du pétrole. Nous avons caractérisé par simulation moléculaire le caractère hydrophile/hydrophobe des surfaces d'argile électriquement neutres telles que le talc. Le talc se comporte expérimentalement comme hydrophobe (angles de contact élevés, de l'ordre de 85° sur des monocristaux macroscopiques), mais présente également des sites très hydrophiles (adsorption de vapeur d'eau, avec une enthalpie libre d'adsorption d'environ 30 kJ/mol , cohérente avec la formation d'une liaison hydrogène entre un groupe hydroxyle de surface et la molécule d'eau) [27]. Par diverses analyses, telles que l'étude des fluctuations extrêmes de la densité au voisinage des surfaces, nous avons montré qu'il n'y avait pas de contradiction entre ces

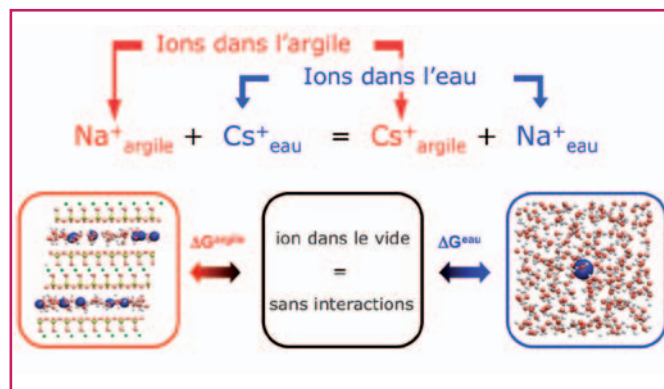


Figure 7 - L'échange ionique consiste à remplacer un ion présent dans l'argile par un autre en solution (ici Na^+ , contre-ion naturel de l'argile est remplacé par Cs^+ , radionucléide potentiel). La thermodynamique de cet échange peut être comprise en comparant les contributions relatives du remplacement d'un ion par l'autre d'une part dans l'argile, d'autre part dans la phase aqueuse. Ces deux contributions peuvent être calculées directement par simulation moléculaire, en utilisant la méthode d'intégration thermodynamique, ou déterminées de façon indirecte expérimentalement, en utilisant un cycle thermodynamique.

deux comportements, en précisant la compétition entre les interactions eau/surface et eau/eau. Alors que la compétition entre l'adsorption à la surface et l'entropie gagnée à rester dans la phase gazeuse détermine le taux d'occupation des sites à faible humidité relative, c'est la compétition entre l'adhésion (interaction eau/surface) et la cohésion (eau/eau) qui détermine le comportement hydrophile ou hydrophobe à saturation (humidité relative de 100 %, où coexistent l'eau liquide et sa vapeur) [28].

Conclusion et perspectives

À l'instar des expérimentateurs, simulateurs et théoriciens doivent adapter leurs concepts et outils en fonction de l'échelle d'observation considérée – et bien sûr de la question à laquelle ils essaient de répondre. La modélisation multi-échelle (non seulement à plusieurs échelles mais aussi en faisant le lien entre elles) permet ainsi d'aborder de nombreux problèmes de physico-chimie. Ce type d'approche est particulièrement utile pour l'étude des milieux poreux chargés tels que les argiles, dont les propriétés découlent de phénomènes à des échelles d'espace et de temps couvrant plusieurs ordres de grandeur. Nous appliquons également cette stratégie pour les liquides ioniques dans les carbonés nanoporeux, afin de faire le lien entre les travaux menés ces dernières années au laboratoire à l'échelle moléculaire et les résultats expérimentaux à l'échelle macroscopique (impédance électrochimique et microbalance à quartz notamment). D'un point de vue plus fondamental, si les outils pour décrire les effets spécifiques à l'échelle moléculaire sont relativement bien établis, la diversité des phénomènes qui se manifestent à l'échelle mésoscopique nécessite la mise au point d'outils et de concepts spécifiques, dont le développement plus récent explique peut-être la grande variété des approches à cette échelle [29]. Dans ce domaine, il serait donc souhaitable dans les années qui viennent de comparer les mérites et limitations de ces différentes méthodes, en particulier dans la perspective d'une démarche multi-échelle globale.

L'auteur tient à remercier les nombreuses personnes sans qui les travaux présentés ici n'auraient pas été possibles : les étudiants (Alexandru Botan, Antoine Carof, Magali Duvail, Maximilien Levesque, Céline Merlet, Amaël Obliger, Sami Tazi) et les collègues au laboratoire PHENIX (ex-PECSA) (plus particulièrement Mathieu Salanne, Virginie Marry, Marie Jardat, Jean-Pierre Hansen et Pierre Turq) et ailleurs (en particulier Daan Frenkel (Cambridge, Royaume-Uni), Ignacio Pagonabarraga (Barcelone, Espagne) et David Chandler (Berkeley, États-Unis)).

Références

- Marry V., Malikova N., Turq P., Giffaut E., Transport dans les argiles : une étude microscopique, *L'Act. Chim.*, **2005**, 285-286, p. 82.
- Pellenq R.J.M., Kushima A., Shahsavari R., Van Vliet K.J., Buehler M.J., Yip S., Ulm F.J., A realistic molecular model of cement hydrates, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **2009**, 106, p. 16102.
- Levesque M., Martinez E., Fu C.C., Nastar M., Soisson M., Simple concentration-dependent pair interaction model for large-scale simulations of Fe-Cr alloys, *Phys. Rev. B*, **2011**, 84, p. 184205.
- Peter C., Kremer K., Multiscale simulation of soft matter systems, *Faraday Discuss.*, **2010**, 144, p. 9.
- Warshel A., Karplus M., Calculation of ground and excited state potential surfaces of conjugated molecules. I. Formulation and parametrization, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, p. 5612.
- Warshel A., Levitt M., Theoretical studies of enzymatic reactions: Dielectric, electrostatic and steric stabilization of the carbonium ion in the reaction of lysozyme, *J. Mol. Biol.*, **1976**, 103, p. 227.
- Boutin A., Vuilleumier R., De Boltzmann aux expériences « *in silico* », *L'Act. Chim.*, **2011**, 353-354, p. 61.
- Piquemal J.-P., Jordan K.D., From quantum mechanics to force fields: new methodologies for the classical simulation of complex systems, *Theo. Chem. Acc.*, **2012**, 131, p. 1.
- Salanne M., Rotenberg B., Jahn S., Vuilleumier R., Simon C., Madden P.A., Including many-body effects in models for ionic liquids, *Theo. Chem. Acc.*, **2012**, 131, p. 1143.
- Rotenberg B., Salanne M., Simon C., Vuilleumier R., From localized orbitals to material properties: Building classical force fields for nonmetallic condensed matter systems, *Phys. Rev. Lett.*, **2010**, 104, p. 138301.
- Tazi S., Molina J., Rotenberg B., Turq P., Vuilleumier R., Salanne M., A transferable *ab-initio* based force field for aqueous ions, *J. Chem. Phys.*, **2012**, 136, p. 114507.
- Roy D., Maroncelli M., An improved four-site ionic liquid model, *J. Phys. Chem. B*, **2010**, 114, p. 12629.
- Merlet C., Salanne M., Rotenberg B., Madden P.A., Imidazolium ionic liquid interfaces with vapor and graphite: Interfacial tension and capacitance from coarse-grained molecular simulations, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115, p. 16613.
- Merlet C., Salanne M., Rotenberg B., New coarse-grained models of imidazolium ionic liquids for bulk and interfacial molecular simulations, *J. Phys. Chem. C*, **2012**, 116, p. 7687.
- Merlet C., Rotenberg B., Madden P.A., Taberna P.-L., Simon P., Gogotsi Y., Salanne M., On the molecular origin of supercapacitance in nanoporous carbon electrodes, *Nature Mater.*, **2012**, 11, p. 306.
- Botan A., Rotenberg B., Marry V., Turq P., Noetinger B., Hydrodynamics in clay nanopores, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115, p. 16109.
- Pagonabarraga I., Rotenberg B., Frenkel D., Recent advances in the modelling and simulation of electrokinetic effects: Bridging the gap between atomistic and macroscopic descriptions, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, 12, p. 9566.
- Botan A., Marry V., Rotenberg B., Turq P., Noetinger B., How electrostatics influences hydrodynamic boundary conditions: Poiseuille and electro-osmotic flows in clay nanopores, *J. Phys. Chem. C*, **2013**, 117, p. 978.
- Rotenberg B., Pagonabarraga I., Frenkel D., Coarse-grained simulations of charge, current and flow in heterogeneous media, *Faraday Discuss.*, **2010**, 144, p. 223.
- Levesque M., Duvail M., Pagonabarraga I., Frenkel D., Rotenberg B., Accounting for adsorption and desorption in lattice Boltzmann simulations, *Phys. Rev. E*, **2013**, 88, p. 013308.
- Levesque M., Benichou O., Voituriez R., Rotenberg B., Taylor dispersion with adsorption and desorption, *Phys. Rev. E*, **2012**, 86, p. 036316.
- Obliger A., Duvail M., Jardat M., Coelho D., Békri S., Rotenberg B., Numerical homogenization of electrokinetic equations in porous media using lattice-Boltzmann simulations, *Phys. Rev. E*, **2013**, 88, p. 013019.
- Tazi S., Rotenberg B., Salanne M., Sprk M., Sulpizi M., Absolute acidity of clay edge sites from *ab-initio* simulations, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2012**, 94, p. 1.
- Botan A., Rotenberg B., Marry V., Turq P., Noetinger B., Carbon dioxide in montmorillonite clay hydrates: Thermodynamics, structure, and transport from molecular simulation, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114, p. 14962.
- Rotenberg B., Morel J.-P., Marry V., Turq P., Morel-Desrosiers N., On the driving force of cation exchange in clays: Insights from combined microcalorimetry experiments and molecular simulation, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2009**, 73, p. 4034.
- Rotenberg B., Marry V., Vuilleumier R., Malikova N., Simon C., Turq P., Water and ions in clays: Unraveling the interlayer/micropore exchange using molecular dynamics, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2007**, 71, p. 5089.
- Michot L.J., Villiéras F., François M., Yvon J., Ledred R., Cases J.M., The structural microscopic hydrophilicity of talc, *Langmuir*, **1994**, 10, p. 3765.
- Rotenberg B., Patel A.J., Chandler D., Molecular explanation for why talc surfaces can be both hydrophilic and hydrophobic, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, p. 20521.
- Yip S., Short M.P., Multiscale materials modelling at the mesoscale, *Nature Mater.*, **2013**, 12, p. 774.



Benjamin Rotenberg

est chargé de recherche au CNRS au Laboratoire Physico-chimie des Électrolytes et Nanosystèmes Interfaciaux (PHENIX, UMR 8234) à l'Université Pierre et Marie Curie*. **Il a reçu le Prix Jeune chercheur 2013 de la division Chimie physique** commune à la Société Chimique de France et à la Société Française de Physique.

* Laboratoire PHENIX, UMR 8234, Université Pierre et Marie Curie, Case courrier 51, 4 place Jussieu, F-75252 Paris Cedex 5.
Courriel : benjamin.rotenberg@upmc.fr

Je suis membre de la Société Chimique de France, et vous ?

Rejoignez le réseau des chimistes : votre association !
www.societechimiquedefrance.fr

Société Chimique de France

Liaison(s) chimique(s)

Forces ou énergie ? En tout cas, électrostatique !

Patrick Chaquin, Claudine Gutlé et Peter Reinhardt

Résumé

La liaison chimique est habituellement définie en privilégiant l'un des points de vue : énergie, « échange » (ou « mise en commun ») d'électrons, forces moléculaires. Dans cet article, ces trois aspects sont d'abord examinés pour le prototype H_2 . Les diverses composantes de l'énergie de liaison sont discutées et la notion ambiguë d'« échange » est analysée. Il est montré que les forces agissant sur les noyaux peuvent – au moins en théorie – être calculées par la théorie électrostatique classique, ce qui permet la délimitation de zones où les électrons exercent sur ceux-ci des forces plus ou moins attractives (liantes) ou répulsives (antiliantes). Divers types de liaisons (covalente, ionique, van der Waals) sont ensuite examinés pour souligner leur origine physique commune : l'attraction des noyaux par les électrons, compensant exactement la répulsion internucléaire. Ceci amène à privilégier la notion de force pour définir la liaison chimique dans son sens le plus général.

Mots-clés

Liaison chimique, énergie de liaison, forces de liaison, liaison covalente, ionique, van der Waals.

Abstract

Chemical bond(s): force or energy? In any case, electrostatic!

The chemical bond is usually defined by focusing on one of its aspects: energy, “exchange” (or “sharing”) of electrons, molecular forces. In this article, these three points of view are first examined for the H_2 prototype. The different components of the bonding energy are discussed and the ambiguous concept of “exchange” is analyzed. It is shown that the forces acting on nuclei can be computed (at least theoretically) from classical electrostatic theory. It allows for marking out areas where electrons exert more or less strongly binding/antibinding forces on nuclei. Secondly, various types of bonds (covalent, ionic, van der Waals) are considered to finally emphasize their common physical origin: the attraction of nuclei by electrons, exactly compensating the nuclear repulsion. This leads to prefer the concept of force for a most general definition of the chemical bond.

Keywords

Chemical bond, bonding energy, binding forces, covalent bond, ionic bond, van der Waals.

Il en va de la liaison chimique comme du temps pour Augustin [1] : on sait ce que c'est... tant qu'on ne nous le demande pas. Une courte promenade sur Internet suffit à s'en persuader. La liaison chimique y est définie essentiellement de trois façons :

- selon la structure électronique : « *phénomène liant les atomes par partage (ou échange) d'électrons* » ;
- selon un critère énergétique : « *interaction de deux atomes se traduisant par une stabilisation (diminution d'énergie)* » ;
- selon une notion de force : « *processus responsable d'interactions attractives entre des atomes* ».

Ces définitions sont généralement suivies de l'énumération de divers types de liaisons : covalente « pure », ionocovalente, ionique, dative, pour les liaisons « fortes » ; puis liaisons de van der Waals (déclinées en forces de Debye, de Keesom et de London), liaison hydrogène, etc., pour les liaisons « faibles ».

Nous souhaitons ici rappeler et illustrer le fait que toutes les liaisons chimiques, sous une apparente diversité, ont une origine physique unique : une interaction électrostatique attractive des noyaux par les électrons, compensant exactement la répulsion nucléaire. Cette origine justifie la définition basée sur la notion de force adoptée par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry).

Pour cela, nous analyserons la liaison de H_2 suivant divers points de vue évoqués par les définitions précédentes, puis nous examinerons les caractéristiques de

certains types de liaisons : covalente, ionique, dative, van der Waals, pour en faire ressortir l'unité profonde.

Exemple de H_2 : les différents points de vue

Le point de vue de l'énergie

La courbe bien connue $E(R)$ d'énergie potentielle (c'est-à-dire dans l'approximation de Born-Oppenheimer des noyaux immobiles) du système constitué de deux atomes d'hydrogène en fonction de la distance internucléaire R est présentée en *figure 1*. Quand les noyaux s'approchent depuis l'infini, l'énergie décroît jusqu'à un minimum pour $R = R_e$, distance d'équilibre, pour laquelle on dit qu'il existe une liaison entre les deux atomes [2]. Pour rompre cette liaison, il faut fournir au système l'énergie de dissociation D_e . L'énergie $E(R)$ est la somme de $T(R)$, énergie cinétique des électrons, et de $V(R)$, énergie potentielle électrostatique totale, incluant elle-même les interactions noyaux-noyaux V_{NN} , noyaux-électrons V_{Ne} et électrons-électrons V_{ee} :

$$E(R) = V(R) + T(R)$$

$$V(R) = V_{NN} + V_{Ne} + V_{ee}$$

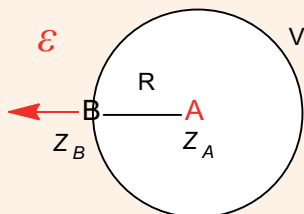
Afin de préciser les rôles de ces divers termes dans la liaison dans la molécule H_2 [3], nous utiliserons le théorème

Encadré 1

Comportement électrostatique d'un atome neutre

Un atome neutre A est constitué d'un noyau de charge Z_A et de Z_A électrons avec une distribution sphérique de leur densité ρ . La force exercée sur un autre noyau Z_B à une distance R se décompose en :

- un effet *répulsif* noyau-noyau F_{NN} ;
- un effet *attracteur* F_{Ne} des électrons de A ; en effet, ces électrons exercent sur leur propre noyau Z_A une force nulle par symétrie et une force *attractrice* sur Z_B .



Le bilan de ces forces est néanmoins *répulsif*, quel que soit R . En effet, d'après le théorème de Gauss, le flux Φ du champ électrique ϵ exercé par l'atome A, sortant de la sphère de rayon R à travers la surface d'aire $4\pi R^2$, est égal à la somme des charges contenues dans cette sphère de volume V , divisée par ϵ_0 (en unités SI). Compte tenu qu'en unités atomiques $1/4\pi\epsilon_0 = 1$:

$$\Phi = \epsilon \cdot R^2 = Z_A - \iiint_V \rho \, dv$$

Comme la densité électronique ρ ne s'annule qu'à l'infini, la somme des charges électroniques y est toujours inférieure à Z_A : le champ est orienté de A vers B, donc *répulsif* vis-à-vis du noyau B. Ceci a trois conséquences notables :

- À grande distance, la déformation mutuelle des atomes pouvant être considérée comme négligeable, chaque atome est équivalent à une charge ponctuelle *positive* ; l'énergie électrostatique d'interaction est positive (cf. § « Le point de vue de l'énergie », p. 29).
- À « moyenne » distance (de l'ordre des complexes de van der Waals), la densité électronique de B est légèrement déformée en donnant lieu à la force de London ou dispersion (cf. § « Forces de Fermi », p. 35).
- À distance de liaison R_e , en particulier, une densité électronique *sphérique* autour de chaque noyau ne peut compenser leur répulsion. La liaison chimique nécessite donc une réorganisation de la densité par rapport à celle des atomes isolés.

Cependant, les électrons des orbitales atomiques internes, localisés suffisamment près du noyau pour être presque entièrement contenus dans la sphère de rayon R_e , constituent un « écran presque total » vis-à-vis des autres noyaux. C'est pourquoi la liaison chimique peut, en première approximation, être attribuée aux seuls électrons de la couche de valence.

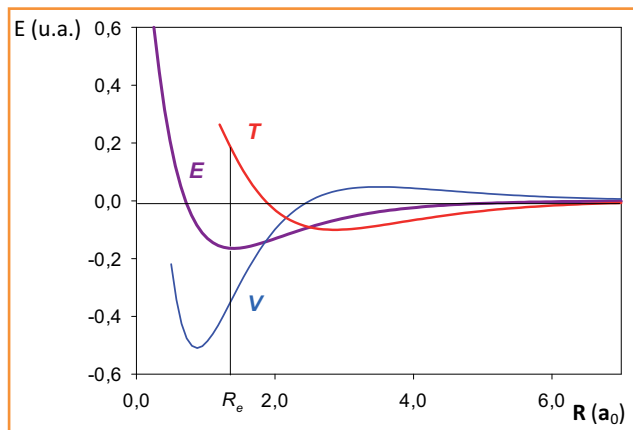


Figure 1 - Variation de E , T et V en fonction de R pour le système $H + H$, en unités atomiques ($a_0 = 0,529 \text{ \AA}$; 1 u.a. d'énergie = 2 622,95 kJ/mol).

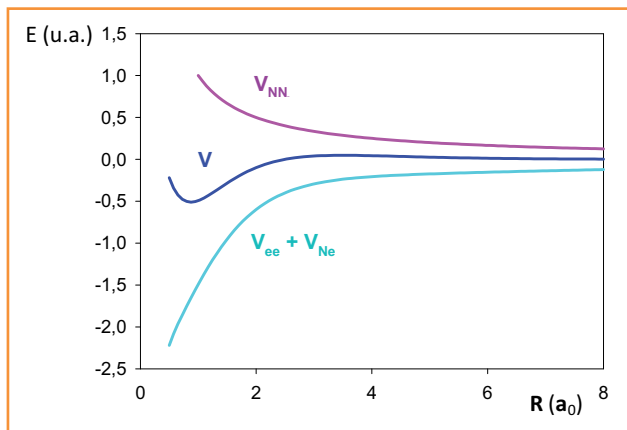


Figure 2 - Décomposition de V en V_{NN} et $V - V_{NN} = V_{ee} + V_{Ne}$.

du viriel [4]. Dans le cas d'un système diatomique (défini par la seule variable géométrique R), il relie l'énergie cinétique des électrons $T(R)$ et l'énergie potentielle $V(R)$ à l'énergie totale $E(R)$ selon les relations :

$$T(R) = -E(R) - R \frac{dE(R)}{dR}$$

$$V(R) = 2E(R) + R \frac{dE(R)}{dR}$$

En outre, $E(R)$ est bien représenté par une courbe de Morse :

$$E(R) = D_e [1 - \exp(-\beta(R - R_e))]^2 - D_e$$

où les paramètres D_e , R_e et $\beta \approx 0,1 \text{ a}_0^{-1}$ sont déterminés empiriquement. À partir de ces relations, on peut tracer E , T et V en fonction de R , l'origine des énergies étant celle des atomes à R infini.

À grande distance, l'énergie potentielle V est positive : le système $H + H$ est *répulsif* du point de vue électrostatique. En effet, chaque atome se comporte comme une charge ponctuelle égale à la charge du noyau écranté par un électron, cet écran étant inférieur à 1 (voir encadré 1). Quand R décroît, elle passe par un maximum vers $3,5 \text{ a}_0$, puis décroît lorsque la liaison commence à se former, passe par un minimum vers $0,9 \text{ a}_0$, puis augmente rapidement sous l'effet de $V_{NN} = 1/R$ (en u.a.) [5]. Dans la figure 2, V est décomposé en V_{NN} et $V_{Ne} + V_{ee}$. Bien que V_{ee} doive augmenter quand R décroît (puisque les électrons se rapprochent), $V_{ee} + V_{Ne}$ continue à décroître pour tendre vers une limite, sa valeur dans l'atome d'hélium (« l'atome unitaire »), quand $R = 0$ (-5,80 u.a.).

L'énergie cinétique, au contraire, diminue quand R décroît à partir de l'infini et stabilise donc globalement le système. Selon une image de la physique classique, on peut dire que chaque électron est légèrement attiré par le système antagoniste, et

sa vitesse moyenne, qui l'empêche de « tomber » sur son noyau, diminue. Lorsque R devient proche de R_e , au contraire, les attractions nucléaires s'ajoutent et leur vitesse doit augmenter. Elle tend vers la limite de l'atome d'hélium (2,90 u.a.) quand $R = 0$.

On peut aussi noter qu'à l'équilibre, $dE/dR = 0$ entraîne $V = -2T$, forme du théorème du viriel qui s'applique aussi aux atomes, systèmes de potentiel central en r^{-1} . Par ailleurs, la même relation entre T et V gouverne également la mécanique céleste.

De l'ensemble de ces résultats, deux faits importants émergent :

- C'est l'augmentation de l'énergie cinétique qui impose au système la distance d'équilibre $R_e = 1,40 a_0$, non celle de l'énergie potentielle V , malgré la répulsion des noyaux V_{NN} , cette dernière ne devenant prédominante qu'à plus faible R : V passe par un minimum pour $R \approx 0,9 a_0$ (figures 2 et 3).
- La stabilisation globale de la molécule provient uniquement du terme d'interaction noyau-électrons V_{Ne} . En effet, à la distance d'équilibre, par rapport à l'infini : V_{NN} , T et V_{ee} (nul à l'infini dans ce cas particulier) ont tous augmenté ; seul V_{Ne} a diminué.

Le point de vue de la force

La force F_A qui s'exerce sur un noyau A s'exprime à partir de l'énergie :

$$F_A = - \frac{dE}{dR}$$

Elle peut être calculée en appliquant le théorème d'Hellmann-Feynman à l'expression de l'énergie, connaissant la solution Ψ de l'équation de Schrödinger $\hat{H}\Psi = E\Psi$ (encadré 2) :

$$E = \int \Psi^* \hat{H} \Psi dv$$

On obtient alors un résultat tout à fait remarquable : à partir de l'expression quantique de l'énergie, la force s'exerçant sur chaque noyau prend la même forme qu'en électrostatique classique. Ainsi, elle est la somme des forces exercées par l'autre noyau F_{NA} et par l'ensemble des électrons F_{eA} . Dans ces conditions, pour deux noyaux A (Z_A) et B (Z_B), on a simplement :

$$F_{NA} = F_{NB} = \frac{Z_A Z_B}{R^2}$$

Pour F_e , on ne retient, par raison de symétrie, que la composante selon l'axe nucléaire. Avec les notations de la figure 3, la force dF_{eA} exercée par la charge électronique ρdv sur le noyau A est (en convenant de compter négativement les forces attractives) :

$$dF_{eA} = - \left[\frac{Z_A}{r_A^2} \cos \theta_A \right] \rho dv$$

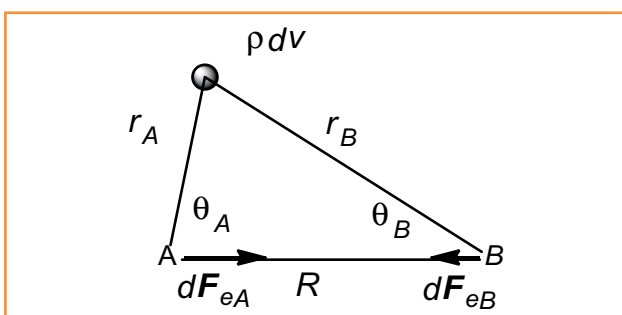


Figure 3 - Notations utilisées.

Encadré 2

Théorème d'Hellmann-Feynman électrostatique : démonstration simplifiée

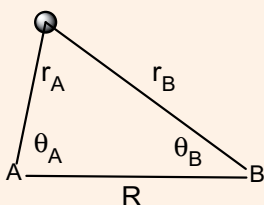
Le théorème d'Hellmann-Feynman indique que si l'énergie E d'un système dans un état Ψ normalisé (solution de l'équation de Schrödinger $\hat{H}\Psi = E\Psi$),

$$E = \int \Psi^* \hat{H} \Psi dv$$

dépend d'un paramètre quelconque, comme la distance internucléaire R , on a :

$$\frac{d}{dR} E = \int \Psi^* \left(\frac{d}{dR} \hat{H} \right) \Psi dv = -F$$

Prenons le cas d'un système de deux noyaux A et B et un électron :



L'hamiltonien s'écrit, en unités atomiques :

$$\hat{H} = \hat{T} + \frac{Z_A Z_B}{R} - \frac{Z_A}{r_A} - \frac{Z_B}{r_B}$$

$$-F = \int \Psi^* \frac{d}{dR} \left(\hat{T} + \frac{Z_A Z_B}{R} - \frac{Z_A}{r_A} - \frac{Z_B}{r_B} \right) \Psi dv$$

L'opérateur énergie cinétique des électrons ne dépendant pas de R , sa dérivée est nulle et on a :

$$-F = \int \Psi^* \left(- \frac{Z_A Z_B}{R^2} + \frac{Z_A}{r_A^2} \frac{\partial r_A}{\partial R} + \frac{Z_B}{r_B^2} \frac{\partial r_B}{\partial R} \right) \Psi dv$$

Si on prend pour dR le déplacement du noyau A : $\partial r_A / \partial R = \cos \theta_A$; r_B n'étant pas affecté, $\partial r_B / \partial R = 0$; le terme en R^2 ne dépend pas de la coordonnée électronique d'intégration. On a donc :

$$-F = - \frac{Z_A Z_B}{R^2} \int \Psi^* \Psi dv + \int \left(\frac{Z_A}{r_A^2} \cos \theta_A \right) \Psi^* \Psi dv$$

Ψ est normalisée et $\Psi^* \Psi$ est la densité électronique ρ au point considéré :

$$-F = - \frac{Z_A Z_B}{R^2} + \int \left(\frac{Z_A}{r_A^2} \cos \theta_A \right) \rho dv$$

Si maintenant on prend pour dR le déplacement correspondant du noyau B, F s'exprime par la même relation après substitution de A par B. En ajoutant ces deux expressions membre à membre et en divisant par 2, on a :

$$F = \frac{Z_A Z_B}{R^2} - \frac{1}{2} \int \left(\frac{Z_A}{r_A^2} \cos \theta_A + \frac{Z_B}{r_B^2} \cos \theta_B \right) \rho dv$$

Cette relation peut se généraliser sans difficulté supplémentaire aux systèmes à plusieurs électrons. L'apparition dans l'hamiltonien de termes de répulsion électronique $1/r_{12}$ n'est d'aucune conséquence car, la distance entre électrons n'étant pas une fonction de R , ils disparaissent dans la dérivation par rapport à R .

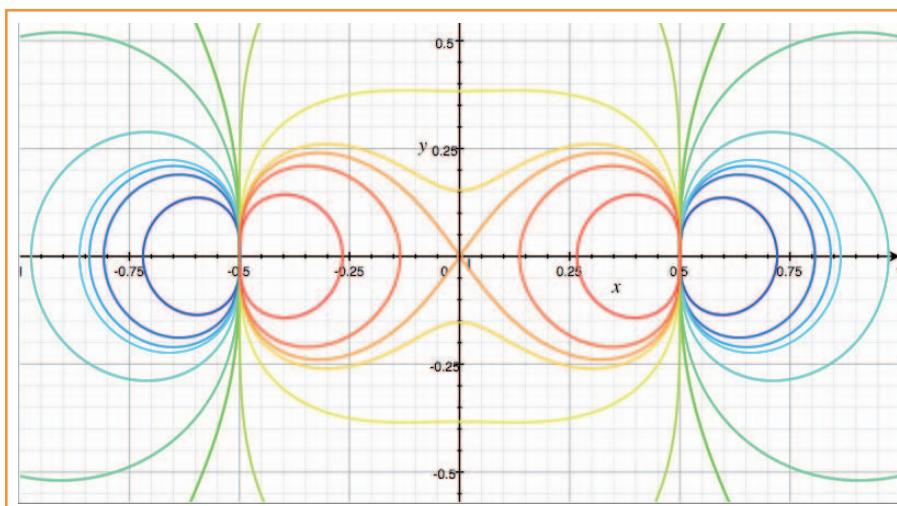


Figure 4 - Diagramme de Berlin : isovalues de la fonction de force $f(x,y,z)$. De jaune-vert à rouge : caractère liant croissant ($f > 0$) ; de bleu clair à bleu foncé : caractère antiliant croissant ($f < 0$) ; en vert : $f = 0$.

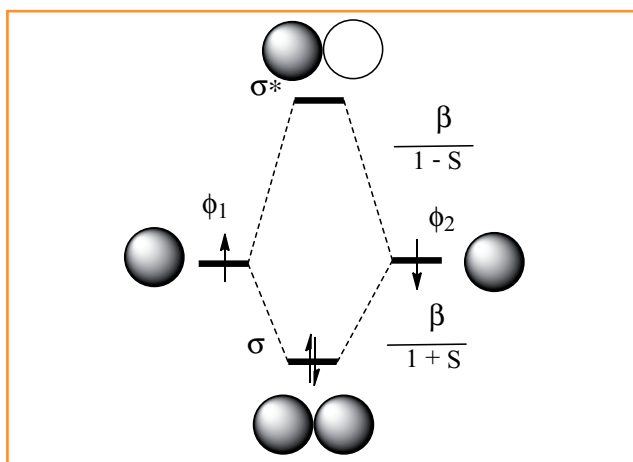


Figure 5 - Schéma de formation d'orbitales moléculaires par combinaison linéaire d'orbitales atomiques (diagramme orbitaire). Dans le cas de H_2 , les orbitales atomiques ϕ_i sont les orbitales $1s$ de chaque atome.

De même, la force dF_{eB} exercée sur le noyau B est :

$$dF_{eB} = - \left[\frac{Z_B}{r_B^2} \cos \theta_B \right] \rho dv$$

Comme les forces totales F_{eA} et F_{eB} sont égales, on peut écrire :

$$F_{eA} = F_{eB} = \int dF_{eA} = \int dF_{eB}$$

$$= -\frac{1}{2} \left[\frac{Z_A}{r_A^2} \cos \theta_A + \frac{Z_B}{r_B^2} \cos \theta_B \right] \rho dv = -\frac{1}{2} \int f(x, y, z) \rho dv$$

La « fonction de force » $f(x,y,z)$ indique l'importance et le caractère, liant ($f > 0$, force attractrice) ou antiliant ($f < 0$, force répulsive), de la force exercée par la présence de densité électronique en un point donné de l'espace. On détermine ainsi une « région liante » et une « région antiliante », séparées par une surface non liante ($f = 0$).

La figure 4 montre la section de ces surfaces d'isovaleur de f (diagramme de Berlin [6]) dans le cas de $Z_A = Z_B = 1$ à la

distance d'équilibre (l'unité de longueur est R_e). Comme attendu, la région internucléaire est liante, mais le centre de la liaison n'est pas la région la plus liante.

La force totale exercée sur chaque noyau est alors :

$$F = \frac{Z_A Z_B}{R^2} - \frac{1}{2} \int f(x,y,z) \rho dv$$

L'existence d'une liaison à une distance d'équilibre R_e implique que la densité électronique est répartie de façon à créer une force liante exactement opposée à la force de répulsion nucléaire ($F = 0$). Au cours de la formation de la liaison, la densité des atomes isolés, qui correspond toujours à un bilan de force répulsif (voir encadré 1), doit se réarranger en occupant des zones plus liantes (ou moins antiliantes).

Le fait que ni l'énergie cinétique des électrons, ni leur énergie de répulsion V_{ee} ne soient explicitement considérées ici n'est pas en contradiction avec les conclusions précédentes (§ « Le point de vue de l'énergie »). Ces termes sont intégrés « en amont » dans la fonction d'onde du système, solution de l'équation de Schrödinger, qui détermine la densité en tout point.

Descriptions approchées

Orbitales moléculaires

Selon l'approximation de la combinaison des orbitales atomiques, la liaison se traduit par la formation d'une orbitale moléculaire liante occupée σ de la forme (N est une constante de normalisation) :

$$\sigma = N(\phi_1 + \phi_2)$$

Cette dernière est stabilisée par rapport aux orbitales atomiques non perturbées ϕ_1 et ϕ_2 d'une quantité $\beta/(1+S)$, où S est l'intégrale de recouvrement et β est appelée « intégrale d'échange » ou « intégrale de résonance » :

$$\beta = \int \phi_1 \hat{H} \phi_2 dv$$

Cette intégrale traduit l'interaction énergétique des deux orbitales atomiques. En première approximation, elle est proportionnelle à l'intégrale de recouvrement [7], ces deux grandeurs apparaissant ainsi comme étroitement liées [8]. Par rapport aux orbitales atomiques, l'orbitale moléculaire occupée σ amène un transfert de la densité de la région antiliante vers la région internucléaire liante. Inversement, l'orbitale σ^* se traduit par un appauvrissement de la région internucléaire, la densité étant transférée dans les zones antiliantes ; son occupation par un électron tendrait à dissocier la molécule (figure 5).

Ces propriétés des orbitales moléculaires peuvent être traduites en termes d'« isoforces », lignes de forces égales attractrices ou dissociatives (figure 6), obtenues en faisant en chaque point le produit de la densité par la fonction de force $f(x,y,z)$.

Dans les systèmes plus complexes, chaque orbitale moléculaire participe à la réorganisation de la densité avec un caractère liant, antiliant ou non liant, dont le bilan est évidemment liant. Comme les électrons internes ont souvent un

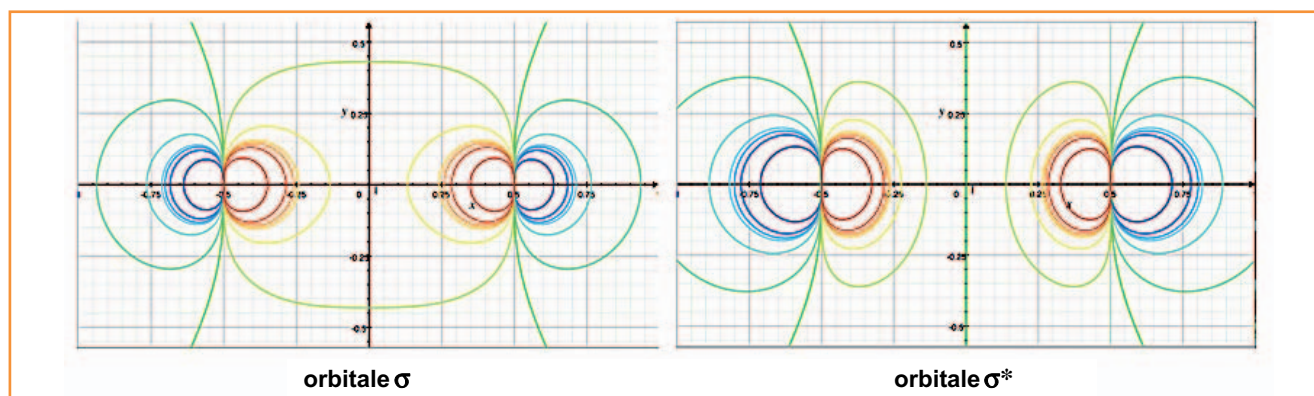


Figure 6 - Lignes de forces égales correspondant à la densité électronique des orbitales σ et σ^* de H_2 . De rouge foncé à jaune-vert : forces attractives ; de bleu foncé à bleu-vert : forces répulsives ; en vert : force nulle. On note que pour σ^* , le plan médiateur est aussi un plan de force nulle dû à la nullité de ρ .

bilan faible en termes de forces (cf. encadré 2), cette réorganisation est principalement due aux électrons de la couche de valence.

Liaisons de valence (VB)

Selon le traitement de Heitler et London (1927), la fonction d'onde moléculaire est prise au contraire comme un produit des orbitales atomiques. Afin de satisfaire à l'indiscernabilité des électrons, cette fonction doit comporter deux termes différant par « l'échange » des coordonnées r_1 et r_2 des deux électrons :

$$\Psi = N[\phi_1(r_1)\phi_2(r_2) + \phi_1(r_2)\phi_2(r_1)]$$

Heisenberg, un an auparavant, avait utilisé le terme de « résonance » à propos d'une fonction d'onde analogue de l'atome d'hélium.

L'« échange », notion problématique

La liaison covalente est souvent définie par un « échange » d'électrons entre deux atomes. On voit que ce terme est très ambigu. Il peut être compris dans son acception du langage ordinaire, c'est-à-dire une « mise en commun » de ces électrons qui ne sont plus localisés à proximité d'un seul noyau. Mais en toute rigueur, la formation d'une molécule à partir de deux atomes (ou plus) se traduit *ipso facto* par une sorte d'échange ou de mise en commun de tous leurs électrons en raison de leur indiscernabilité, et quel que soit le type de liaison. En revanche, le terme d'« échange » renvoie aussi, comme on vient de le voir, à plusieurs grandeurs ou notions apparaissant dans des descriptions mathématiques approchées de la fonction d'onde moléculaire. Il apparaît finalement comme peu pertinent dans la caractérisation de la liaison chimique.

Liaison ionique et liaison covalente, liaison dative

Liaison covalente et liaison ionique

D'après ce qui précède, sur quelles bases peut-on établir des différences entre la liaison covalente et la liaison ionique ? Une première différence est claire : si on a affaire à une molécule AB non symétrique, les centres de charges positifs et négatifs ne coïncident pas en général. Les électrons

sont davantage attirés par le noyau de l'élément le plus électronégatif. On dit que la liaison est polarisée et la molécule présente un moment dipolaire. Cette grandeur peut être modélisée (ce n'est qu'un modèle) par deux charges opposées placées sur les noyaux. Ceci fournit une méthode (parmi bien d'autres) de détermination de « charges atomiques » et de « pourcentage ionique » de la liaison covalente, source inépuisable d'exercices de L1.

L'énergie

Du point de vue de l'énergie, il n'apparaît pas de différence flagrante entre les deux types de liaisons. Les liaisons AB, même fortement polarisées, se dissocient en atomes neutres A et B. La plus faible énergie d'ionisation atomique connue (Cs, 3,89 eV) demeure en effet supérieure à la plus forte affinité électronique connue (Cl, 3,62 eV), de sorte que les atomes Cs et Cl neutres constituent l'état fondamental des fragments de CsCl à l'infini. Les courbes de dissociation sont assimilables à des courbes de Morse et les caractéristiques générales relevées pour la liaison H_2 se retrouvent dans les molécules ioniques.

La force

Quant à la force qui maintient les noyaux à distance de liaison, elle a toujours la même origine : une répartition adéquate de la densité électronique dans les régions liantes et antiliantes. On peut toutefois relever des différences dans la répartition électronique, qui se révèlent par l'étude topologique de la densité [9] et permettent, dans une certaine mesure, une distinction entre liaisons ioniques et liaisons covalentes. La densité électronique d'une molécule montre « des points singuliers », les extrémums (figure 7). Ainsi, elle présente sur chaque noyau un maximum dans toutes les directions de l'espace : c'est un *attracteur*. Entre deux attracteurs, il existe un « point-selle », appelé *point critique*, qui est un minimum dans la direction z de l'axe nucléaire et un maximum dans les directions perpendiculaires x et y (il se situe au centre de la molécule si celle-ci est homonucléaire). Ce qui se traduit en ce point par :

$$\frac{\partial \rho}{\partial x} = \frac{\partial \rho}{\partial y} = \frac{\partial \rho}{\partial z} = 0$$

$$\frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} < 0 ; \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} > 0$$

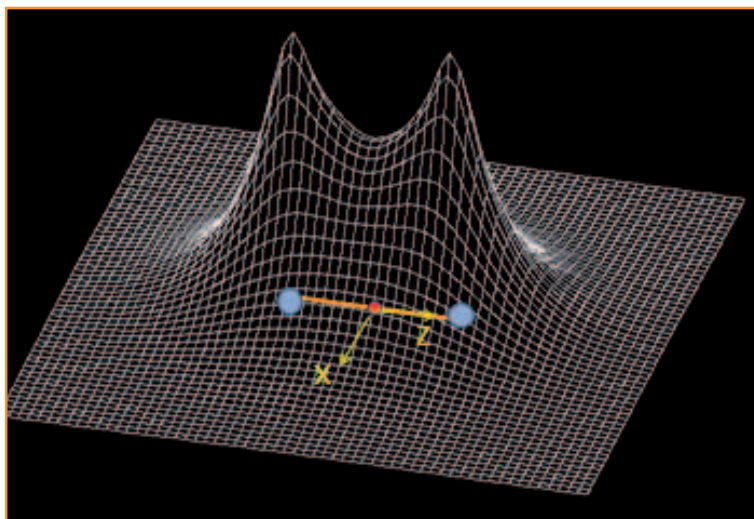


Figure 7 - Représentation 3D de la densité électronique de H_2 . Les attracteurs sont les points bleus ; le point critique, le point rouge.

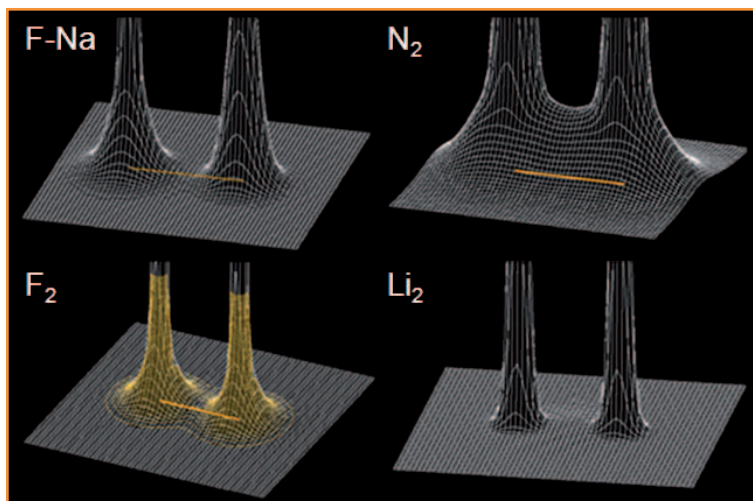


Figure 8 - Représentations 3D de la densité électronique dans quelques molécules diatomiques.

Tableau I - Densité ρ_c , laplacien $\Delta\rho_c$ au point critique (unités atomiques) et énergie de dissociation D_e (kJ/mol) de quelques molécules diatomiques (calcul B3LYP/6-311 + G**).

	H_2	F_2	Li_2	N_2	NaF	HF
ρ_c	0,26	0,26	0,01	0,68	0,05	0,38
$\Delta\rho_c$	- 1,08	0,60	0,00	- 0,26	0,14	- 2,52
D_e	439,0	208,2	87,8	941,7	359,5	565,0

Les liaisons covalentes se caractérisent généralement par une forte densité ρ_c au point critique : la formation de la liaison entraîne une accumulation de la charge électronique en ce point. En outre (figure 7), la densité n'y varie que relativement peu selon l'axe z (courbure positive faible), alors qu'elle diminue rapidement selon les directions perpendiculaires (courbures fortement négatives), d'où un laplacien de la densité négatif :

$$\Delta\rho_c = \frac{\partial^2\rho}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\rho}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\rho}{\partial z^2} < 0$$

Au contraire (figure 8), les molécules ioniques telles que NaF ont une faible densité ρ_c au point critique ; la courbure selon z est fortement positive, tandis qu'elle n'est que faiblement négative selon x et y, d'où $\Delta\rho_c > 0$. Ainsi, la densité liante est-elle plutôt localisée dans des zones plus proches des noyaux qu'au centre de la molécule.

On voit en effet sur le tableau I que des liaisons covalentes fortes (H_2 , N_2) ont à la fois une valeur élevée de ρ_c et un $\Delta\rho_c < 0$, au contraire de NaF. Mais ces tendances présentent cependant des contre-exemples. Ainsi, F_2 , liaison covalente faible, a une densité ρ_c relativement élevée, mais un laplacien positif [10]. Cette molécule présente donc une répartition de la densité rappelant celle des liaisons à caractère ionique. Pour Li_2 , liaison covalente très faible, ρ_c est pratiquement nul, avec un laplacien également nul. Au contraire, dans HF, la différence d'électronégativité laisserait supposer un fort caractère ionique, alors que les données au point critique sont caractéristiques d'une liaison covalente forte.

Ceci suggère qu'il existe des répartitions diverses de la densité susceptibles d'engendrer la force de liaison, comme la figure 4 le laisse prévoir. Mais si l'on veut obtenir sur ce point des informations comparables d'une molécule à l'autre, il faut tenir compte du fait que ces espèces ont des longueurs de liaison R_e différentes, des nombres d'électrons $Z_A + Z_B$ différents et des forces totales de liaison $Z_A Z_B / R_e^2$ différentes. La figure 9 présente la variation le long de l'axe internucléaire d'une « force normalisée » $f_n(R)$ qui compare, pour quelques molécules, la contribution relative à la force totale, selon :

$$f_n = \rho(R)f(R)\frac{R_e^2}{Z_A Z_B}$$

En outre, pour chaque molécule on prend R_e comme unité de longueur.

En se limitant au centre de la liaison ($R = 0,5$), on voit que pour Li_2 , cette région ne contribue pratiquement pas à la force (en accord avec un faible ρ_c) ; elle y contribue beaucoup plus fortement pour NaF, malgré un faible ρ_c ; très inégalement pour F_2 et H_2 , pourtant de ρ_c égaux ; N_2 se situe entre ces deux derniers malgré un ρ_c maximal.

Descriptions approchées

Des différences apparaissent également dans les descriptions orbitales et des liaisons de valence (VB). Le

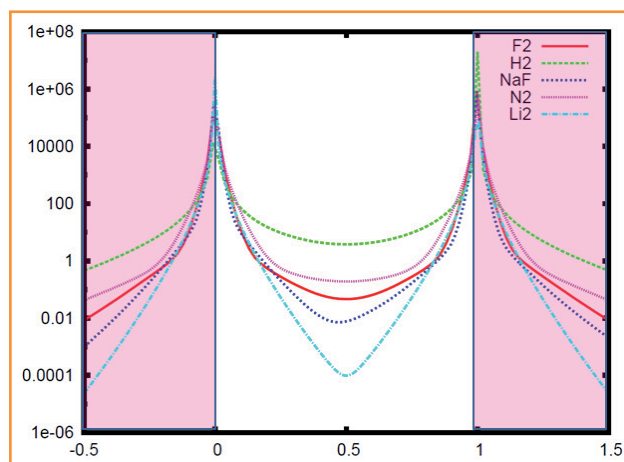


Figure 9 - Variation de la force de liaison normalisée f_n pour quelques molécules le long de l'axe nucléaire. La zone rouge est répulsive et la zone blanche attractive.

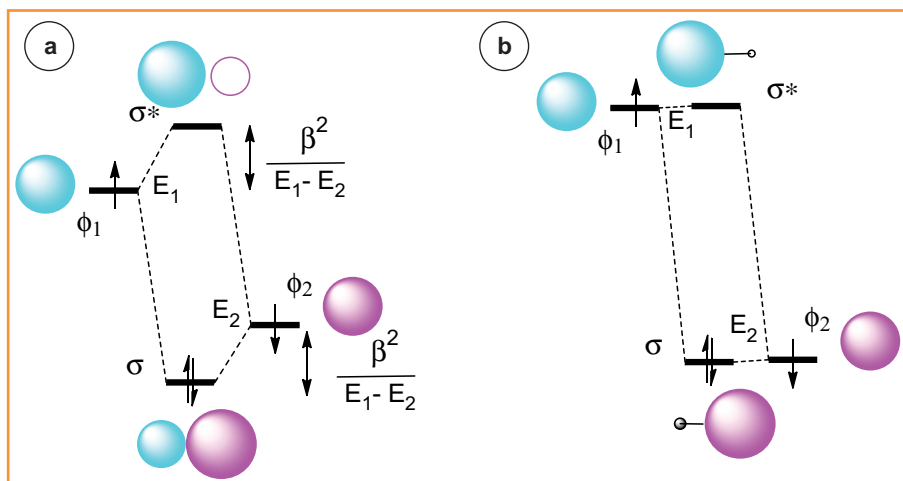
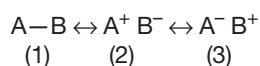


Figure 10 - Diagramme orbitalaire d'une liaison à caractère ionique (a), et cas limite d'une liaison purement ionique (b).

diagramme orbitalaire d'une liaison à caractère ionique se distingue de celui de la figure 5 par le fait que les orbitales atomiques (OA) de valence ont des énergies différentes (figure 10a). En première approximation (perturbation au premier ordre), la stabilisation du niveau liant est inversement proportionnelle à cette différence d'énergie, donc d'autant plus faible que le caractère ionique est prononcé. La stabilisation provient alors essentiellement de celle de l'électron de ϕ_1 , transféré dans une orbitale moléculaire (OM) « ressemblant » plus à ϕ_2 , ce qui entraîne la polarisation de la liaison.

Dans le cas (limite idéale) d'une liaison ionique pure (figure 10b), l'interaction des OA serait négligeable et la stabilisation proviendrait du transfert intégral d'un électron de ϕ_1 vers ϕ_2 .

La méthode VB décrit la fonction d'onde du système par une combinaison de fonctions associées à une répartition symétrique des électrons (fonction « covalente ») et des fonctions où un électron a été transféré dans une orbitale d'un autre atome (fonction « ionique »), ce qui peut être symbolisé par un « mélange » de trois formes mésomères :



Une molécule covalente est en général assez bien représentée par la fonction (1), tandis qu'un système ionique est assez bien représenté par l'une des fonctions (2) ou (3). Là encore, on relève aisément des exceptions (cf. [8]).

Remarquons enfin que si un « solide ionique » tel que NaCl peut être modélisé, quant à sa structure et son énergie réticulaire, par un empilement d'anions et cations sphériques en contact, ce modèle est peu satisfaisant pour les molécules correspondantes. Ainsi, la molécule NaCl a une longueur de liaison de 2,36 Å alors que la somme des rayons ioniques de Na^+ et Cl^- est de 2,8 Å.

Liaison dative

Le terme de liaison dative est utilisé lorsqu'une paire liante provient d'une seule des entités liées. C'est aussi une liaison de type acide-base de Lewis. Un exemple typique est celui de la liaison B-N de l'ammoniac-borane H_3B-NH_3 . Tant du point de vue de la force que de celui de l'énergie, elle ne constitue pas un type de liaison particulier. Elle se caractérise plutôt par un type de dissociation en deux molécules, BH_3 et NH_3 ,

et non en deux radicaux, BH_3^- et NH_3^+ . Comme dans le cas de la liaison ionique, cela résulte du fait que la séparation d'une entité neutre en deux ions est toujours plus coûteuse en énergie que sa dissociation en deux entités neutres. Du point de vue orbitalaire, l'orbitale liante, avec sa localisation dissymétrique, ressemble à celle des liaisons à caractère ionique. Elle résulte en effet de l'interaction de deux orbitales d'énergies très différentes : la « paire libre » de NH_3 et l'orbitale vacante de BH_3 . De fait, la densité au point critique de la liaison B-N est 0,10, avec un laplacien de 0,42 pour une énergie de liaison de 130 kJ/mol.

Forces de Fermi

Les forces de Fermi sont des forces répulsives entre électrons de même spin, indépendamment de leur charge. Elles ont pour origine le principe d'exclusion de Pauli selon lequel deux électrons de même spin ne peuvent être dans le même état et doivent donc occuper des régions différentes de l'espace.

Selon la description orbitalaire, lors de l'approche de deux atomes d'hélium, les quatre électrons ne peuvent occuper l'orbitale σ (figure 5), mais doivent adopter la configuration électronique $\sigma^2\sigma^{*2}$. Or la déstabilisation de σ est supérieure à la stabilisation de σ , de sorte que le bilan énergétique est déstabilisant. En raison de la présence de 1 - S au dénominateur de l'énergie de σ^* (alors que β reste fini), il devient de plus en plus déstabilisant quand le recouvrement augmente. La répulsion de Fermi domine ainsi rapidement les forces de van der Waals quand R diminue. Ces « interactions à quatre électrons » sont à l'origine de l'effet stérique et plus généralement de l'impénétrabilité de la matière. Elles s'interprètent également en termes de densité par le déplacement de celle-ci dans les régions antiliantes (correspondant à l'occupation de σ^*), extérieures au segment internucléaire [9].

Nulles dans la molécule H_2 , ces forces contribuent dans les autres systèmes à la détermination des distances internucléaires d'équilibre. Ainsi, les liaisons fortes se produisent lorsqu'il existe une possibilité de « contournement » partiel des forces de Fermi. Dans la liaison entre deux radicaux, les deux électrons célibataires adoptant des spins opposés peuvent occuper la même région liante entre les deux noyaux. De même, dans la liaison dative, il existe au voisinage d'un noyau (celui de l'accepteur) un « espace libre » qui permet aussi l'occupation d'une région internucléaire. C'est une situation rare avec les éléments du groupe principal, qui se rencontre principalement avec le bore (cf. § « Liaison dative ») et de façon spectaculaire avec les liaisons pontées $B...H...B$ de B_2H_6 (entre autres). Dans ce cas, l'hydrogène, riche en électrons, les partage entre deux lacunes de deux bores.

Quand on a en présence deux molécules à couches complètes, les espaces internucléaires sont saturés et ne subsistent plus que des possibilités de liaisons faibles de van der Waals.

Liaisons de van der Waals

Les interactions faibles ou liaisons de van der Waals sont difficiles à décrire par les méthodes quantiques en ce qu'elles nécessitent un niveau de calcul élevé. Certaines sont cependant traitées de façon satisfaisante par des modèles relevant



Figure 11 - Origine des forces de dispersion : l'atome de droite crée un champ électrique ϵ au niveau de son partenaire, déformant sa densité électronique qui exerce alors la force F .

de la physique classique : interaction dipôle-dipôle, dipôle-dipôle induit etc. Mais sur le principe, leur origine ne diffère pas de celle des liaisons fortes : une densité électronique liante maintient certains noyaux à une certaine distance d'équilibre, malgré leur répulsion mutuelle.

La force de dispersion, ou force de London, qui s'exerce entre des entités même neutres et non polaires, est la plus difficile à comprendre et donc à enseigner. On invoque généralement des « dipôles instantanés » induisant à leur tour des dipôles sur les autres molécules, ce qui laisse supposer qu'elle nécessiterait un traitement dynamique, avec l'apparition d'un paramètre temporel. Or, un raisonnement sur la déformation de la densité électronique peut expliquer, de façon purement statique, l'origine de cette force [11].

Soit l'exemple simple de deux atomes de gaz rare, ne présentant donc qu'une interaction de London (figure 11). Nous avons vu qu'à grande distance, un atome neutre se comporte comme une charge positive (noyau incomplètement écranté, voir encadré 1). Ceci crée au niveau de l'autre atome un champ électrique ϵ qui déforme sa densité en l'augmentant dans sa région liante (voir figure 4). L'effet de cette déformation sur le premier atome est négligeable, mais le second atome subit ainsi une force attractrice F sous l'effet de ses propres électrons, comme Feynman l'avait avancé il y a plus de 70 ans [12]. Bien entendu, un effet symétrique se produit sur le premier atome.

Toutes les interactions de van der Waals s'interprètent selon le même processus, dont la liaison hydrogène présente un cas particulièrement favorable. Un hydrogène « chargé positivement », c'est-à-dire au noyau faiblement écranté, crée un champ électrique relativement élevé au niveau du partenaire, et d'autant plus qu'il pourra s'en approcher. La densité électronique de celui-ci doit donc être idéalement assez « contractée » pour permettre cette approche en retardant la prévalence des forces de Fermi, mais aussi être assez polarisable pour que la liaison s'établisse. Ces deux caractères (polarisable et contracté) sont antagonistes et s'optimisent avec les « paires libres » d'atomes électronégatifs comme F, O, N. Dans certains cas, comme F-H-F⁻, la déformation de la densité est telle que la liaison hydrogène se rapproche de la covalence.

Conclusion

La liaison chimique peut se définir en privilégiant l'une des grandeurs physiques qui lui sont inhérentes : énergie ou force. Pour distinguer ces deux points de vue, Berlin avait introduit les deux notions de *bonding* (liaison « par l'énergie ») et *binding* (liaison « par les forces ») [6].

La formation de liaison s'accompagne habituellement d'une stabilisation lors du rapprochement de deux atomes initialement à distance infinie. Il existe cependant de rares

exceptions : l'énergie de dissociation peut être *négative*, la molécule étant alors *métastable*. L'exemple le plus simple est fourni par l'ion moléculaire He₂²⁺, dont la longueur de liaison (0,702 Å) est la plus courte connue, mais dont la dissociation est *exothermique* de 836 kJ/mol, après le franchissement d'une barrière énergétique d'environ 140 kJ/mol.

Il semble alors que la notion de force constitue le critère le plus général de leur définition, commun à tous les types de liaisons chimiques. Cette force est celle exercée par la densité électronique sur les noyaux, qui les maintient à une distance d'équilibre en s'opposant exactement à leur répulsion mutuelle. Elle nécessite une réorganisation plus ou moins importante de la densité électronique des atomes isolés. Contrairement à la notion d'énergie, elle permet de définir la liaison dans les entités chimiques de façon intrinsèque, *sans évoquer sa dissociation*. Elle met aussi en évidence le fait que *toutes les liaisons sont de nature électrostatique*. Elles ne se distinguent guère que par les régions liantes occupées dans l'espace moléculaire : fréquemment le centre pour les covalentes, plus près des noyaux pour les ioniques et les datives, encore plus près pour les interactions faibles. L'énergie de dissociation est alors un des paramètres caractéristiques de la liaison, à côté de la distance internucléaire, etc.

C'est en effet la force qui a été retenue dans la définition de l'IUPAC de la liaison chimique : « *Quand des forces agissant sur deux atomes ou groupes d'atomes conduisent à la formation d'une entité stable et indépendante, on considère qu'il existe une liaison chimique entre ces deux atomes ou ces groupes* » [13].

Ainsi, les multiples catégories de liaisons chimiques se réfèrent non à des différences d'origine physique, mais à divers aspects expérimentaux ou pratiques :

- liaison forte/faible ;
- liaison non polarisée/polarisée ;
- types d'entités à l'origine de liaisons : liaison dative, liaison hydrogène, liaison halogène, etc. ;
- modèles classiques utilisables : cation-anion pour la liaison ionique ; dipôle-dipôle, ion-dipôle, etc. pour les interactions de van der Waals.

Les auteurs remercient François Volatron et Julien Toulouse pour la lecture de ce texte et les fructueuses discussions qui s'ensuivent.

Notes et références

- [1] « *Quid est ergo tempus ? Si nemo ex me quaerat, scio ; si quaerenti explicare velim, nescio* », Augustin, *Confessions* XI, 14 : « *Qu'est-ce donc que le temps ? Si personne ne me le demande, je le sais ; si à qui me le demande je voulais l'expliquer, je ne le sais pas.* »
- [2] Selon l'usage, et faute d'une terminologie plus appropriée, on dira que dans une molécule, il y a des « liaisons entre des atomes », bien qu'en toute rigueur, une molécule ne contienne plus d'atomes, mais leurs constituants, noyaux et électrons.
- [3] Rioux F., The covalent bond examined using the virial theorem, *Chem. Educator*, **2003**, 8, p. 10 ; Bouil B., Bouil K., Rafa B., Sur l'origine de la liaison chimique, *Le Bup*, **2010**, 929(2), p. 31.
- [4] Cohen-Tannoudji C., Diu B., Laloë F., *Mécanique Quantique*, Hermann, **1973**, p. 1179 et suivantes.
- [5] Rappelons qu'en unités atomiques, e est l'unité de charge et $1/4\pi\epsilon_0 = 1$.
- [6] Berlin T., Binding regions in diatomic molecules, *J. Chem. Phys.*, **1951**, 19, p. 208.
- [7] Dans la méthode de Hückel généralisée (« extended Hückel »), ces intégrales d'échange sont évaluées à partir du recouvrement S_{ij} par la formule de Wolfsberg-Helmholtz : $\beta_{ij} = k(E_i + E_j)S_{ij}$ (où E_i et E_j sont les énergies des orbitales des atomes).
- [8] Une autre « intégrale d'échange » apparaît dans le calcul Hartree-Fock ; elle résulte de l'antisymétrisation de la fonction d'onde.
- [9] Les études topologiques de la densité, connues sous le sigle AIM (« atoms in molecules »), ont été essentiellement développées par

R. Bader. Voir par exemple : *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, 1990. D'autres fonctions sont susceptibles d'une étude topologique ; cf. Chevreau H., Fuster F., Silvi B., La liaison chimique : mythe ou réalité. Les méthodes topologiques de description de la liaison, *L'Act. Chim.*, mars 2001, p. 15.

- [10] On a proposé le terme particulier de « charge-shift bond » pour ce genre de liaison ; cf. Shaik S., Danovitch D., Wu W., Hiberty P., New concepts in chemical bonding: Charge-shift bonding and its manifestations in chemistry, *Nature Chemistry*, 2009, 1, p. 443.
- [11] Fernández Rico J., López R., Ema I., Ramírez G., Chemical forces in terms of the electron density, *Theor. Chem. Account*, 2007, 118, p. 709.
- [12] Feynman R.P., Forces in molecules, *Phys. Rev.*, 1939, 56, p. 340.
- [13] *IUPAC Gold Book* (<http://goldbook.iupac.org/CT07009.html>).



P. Chaquin



P. Reinhardt



C. Gutlé

Patrick Chaquin (*auteur correspondant*) est professeur émérite et **Peter Reinhardt**, maître de conférences, au Laboratoire de Chimie Théorique (LCT), Université Pierre et Marie Curie*.

Claudine Gutlé est maître de conférences à l'Université Paris-Diderot (Paris 7)**.

* UPMC Université Paris 6, UMR 7616, CNRS/Sorbonne Universités, Laboratoire de Chimie Théorique, Case courrier 137, 4 place Jussieu, F-75252 Paris Cedex 05. Courriels : patrick.chaquin@lct.jussieu.fr ; peter.reinhardt@upmc.fr

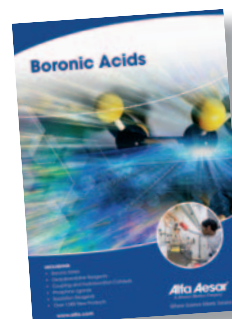
** Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes atmosphériques (LISA), Universités Paris 7 - Paris 12 - CNRS, UMR 7583, 61 avenue du Général de Gaulle, F-94010 Créteil Cedex. Courriel : gutle@lisa.univ-paris12.fr



Mise à jour du catalogue Acides boroniques

Alfa Aesar, a Johnson Matthey Company, publie un nouveau catalogue et support technique de 188 pages qui expose les propriétés chimiques des acides boroniques et composés apparentés et met en évidence leurs principales utilisations en synthèse.

Les composés organo-borés jouent un rôle essentiel dans la chimie moderne. Les acides boroniques en ont émergé pour occuper une position de premier plan. Impliqués dans la découverte d'une profusion de nouvelles réactions chimiques, en particulier la réaction de couplage de Suzuki-Miyaura, et forts de leur accessibilité et leur facilité de manipulation, les acides boroniques et les boronates sont aujourd'hui reconnus comme des intermédiaires d'une valeur et d'un potentiel d'utilisation considérables. Les applications abondent dans les domaines de la synthèse, de la catalyse, de la chimie analytique et des systèmes biologiques.



Demandez votre catalogue www.alfa.com

www.alfa.com

Alfa Aesar[®]
A Johnson Matthey Company

Titrages acido-basiques en TP d'investigation

Laurent Heinrich et Mohammed Benaskar

Résumé	La démarche d'investigation, au cours de laquelle l'étudiant est amené à prendre des initiatives, lui permet de s'initier à une véritable démarche de recherche scientifique pour résoudre un problème posé. Cet article propose un TP d'investigation, réalisé en 2 ^e année de CPGE (classes préparatoires aux grandes écoles), qui a pour but de préparer une solution de soude, de déterminer sa concentration avec précision, puis de l'utiliser pour des titrages acido-basiques.
Mots-clés	Enseignement, travaux pratiques, démarche d'investigation, titrages acido-basiques, incertitude expérimentale.
Abstract	Acid-base titrations in lab investigation An investigative approach, in which a student is asked to take initiative, allows him to learn a real scientific research approach to solve a problem. This paper presents the course of a lab investigation conducted in the second year of CPGE, « classe préparatoire aux grandes écoles ». This labwork aimed to prepare a sodium hydroxide solution of known concentration and to determine the amount of acids in several mixtures by acid-base titrations.
Keywords	Teaching, lab work, investigative approach, acid-base titration, uncertainty of measurement.

Les démarches d'investigation permettent aux étudiants de s'initier à la recherche scientifique, puisqu'elles les amènent 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. Des activités d'investigation sont préconisées dans les nouveaux programmes de sciences physiques au collège [1], au lycée [2] et en CPGE (classes préparatoires aux grandes écoles) [3]. Les étudiants peuvent notamment se familiariser avec la démarche de recherche scientifique dans le cadre des TPE au lycée (travaux personnels encadrés) ou des TIPE en CPGE (travaux d'initiative personnelle encadrés) tout au long de l'année scolaire. Quelques articles récents proposent des exemples de TIPE [4-5]. L'autonomie, l'initiative et la créativité de l'étudiant peuvent également être sollicitées au cours de séances plus limitées dans le temps, comme des séances de travaux pratiques (TP) de types « problème ouvert » ou « résolution de problème », préconisées par le nouveau programme de CPGE [3]. Ces activités proposent à l'étudiant de se confronter à un problème plus ou moins bien défini, pour lequel plusieurs approches sont possibles. Elles lui permettent de mobiliser ses connaissances et savoir-faire pour trouver par lui-même une méthode de résolution, d'interpréter les résultats obtenus et leurs précisions, puis de réfléchir à l'amélioration éventuelle de la méthode utilisée ou de proposer une autre approche plus satisfaisante. Quelques articles récents donnent des exemples de TP d'investigation [6-11].

Cet article propose un TP d'investigation dont le but est de préparer une solution de soude de concentration connue avec précision, et de l'utiliser pour doser des mélanges d'acides ou de polyacides tout en évaluant les incertitudes sur les mesures effectuées. Cette séance de 2 h 30 a été réalisée par des groupes d'une vingtaine d'élèves au cours du

premier semestre de la 2^e année de CPGE dans la filière physique-chimie (classe de PC). Elle permet de mobiliser les connaissances et savoir-faire liés aux réactions acido-basiques et aux notions de mesure et d'incertitude incluses dans le nouveau programme de 1^{ère} année de CPGE [3]. Elle peut être proposée aux étudiants de 1^{ère} année de CPGE, à ceux de 2^e année en guise de révisions des notions de première année, et à des étudiants de niveau comparable. L'énoncé du sujet fourni aux élèves se trouve dans l'encadré 1.

Déroulement de la séance

Gestion du temps

Les étudiants sont répartis par groupes de quatre et découvrent le sujet en entrant dans la salle. Le temps de prendre connaissance du sujet proposé, du matériel et des produits chimiques disponibles (voir encadré 2), les groupes proposent assez rapidement au professeur une méthode pour préparer la solution de soude par dilution. Tous les membres du groupe participent à la phase suivante de réflexion et d'échanges permettant d'élaborer, avec l'aide du professeur, un protocole pour titrer les acides et mélanges d'acides étudiés. Cette première phase de réflexion dure 1 h 30 environ (1 h 15 pour les plus rapides). La dernière partie du TP, consacrée aux manipulations à réaliser au sein de chaque groupe et au début de l'exploitation des résultats, dure un peu plus d'une heure.

Préparation de la solution de soude

La formulation apparemment contradictoire de « concentration exacte à environ $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ » utilisée dans l'énoncé

Encadré 1 - Énoncé proposé aux élèves**Titrages acido-basiques**

De nombreux titrages acido-basiques sont effectués quotidiennement pour les contrôles de qualité dans l'industrie agroalimentaire et pharmaceutique, pour surveiller la qualité de l'eau, pour le suivi des réactions en situation industrielle, etc. Vous devrez proposer, par groupe de 4 élèves, des protocoles expérimentaux durant cette séance de TP, qui sollicite les connaissances et savoir-faire théoriques et expérimentaux liés aux réactions acido-basiques et aux notions d'incertitude de mesures expérimentales. Vous pourrez utiliser le logiciel de simulation ChimGéné pour vous aider dans votre réflexion.

Buts des manipulations

Ce TP comporte deux parties dont les buts sont différents. Dans la partie I, vous préparerez par dilution une solution de soude de titre connu en utilisant une verrerie adéquate. Vous réfléchirez à la précision de la concentration de la solution préparée. Dans la partie II, vous utiliserez cette solution pour des titrages acido-basiques et la détermination expérimentale de pKa de couples acido-basiques.

I. Préparation d'une solution de soude 0,10 mol·L⁻¹

On dispose d'une solution concentrée de soude de concentration voisine de 1 mol·L⁻¹. On suppose que la concentration de la solution d'acide chlorhydrique fournie est connue avec une incertitude très faible. À l'aide du matériel et des produits chimiques disponibles, proposer un protocole pour préparer 250 mL de soude de concentration *exacte à environ* 0,10 mol·L⁻¹ à partir de cette solution concentrée. APPELER LE PROFESSEUR avant d'effectuer les manipulations.

Pour le compte-rendu :

- Justifier à chaque manipulation l'emploi de la verrerie choisie.
- Faire les calculs d'incertitude sur C_B, concentration de la solution préparée. Exprimer le résultat de la manière suivante : $C = C_{\text{moyen}} \pm \Delta C \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (niveau de confiance de 95 %).

II. Titrages acido-basiques

Après une première phase de réflexion utilisant les données fournies, le matériel et les produits disponibles et éventuellement le logiciel de simulation ChimGéné 1.3, le groupe décide des différentes manipulations à réaliser et les expose au professeur. On pourra également faire des tests pour vérifier expérimentalement certaines hypothèses.

1) Titrage de l'acide maléique et détermination de pKa

Proposer une méthode permettant de déterminer à la fois la concentration de la solution fournie d'acide maléique (diacide

faible) et les pKa des couples acido-basiques mis en jeu. L'acide maléique a pour formule HOOC-CH=CH-COOH. APPELER LE PROFESSEUR avant d'effectuer les manipulations.

2) Titrages de mélanges d'acides**a) Titrage d'un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide éthanoïque**

Proposer une méthode pour doser l'acide chlorhydrique et l'acide éthanoïque contenus dans le mélange fourni (HCl et CH₃COOH). Réfléchir aux sources d'erreur de la méthode utilisée. Si nécessaire, proposer une méthode plus précise. APPELER LE PROFESSEUR avant d'effectuer les manipulations.

b) Titrage d'un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide phosphorique

Proposer un protocole permettant de déterminer expérimentalement les concentrations en acide chlorhydrique et en acide phosphorique dans le mélange fourni (HCl et H₃PO₄). On utilisera une méthode colorimétrique en justifiant le choix du ou des indicateurs colorés envisagés. Réfléchir aux sources d'erreur de la méthode utilisée. APPELER LE PROFESSEUR avant d'effectuer les manipulations.

3) Exploitation des résultats

Pour chacune des manipulations :

- Rappeler les protocoles expérimentaux choisis. Justifier votre choix si nécessaire.
- Préciser les relations aux équivalences. Déterminer les concentrations inconnues et évaluer les incertitudes correspondantes.
- Préciser les valeurs expérimentales des pK_A des couples acido-basiques. Comparer aux valeurs de la littérature et commenter les éventuelles différences. Expliquer la difficulté de déterminer expérimentalement le pK_{A3} de l'acide phosphorique.

Données à 298 K

CH₃COOH/CH₃COO⁻ : pK_A = 4,8

H₃PO₄/H₂PO₄⁻ : pK_{A1} = 2,2

H₂PO₄⁻/HPO₄²⁻ : pK_{A2} = 7,2

HPO₄²⁻/PO₄³⁻ : pK_{A3} = 12,3

acide maléique : pK_{A1} = 1,9 et pK_{A2} = 6,1

phénolphtaléine : pK_i = 9,6 (virage 8,3-10,0)

BBT : pK_i = 6,8 (virage 6,0-7,6)

hélianthine : pK_i = 3,7 (virage 3,0-4,5)

NH₄⁺/NH₃ : pK_A = 9,2

(voir encadré 1) a déconcerté certains étudiants. Le professeur leur précise que le terme « *environ* » correspond à l'ordre de grandeur souhaité pour la concentration (0,1 mol·L⁻¹), mais que la véritable valeur peut être différente. Le terme « *exacte* » nécessite en revanche de connaître avec précision cette concentration.

La grande majorité des groupes a choisi de prélever 25 mL de solution de soude molaire disponible et de la diluer dix fois afin d'obtenir 250 mL d'une solution de soude environ décimolaire, dont la concentration a ensuite été déterminée précisément par titrage avec la solution d'acide chlorhydrique fournie. Le choix de la verrerie à utiliser pour le titrage n'a pas posé de problème, les élèves étant conscients de devoir prélever un volume de soude connu avec précision (10,0 mL avec une pipette jaugée). En revanche, l'utilisation d'une verrerie adéquate pour réaliser la dilution a nécessité davantage de réflexion. Il était en effet possible d'utiliser une verrerie peu précise pour prélever 25 mL de solution de

Encadré 2**Matériel et produits à disposition**

Matériel : matériel classique pour les activités expérimentales de chimie minérale : pipettes jaugées de 5, 10 et 20 mL (classe A) ; fiole jaugée de 100 et 250 mL (classe A) ; béchers de 50 mL, erlenmeyer de 250 mL, bécher de 250 mL ; éprouvettes graduées de 100 mL et 10 mL ; 6 tubes à essai + portoir ; burettes graduées de 25 mL, agitateur magnétique, pH-mètre, conductimètre, millivoltmètre, électrode de verre combinée, cellule de conductimétrie, etc.

Produits chimiques : tampons pH 4, pH 7 et pH 10 ; hélianthine ; bleu de bromothymol ; phénolphtaléine ; soude à environ 1 mol·L⁻¹ ; solution d'acide maléique à doser ; mélange d'acide chlorhydrique et d'acide éthanoïque à doser ; mélange d'acide phosphorique et d'acide chlorhydrique à doser ; solution d'acide chlorhydrique de concentration précise (0,100 mol·L⁻¹).

soude molaire (avec une éprouvette graduée) et pour effectuer la dilution (réalisée dans un erlenmeyer en ajoutant 225 mL d'eau distillée mesurés à l'éprouvette), puisque la concentration de la solution de soude décimolaire préparée n'était de toute façon pas connue avec précision du fait de la valeur uniquement approximative de celle de la solution-mère de soude molaire. Le titrage d'une prise d'essai précise permettait de connaître ensuite la concentration précise de la solution de soude préparée.

Les autres groupes ont préféré connaître au préalable la concentration précise de la solution-mère de soude en la titrant avec la solution d'acide chlorhydrique fournie, avant de réaliser la dilution. Ils ont proposé de titrer une prise d'essai de 5,0 mL (pipette jaugée) afin d'obtenir un volume équivalent raisonnable de l'ordre de 50 mL. Contrairement aux groupes précédents, il leur était alors nécessaire d'utiliser une verrerie précise pour préparer ensuite la solution de soude décimolaire par dilution (volume de 25,0 mL de solution de soude molaire mesuré avec la burette ou une pipette jaugée et dilution réalisée dans une fiole jaugée de 250 mL).

Les étudiants réfléchissent également à la méthode de détection de l'équivalence du titrage de la soude par l'acide chlorhydrique et optent tous pour l'utilisation d'un indicateur de fin de réaction, pour la rapidité de la mise en œuvre du titrage. Si nécessaire, le professeur peut 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 [12], qui permet de tracer des courbes $\text{pH} = f(V)$ et d'y superposer les zones de virage de certains indicateurs acido-basiques. La simulation des courbes est également réalisable à l'aide du logiciel libre Dozzaqueux [12]. La très grande majorité des étudiants a choisi d'utiliser le bleu de bromothymol. Certains ont proposé la phénolphtaléine grâce à l'étude d'une courbe simulée (figure 1), montrant le virage de l'indicateur au cours du saut de pH du titrage.

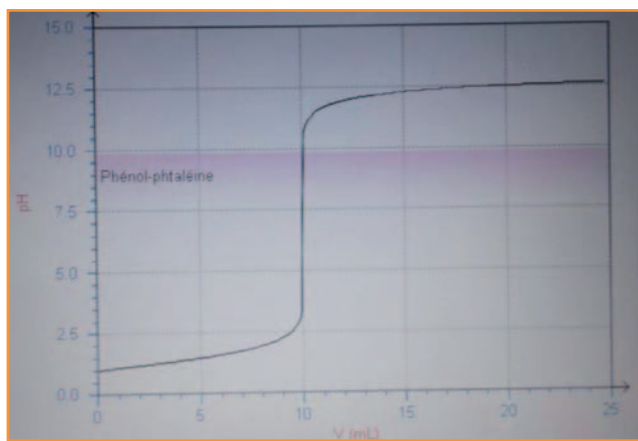


Figure 1 - Simulation avec le logiciel ChimGéné du titrage de 10 mL de soude décimolaire par l'acide chlorhydrique décimolaire, avec superposition de la zone de virage de la phénolphtaléine.

Titration de l'acide maléique et détermination des pK_a

Après avoir pris connaissance des objectifs de cette partie, les groupes ont tous proposé d'effectuer le titrage pH-métrique de 10,0 mL de la solution d'acide maléique par la solution de soude préparée, la concentration de l'acide

maléique étant déduite des relations aux équivalences et les pK_a évalués par la mesure du pH aux demi-équivalences. Les étudiants ont justifié leur méthode en montrant que la courbe de dosage présenterait deux sauts de pH avec un raisonnement qualitatif ou une simulation à l'aide du logiciel ChimGéné. Ils ont pris l'initiative de choisir des concentrations fictives pour réaliser leurs simulations. Par défaut, ils ont quasiment tous choisi des concentrations de $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pour l'acide maléique et la soude.

Titration d'un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide éthanóique

Les étudiants ont choisi de titrer le mélange d'acide chlorhydrique et d'acide éthanóique par la soude décimolaire, en montrant que les deux réactions de dosage envisagées étaient bien successives. Trois méthodes de détection des équivalences ont été proposées par les différents groupes, en proportions à peu près égales : suivi conductimétrique, suivi pH-métrique avec deux sauts de pH attendus, et enfin titrage utilisant l'hélianthine pour repérer la première équivalence et la phénolphtaléine pour repérer la deuxième équivalence. En s'aidant notamment du logiciel ChimGéné, quelques étudiants ont essayé de réfléchir à ce stade à la précision de la méthode utilisée et ont conclu que le suivi pH-métrique ne leur semblait pas très précis, car le saut de pH marquant la fin du titrage de l'acide chlorhydrique (premier saut) ne montrait qu'une variation modérée en fonction du volume versé, contrairement à la variation importante du pH lors du deuxième saut (figure 2). S'attendant également à un manque de précision pour un suivi colorimétrique, ils ont alors opté pour un suivi conductimétrique, dont la simulation semblait indiquer une meilleure précision pour la détermination de la première équivalence (figure 2). Il faut cependant noter que la simulation du titrage conductimétrique ne prend pas en compte l'incertitude sur la détermination graphique du volume équivalent expérimental ; cette incertitude peut s'avérer non négligeable, car elle dépend du tracé des segments de droite par l'expérimentateur. À noter également que le professeur a dû rappeler à certains groupes que la simulation des titrages conductimétriques nécessite de faire intervenir tous les ions, y compris les ions spectateurs, afin d'obtenir des simulations satisfaisantes.

Pour choisir une valeur judicieuse du volume de la prise d'essai, deux groupes ont fait des tests rapides sur de petites

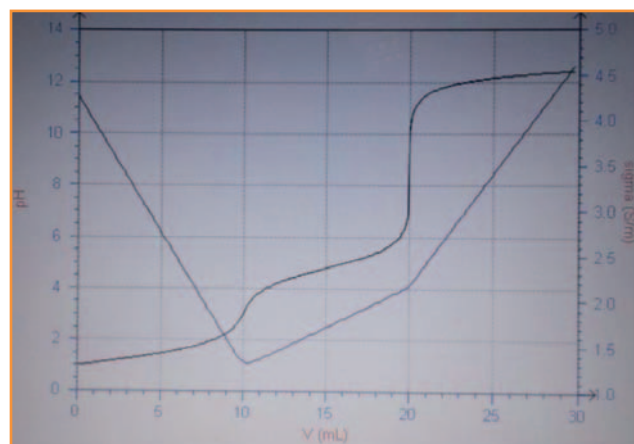


Figure 2 - Simulation avec le logiciel ChimGéné des titrages pH-métrique et conductimétrique (conductivité corrigée de la dilution) de 10 mL d'un mélange de HCl à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et de CH_3COOH à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ par la soude décimolaire.

quantités. Un groupe a additionné la soude décimolaire goutte à goutte à un mélange constitué de dix gouttes du mélange HCl-CH₃COOH à doser et d'une goutte d'hélianthine. Le virage a été obtenu à la quatrième goutte de soude versée. Le groupe en a conclu qu'une prise d'essai de 20,0 mL (prélevé à la pipette jaugée) était plus adaptée pour repérer la première équivalence de manière précise, avec ainsi un volume équivalent attendu de l'ordre de 8 mL au lieu de 4 mL si la prise d'essai avait été de 10,0 mL. Les autres groupes ayant choisi au départ une prise d'essai de 10,0 mL se sont rendu compte, lors de la phase de manipulation, de la nécessité d'augmenter la valeur du volume de cette prise pour pouvoir mesurer plus précisément le premier volume équivalent.

Titrage d'un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide phosphorique

Les groupes ont choisi de titrer une prise d'essai de 10,0 ou 20,0 mL (pipette jaugée) par la soude décimolaire. Le choix des indicateurs colorés a été principalement effectué à l'aide du logiciel ChimGéné (figure 3). Lorsque les étudiants superposent les virages des indicateurs sur la courbe pH = f(V), la simulation leur permet de choisir rapidement l'hélianthine pour repérer le premier saut de pH et la phénolphthaléine pour le deuxième. Ils en déduisent également que le virage de l'hélianthine correspond au titrage simultané de l'acide chlorhydrique et de la première acidité de l'acide phosphorique, et que le virage de la phénolphthaléine correspond au titrage de la deuxième acidité de l'acide phosphorique. Certains d'entre eux constatent également que le virage de l'hélianthine ne correspond pas tout à fait au premier saut de pH, ce qui pourrait conduire à une erreur systématique lors de la détermination de cette équivalence.

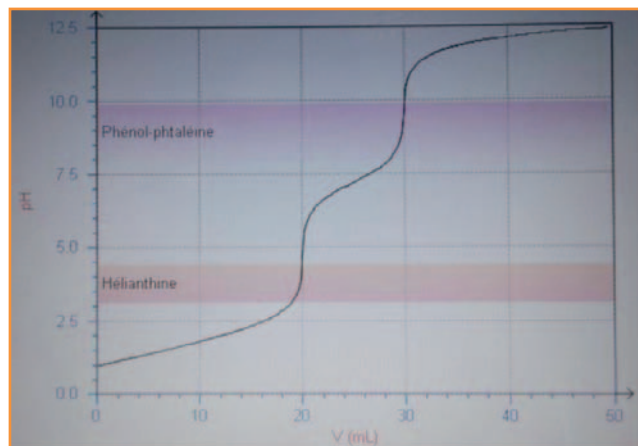


Figure 3 - Simulation avec le logiciel ChimGéné du titrage pH-métrique de 10 mL d'un mélange de HCl à 0,1 mol·L⁻¹ et d'acide phosphorique à 0,1 mol·L⁻¹ par la soude décimolaire, avec superposition des virages de l'hélianthine et de la phénolphthaléine.

Deux groupes ont utilisé un raisonnement qualitatif partant des réactions de dosage successives ou simultanées pour en déduire le nombre de sauts de pH, puis le pH approximatif aux équivalences. Ils ont alors proposé les mêmes indicateurs colorés que les autres groupes, mais sans se rendre compte de l'erreur systématique due à l'utilisation de l'hélianthine pour repérer le premier saut de pH.

Manipulations, résultats et exploitation

Une fois la phase de réflexion terminée et l'ensemble des protocoles expérimentaux validés par le professeur, les

étudiants de chaque groupe se partagent les manipulations à réaliser : dilution de la soude molaire, titrage de la soude par l'acide chlorhydrique, dosage de l'acide maléique et des deux mélanges d'acides. Le travail d'équipe a encore été sollicité à ce stade.

Une petite moitié des groupes a géré spontanément le temps restant en anticipant le fait que les titrages suivis par pH-métrie étaient longs à mettre en œuvre, puisqu'ils nécessitaient d'étalonner le pH-mètre au préalable et de relever ensuite plusieurs points expérimentaux. Ils se sont donc partagés le travail en préparant la soude environ décimolaire par dilution et en tarant simultanément le pH-mètre, pour pouvoir démarrer le plus rapidement possible le titrage par pH-métrie, avant même de connaître précisément la valeur de la concentration de la soude environ décimolaire, puisque cette dernière n'était nécessaire que lors des applications numériques. Pendant que l'un d'entre eux réalisait le titrage pH-métrique, les autres se sont distribués les manipulations restantes.

Les autres groupes n'avaient pas suffisamment anticipé et organisé leur travail d'équipe. Dans quelques groupes, trois membres n'ont effectué aucune manipulation au départ parce qu'ils ont attendu que leur camarade ait terminé de titrer la solution de soude environ décimolaire pour connaître précisément sa valeur, avant d'effectuer leurs propres manipulations. D'autres groupes avaient décidé de réaliser le titrage pH-métrique après avoir effectué toutes les autres manipulations. Le professeur amène donc l'ensemble de ces groupes à mieux gérer le temps restant.

Les figures 4, 5 et 6 montrent quelques montages utilisés et quelques courbes expérimentales obtenues. Une majorité d'étudiants ayant réalisé le titrage conductimétrique du mélange acide chlorhydrique-acide éthanoïque a dilué la prise d'essai dans 150 ou 200 mL d'eau distillée avant de la titrer par la soude décimolaire, afin de négliger les effets de la dilution sur la valeur de la conductivité σ . Les courbes expérimentales obtenues $\sigma = f(V)$ présentaient alors des segments de droite. Les autres groupes ont dû représenter la conductivité corrigée de la dilution $\sigma(V_0 + V)$ en fonction du volume versé V pour obtenir effectivement des portions de droite (V_0 désigne la somme du volume de la prise d'essai du mélange titré et du volume d'eau éventuellement ajoutée). Si l'allure des courbes expérimentales était bien conforme à celle des courbes obtenues par simulation, certains étudiants ont été surpris, à tort, par la différence observée entre

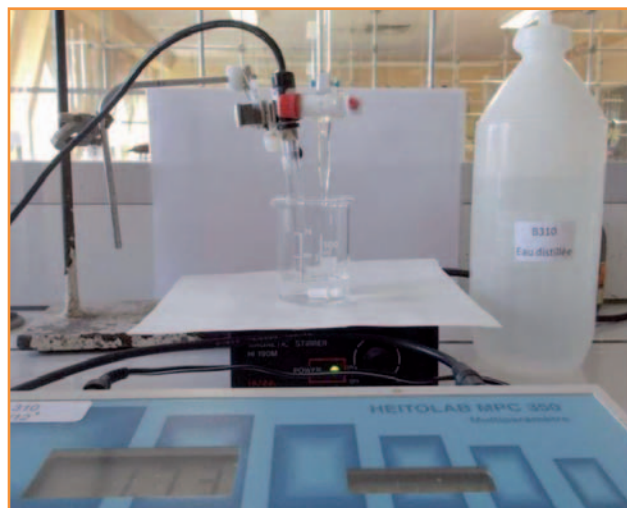


Figure 4 - Montage utilisé pour les titrages pH-métriques.

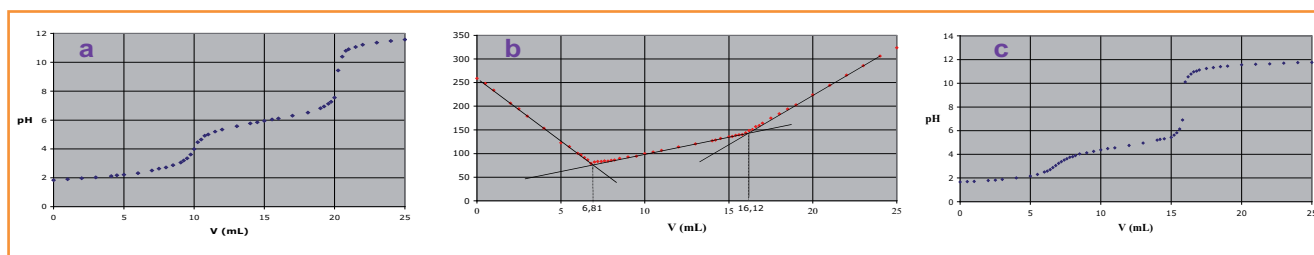


Figure 5 - Quelques résultats expérimentaux obtenus par les étudiants : a) titrage pH-métrique de 10,0 mL de solution d'acide maléique par la soude décimolaire ; b) titrage conductimétrique de $V_0 = 20,0$ mL du mélange HCl-CH₃COOH (sans addition d'eau) par la soude décimolaire (les étudiants ont représenté la conductivité corrigée de la dilution $\sigma(V_0 + V) = f(V)$) ; c) titrage pH-métrique de 20,0 mL du mélange HCl-CH₃COOH par la soude décimolaire.

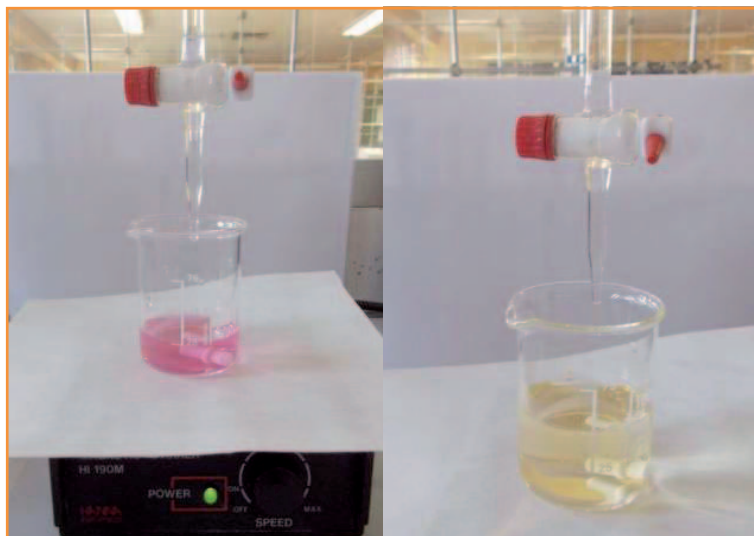


Figure 6 - Titration du mélange HCl-H₃PO₄ en présence d'hélianthine avant (à gauche) et après (à droite) l'équivalence.

les valeurs expérimentales des volumes équivalents et celles obtenues par leur simulation à l'aide du logiciel ChimGéné. Le professeur a dû leur rappeler que les concentrations choisies pour les simulations ($0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) ne correspondaient pas à la réalité, mais que le résultat des simulations permettait toutefois de proposer des protocoles expérimentaux cohérents. Quelques résultats expérimentaux sont rassemblés dans le *tableau 1*.

Exemples d'évaluation des incertitudes expérimentales

L'évaluation des incertitudes expérimentales a été réalisée en se conformant aux nouveaux programmes de terminale scientifique et de CPGE [2-3, 13], avec un niveau de confiance préconisé de 95 %. Les étudiants ont effectué ces évaluations (de type B) en temps libre, après la séance expérimentale. Pour la préparation de la solution de soude par exemple, un groupe a dilué d'abord la soude environ molaire, puis a titré une prise d'essai de $V_0 = 10,0$ mL de soude environ décimolaire préparée avec la solution d'acide chlorhydrique (de concentration C_A) en présence de bleu de bromothymol. Il a obtenu le virage de l'indicateur pour un volume $V_{\text{éq}} = 10,25$ mL d'acide versé. La concentration de la solution de soude préparée est ainsi obtenue par la relation :

$$C_B = \frac{C_A V_{\text{éq}}}{V_0} = 0,1025 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

D'après la loi de propagation des incertitudes, on a :

$$\frac{\Delta C_B}{C_B} = \sqrt{\left(\frac{\Delta C_A}{C_A}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{\text{éq}}}{V_{\text{éq}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_0}{V_0}\right)^2} \quad (1)$$

où ΔX (notée aussi $U(X)$) désigne l'incertitude élargie sur la valeur de X . Associée à un niveau de confiance de 95 %, ΔX est obtenue en multipliant l'incertitude-type $u(X)$ par le facteur d'élargissement $k = 2$. Il reste à évaluer $\Delta V_{\text{éq}}$ et ΔV_0 (ΔC_A étant supposée très faible).

• Évaluation de l'incertitude élargie $\Delta V_{\text{éq}}$

La burette (neuve) de 25 mL utilisée était graduée tous les 0,05 mL et le constructeur indiquait une tolérance de $\pm 0,03$ mL (écart maximum toléré EMT = 0,03 mL) pour une température de 20 °C. Le volume d'une goutte a été évalué à environ 0,03 mL. Les étudiants ont considéré que les principales sources d'erreur sur la valeur du volume mesuré à l'équivalence étaient la tolérance de la burette, l'erreur de lecture et le volume d'une goutte. Ils ont supposé que la température (20,4 °C dans la salle) et la détection de l'équivalence par le virage du bleu de bromothymol n'introduisaient qu'une erreur très faible. Ils avaient ensuite le choix pour l'évaluation de l'incertitude $\Delta V_{\text{éq}}$ (évaluation de type B) entre deux versions de calcul.

Quelques étudiants ont choisi une première version utilisant notamment les profils de distribution supposés de chaque source d'erreur pour le calcul de l'incertitude-type associée [13]. En considérant que le constructeur était fiable (distribution triangulaire pour la tolérance de la burette), l'incertitude-type associée est évaluée à : $u(\text{burette}) = \text{EMT} / \sqrt{6}$. L'incertitude-type de lecture (à la demi-graduation près) est comptée deux fois, une fois pour le remplissage de la burette (niveau 0 mL) et une fois pour la lecture de $V_{\text{éq}}$, en considérant cette fois-ci une distribution rectangulaire (lecture moins fiable que la tolérance de la burette), soit : $u(\text{lecture}) = \text{demi-graduation} / \sqrt{3}$. L'incertitude-type associée au volume d'une goutte (distribution supposée rectangulaire) est estimée à : $u(\text{goutte}) = V_{\text{goutte}} / \sqrt{3}$. En utilisant la loi de propagation des incertitudes appliquée à l'incertitude-type et le facteur d'élargissement $k = 2$ associé à un niveau de confiance de 95 %, on en déduit l'incertitude élargie :

$$\Delta V_{\text{éq}} = k \times u(V_{\text{éq}}) = 2 \times \sqrt{u_{\text{burette}}^2 + 2u_{\text{lecture}}^2 + u_{\text{goutte}}^2}$$

Les étudiants obtiennent alors l'incertitude élargie $\Delta V_{\text{éq}}$ associée à un niveau de confiance de 95% :

$$\Delta V_{\text{éq}} = 2 \times \sqrt{\left(\frac{0,03}{\sqrt{6}}\right)^2 + 2\left(\frac{0,025}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{0,03}{\sqrt{3}}\right)^2} = 0,06 \text{ mL}$$

Tableau I - Quelques résultats expérimentaux obtenus par les étudiants.

La manipulation marquée d'un astérisque * a été réalisée par le professeur après la séance. Les incertitudes expérimentales indiquées (évaluation de type B) sont associées à un niveau de confiance de 95 %.

Manipulation	Méthode utilisée	Volume versé à l'équivalence (mL)	Concentration (mol·L ⁻¹)
Préparation de la solution de soude décimolaire	Dilution puis titrage de 10,0 mL de la solution préparée	10,25 ± 0,06	C _B = 0,1025 ± 0,0009
	Titrage de 5,0 mL de solution mère puis dilution précise	49,75 ± 0,08	Solution mère : C' _B = 1,00 ± 0,02 après dilution : C _B = 0,100 ± 0,002
Titrage de 10,0 mL d'acide maléique AM	pH-métrie	V _{éq1} = 10,10 ± 0,06 V _{éq2} = 20,20 ± 0,06	C _{AM} = 0,101 ± 0,003
Titrage de 20,0 mL du mélange HCl-CH ₃ COOH	pH-métrie	V _{éq1} = 6,80 ± 0,06 V _{éq2} = 15,90 ± 0,06	C _{HCl} = 0,0340 ± 0,0008 C _{CH₃COOH} = 0,046 ± 0,002
	conductimétrie	V _{éq1} = 6,81 ± 0,06 V _{éq2} = 16,12 ± 0,06	C _{HCl} = 0,0341 ± 0,0008 C _{CH₃COOH} = 0,047 ± 0,002
	hélianthine	V _{éq1} = 7,9 ± 0,9	C _{HCl} = 0,040 ± 0,005
	phénolphthaléine	V _{éq2} = 16,35 ± 0,06	C _{CH₃COOH} = 0,042 ± 0,005
Titrage de V ₀ = 20,0 mL du mélange HCl-H ₃ PO ₄	hélianthine	V _{éq1} = 19,65 ± 0,35	C _{soude} ·V _{éq1} = (C _{HCl} + C _{H₃PO₄})·V ₀ C _{soude} ·(V _{éq2} - V _{éq1}) = C _{H₃PO₄} ·V ₀ d'où : C _{HCl} = 0,037 ± 0,004 mol·L ⁻¹ C _{H₃PO₄} = 0,062 ± 0,003 mol·L ⁻¹
	phénolphthaléine	V _{éq2} = 32,00 ± 0,06	C _{HCl} = 0,037 ± 0,004 mol·L ⁻¹ C _{H₃PO₄} = 0,062 ± 0,003 mol·L ⁻¹
	pH-métrie*	V _{éq1} = 19,90 ± 0,06 V _{éq2} = 32,00 ± 0,06	C _{HCl} = 0,039 ± 0,002 mol·L ⁻¹ C _{H₃PO₄} = 0,061 ± 0,002 mol·L ⁻¹

Un étudiant a considéré un profil rectangulaire pour la tolérance de la burette et obtenu un résultat très proche ($\Delta V_{\text{éq}} = 0,07$ mL).

De plus nombreux étudiants ont préféré une deuxième version de calcul « simplifié » n'impliquant ni les profils de distribution, ni le facteur d'élargissement k, mais qui leur permet de comprendre également les notions d'erreur et d'incertitude expérimentale. Cette méthode considère que la tolérance fournie EMT par le constructeur pour la burette, la demi-graduation pour la lecture du volume et le volume d'une goutte pour l'estimation de l'erreur de détection constituent une bonne approximation des incertitudes élargies correspondantes associées à un niveau de confiance de 95 %. Les étudiants expriment ainsi plus rapidement :

$$\Delta V_{\text{éq}} = \sqrt{EMT^2 + 2 \times (1/2 \text{ graduation})^2 + V_{\text{goutte}}^2}$$

pour obtenir finalement :

$$\Delta V_{\text{éq}} = \sqrt{0,03^2 + 2 \times 0,025^2 + 0,03^2} = 0,06 \text{ mL}$$

On constate que les deux versions conduisent ici au même résultat pour $\Delta V_{\text{éq}}$, ce qui a conforté les élèves dans le choix de la méthode « simplifiée ». Donc $V_{\text{éq}} = 10,25 \pm 0,06$ mL (confiance à 95 %).

• Évaluation de l'incertitude élargie ΔV_0

Pour la pipette jaugée de 10 mL, le constructeur indiquait une tolérance EMT = ± 0,020 mL à 20 °C. En considérant que les principales sources d'erreurs étaient la tolérance de la pipette et la lecture du bas du ménisque (erreur évaluée au volume d'une goutte et comptée deux fois pour une pipette à deux traits de jauge), les étudiants obtiennent par un calcul analogue au précédent $\Delta V_0 = \pm 0,06$ mL. Donc $V_0 = 10,00 \pm 0,06$ mL (confiance à 95 %).

• Évaluation de l'incertitude associée à C_B

Puisque ΔC_A est supposée très faible par l'énoncé, on peut la négliger ou prendre par exemple $\Delta C_A = 0,0001$ mol·L⁻¹. La formule de propagation des incertitudes (1) conduit alors à :

$$\frac{\Delta C_B}{C_B} = \sqrt{\left(\frac{0,0001}{0,1000}\right)^2 + \left(\frac{0,06}{10,25}\right)^2 + \left(\frac{0,06}{10,00}\right)^2} = 8,4 \times 10^{-3}$$

En multipliant l'incertitude relative précédente par C_B, on en déduit $\Delta C_B = 8,6 \times 10^{-4}$ mol·L⁻¹ et finalement $C_B = 0,1025 \pm 0,0009$ mol·L⁻¹, associée à un niveau de confiance de 95 %.

Discussion

Les incertitudes expérimentales ont été évaluées de la même manière pour les autres manipulations. On notera toutefois quelques différences dans l'évaluation de l'incertitude liée au volume équivalent (voir *tableau I*). Lors du titrage de la solution-mère de soude, les étudiants ont rempli deux fois la burette de 25 mL pour obtenir un volume équivalent de 49,75 mL. Ils ont donc tenu compte de quatre erreurs de lecture (au lieu de deux), ce qui a conduit à une incertitude plus importante (± 0,08 mL). D'autre part, lors du titrage de 20,0 mL du mélange HCl-H₃PO₄ par la soude en présence d'hélianthine, un groupe a observé le virage de l'indicateur entre 19,30 et 20,00 mL de soude versée. Comme le virage de l'hélianthine n'était pas net, ce groupe a considéré la valeur moyenne du premier volume équivalent et a tenu compte de cette source d'erreur pour le calcul d'incertitude (cf. *tableau I* : V_{éq1} = 19,65 ± 0,35 mL). De même pour le titrage de 20,0 mL du mélange HCl-CH₃COOH par la soude en présence d'hélianthine (V_{éq1} = 7,9 ± 0,9 mL).

Cependant, aucun étudiant n'a pris en compte l'incertitude liée à la détermination graphique des volumes

équivalents pour les titrages pH-métriques et conductimétriques. Ainsi, pour pouvoir comparer la précision des trois méthodes de détection utilisées lors du titrage du mélange HCl-CH₃COOH (pH-métrie, conductimétrie, utilisation d'indicateur de fin de dosage), les auteurs de l'article ont répété plusieurs fois les expériences avec les mêmes solutions,

pour en déduire l'incertitude expérimentale de type A sur le volume équivalent par méthode statistique [14]. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le *tableau II*. On constate que la détermination de la première équivalence est assez précise par pH-métrie et par conductimétrie, avec des pentes des segments de droite très différentes pour la

Tableau II - Comparaison des méthodes de titrage du mélange HCl-CH₃COOH : évaluation de l'incertitude de répétabilité (incertitude de type A) pour la détermination des volumes équivalents et concentrations obtenues.

Comme les mesures de $V_{\text{éq}}$ effectuées étaient également liées à la prise d'essai, l'évaluation de type A sur $V_{\text{éq}}$ englobe celle du volume de la prise d'essai. Ainsi, seules les incertitudes sur $V_{\text{éq}}$ (de type A) et sur la concentration de la soude décimolaire (de type B) ont été utilisées pour évaluer ensuite l'incertitude sur les concentrations des solutions.

* Comme le virage de l'hélianthine n'était pas net pour tous les dosages effectués (par exemple $V_{\text{éq1}}$ compris entre 7,00 et 8,80 mL pour l'expérience n° 1), $V_{\text{éq1}}$ moyen et son incertitude-type associée ont été calculés à partir des volumes équivalents médians (7,90 mL pour l'expérience n° 1 par exemple).

** Valeur la plus élevée : mauvaise fidélité de la conductimétrie pour $V_{\text{éq2}}$.

*** Valeur la plus faible : méthode fidèle pour $V_{\text{éq1}}$ (mais erreur systématique importante).

Méthode	Conductimétrie		pH-métrie		Indicateur coloré		
	$V_{\text{éq1}}$ (mL)	$V_{\text{éq2}}$ (mL)	$V_{\text{éq1}}$ (mL)	$V_{\text{éq2}}$ (mL)	hélianthine $V_{\text{éq1}}$ (mL)*	phénolphthaléine $V_{\text{éq2}}$ (mL)	
Volumes équivalents expérimentaux des neuf expériences	<i>Expérience n°</i>	$V_{\text{éq1}}$ (mL)	$V_{\text{éq2}}$ (mL)	$V_{\text{éq1}}$ (mL)	$V_{\text{éq2}}$ (mL)	$V_{\text{éq1}}$ (mL)*	$V_{\text{éq2}}$ (mL)
	1	6,78	15,71	6,88	15,83	7,00-8,80*	16,40
	2	6,80	16,30	6,74	16,12	7,05-8,90*	16,50
	3	6,79	16,12	6,80	15,90	6,90-9,00*	16,35
	4	6,73	15,95	6,75	15,75	7,00-8,90*	16,20
	5	6,82	16,14	6,88	15,97	7,10-8,90*	16,25
	6	6,79	16,01	6,87	15,75	7,10-9,00*	16,45
	7	6,97	16,05	6,94	15,81	7,10-8,70*	16,30
	8	6,79	16,51	6,81	15,97	7,00-8,90*	16,40
9	6,83	16,14	7,01	15,87	7,00-8,80*	16,20	
Évaluation de type A des volumes équivalents	$V_{\text{éq}}$ moyen (mL)	6,81	16,10	6,85	15,89	7,95*	16,34
	incertitude-type s (mL)	0,066	0,223	0,088	0,120	0,051*	0,108
	coef. de Student t (8 degrés de liberté, confiance de 95 %)	2,306	2,306	2,306	2,306	2,306	2,306
	incertitude élargie t.s/n ^{1/2} (mL)	0,051	0,171**	0,068	0,092	0,039***	0,083
	intervalle de confiance (mL)	6,81 ± 0,06	16,10 ± 0,18	6,85 ± 0,07	15,89 ± 0,10	7,95 ± 0,04	16,34 ± 0,09
Estimation des concentrations en acide chlorhydrique et acide éthanóïque du mélange	C_{HCl} moyen (mol·L ⁻¹)	0,0341		0,0343		0,0398	
	$V_{\text{éq2}}-V_{\text{éq1}}$ (mL)	9,29		9,03		8,39	
	$C_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ moyen (mol·L ⁻¹)	0,0465		0,0452		0,0419	
	incertitude relative pour C_{HCl}	0,021		0,022		0,021	
	incertitude élargie pour C_{HCl}	0,00073 mol·L ⁻¹		0,00076 mol·L ⁻¹		0,00082 mol·L ⁻¹	
	incertitude pour $V_{\text{éq2}}-V_{\text{éq1}}$ (mL)	0,18		0,12		0,10	
	incertitude relative pour $C_{\text{CH}_3\text{COOH}}$	0,028		0,024		0,023	
	incertitude élargie pour $C_{\text{CH}_3\text{COOH}}$	0,0013 mol·L ⁻¹		0,0011 mol·L ⁻¹		0,0010 mol·L ⁻¹	
	C_{HCl} (mol·L ⁻¹)	0,0341 ± 0,0008		0,0343 ± 0,0008		0,0398 ± 0,0009	
	$C_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ (mol·L ⁻¹)	0,047 ± 0,002		0,045 ± 0,002		0,042 ± 0,001	

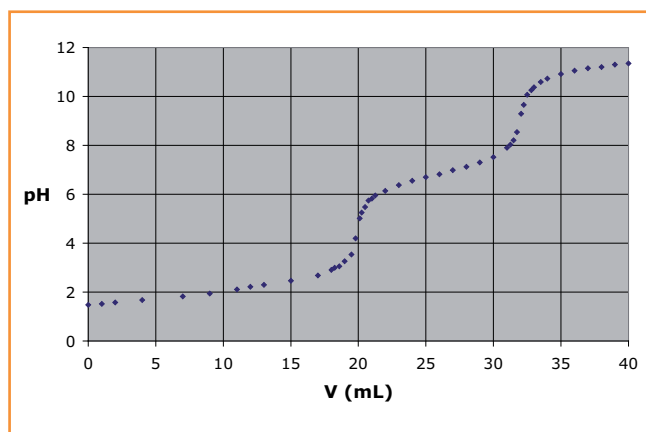


Figure 7 - Titration pH-métrique expérimentale de 20,0 mL du mélange HCl-H₃PO₄ par la soude décimolaire.

méthode conductimétrique (cf. figure 5b). En revanche, l'utilisation d'hélianthine conduit à un virage très approximatif, avec des volumes versés à l'équivalence compris entre environ 7,0 et 9,0 mL pour chaque expérience. En ne considérant que la valeur médiane de $V_{\text{éq1}}$ détecté par le virage de l'hélianthine pour chacune des expériences, la composante aléatoire de l'erreur sur $V_{\text{éq1}}$ devient petite ($\pm 0,04$ mL) ; cependant, cette méthode conduit à une erreur systématique importante, de l'ordre de + 1,1 mL, évaluée par comparaison avec les résultats obtenus par pH-métrie et conductimétrie (tableau II). L'erreur aléatoire sur le volume de la deuxième équivalence est plus importante pour la méthode conductimétrique que par pH-métrie ou par utilisation de la phénolphthaléine (tableau II). En effet, la différence entre les pentes des droites tracées par l'expérimentateur est cette fois-ci plus faible (figure 5b), ce qui conduit à une détermination graphique plus approximative de $V_{\text{éq2}}$.

Lors du titrage du mélange HCl-H₃PO₄ par la soude, certains étudiants suspectaient une erreur systématique pour la détection du premier volume équivalent (virage de l'hélianthine), mais ils n'ont pas eu le temps de l'évaluer et ont donc mené les calculs d'incertitudes en ne tenant compte que des erreurs aléatoires. On peut remarquer que le suivi pH-métrique du titrage effectué avec les mêmes solutions (et réalisé par le professeur après la séance) conduit à un volume de soude versée de 19,90 mL pour la première équivalence et de 32,00 mL pour la deuxième équivalence (figure 7 et tableau I). En admettant que le suivi pH-métrique conduit à une détermination bien plus précise des volumes équivalents, on peut estimer que la détection colorimétrique de la première équivalence (virage de l'hélianthine) induit une erreur systématique de l'ordre de - 0,25 mL, alors que l'erreur systématique est négligeable pour la détection du deuxième saut (virage de la phénolphthaléine). Les concentrations des acides sont aussi obtenues avec une meilleure précision avec le suivi pH-métrique (voir tableau I).

Conclusion

Le TP ainsi formulé est conçu pour durer 2 h 30. La majorité des groupes a réussi à terminer toutes les manipulations. Il peut être raccourci pour des séances de 2 h, en mettant par exemple à disposition des étudiants une solution de

soude décimolaire dont la concentration est déjà connue avec précision ou en enlevant un des trois dosages. Il peut également être complété pour des séances d'au moins 3 h, en demandant par exemple aux étudiants d'évaluer l'erreur systématique commise lors du titrage colorimétrique du mélange acide chlorhydrique-acide phosphorique.

Les auteurs remercient le personnel du laboratoire du lycée Corneille de Rouen pour sa disponibilité et son professionnalisme, ainsi que Xavier Bataille pour ses remarques constructives qui ont contribué à l'amélioration de cet article.

Références

- [1] *Bulletin Officiel de l'Éducation Nationale* spécial n° 6, 28 août 2008.
- [2] Enseignement d'exploration en classe de seconde : *Bulletin Officiel de l'Éducation Nationale* spécial n° 4, 2 avril 2010. Nouveau programme de terminale S : *Bulletin Officiel de l'Éducation Nationale* spécial n° 8, 13 oct. 2011.
- [3] Nouveau programme de 1^{ère} année de CPGE : *Bulletin Officiel de l'Éducation Nationale* spécial n° 3, 30 mai 2013.
- [4] Fajerberg K., Lalande J., Zhu S., Les nanoparticules d'or, un sujet pour les travaux d'initiative personnelle encadrés (TIPE), *L'Act. Chim.*, 2009, 335, p. 39.
- [5] 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. 42 et *Le Bup*, 2011, 931, p. 195.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] Heinrich L., L'analyse d'un complexe mononucléaire du cuivre(II) : un exemple de TP d'investigation, *L'Act. Chim.*, 2011, 358, p. 32.
- [10] Heinrich L., Heinrich A., Exemple de TP d'investigation : extraction de l'eugénol du clou de girofle par hydrodistillation, *Le Bup*, 2011, 105, p. 1291.
- [11] Heinrich L., La synthèse de la dibenzalacétone : un exemple de TP d'investigation de chimie organique, *L'Act. Chim.*, 2012, 367-368, p. 108 et *Le Bup*, 2013, 107, p. 209.
- [12] Pour le logiciel ChimGéné 1.3 : www.chimsoft.com/ChimGene.php ; pour le logiciel libre Dozzaqueux : <http://jeanmarie.biansan.free.fr/dozzaqueux.html>.
- [13] Exemple de calcul de l'incertitude d'une mesure expérimentale : Ducamp C., Hallery I., Marchal F., Estimation de l'incertitude de la mesure : détermination expérimentale du degré d'acidité d'un vinaigre, *L'Act. Chim.*, 2013, 374, p. 36.
- [14] Voir par exemple : Mendham J., Denney R.C., Barnes J.D., Thomas M., *Analyse chimique quantitative de Vogel*, Traduction et révision de la 6^e édition anglaise par Toulecc J., Mottet M., De Boeck Université, 2006, p. 125 ; ou se référer aux guides pour l'expression de l'incertitude de mesure (GUM) du Bureau International des Poids et Mesures (BIPM) : www.bipm.org/fr/publications/guides/gum.html.



L. Heinrich

Laurent Heinrich (auteur correspondant) est professeur de classes préparatoires, et Mohammed Benaskar, technicien, au lycée Corneille de Rouen*.



M. Benaskar

* Lycée Pierre Corneille, 4 rue du Maulévrier, F-76044 Rouen. Courriel : heinrich.laurent@wanadoo.fr

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

IV - Albin Haller et la formation des chimistes français (1915-1925) : projets et réalisations

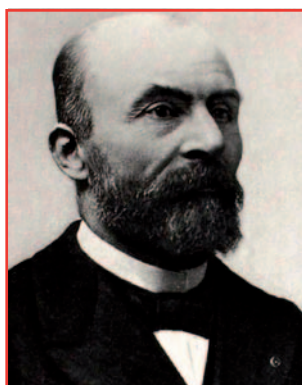
Erik Langlinay

Résumé Albin Haller entame une réflexion durant la Première Guerre mondiale pour former les chimistes français. Il participe à sa mise en œuvre par la création de l'Institut Français du Pétrole à Strasbourg, et la mise en place d'enseignements à l'École de physique et de chimie industrielles (Paris) dans le domaine des colorants et des poudres et explosifs. Il s'implique aussi dans une perspective nationaliste à dissoudre l'Union internationale de chimie pure et appliquée. Son œuvre sera limitée par la pénurie des moyens nationaux et sa mort en 1925.

Mots-clés Albin Haller, École de physique et de chimie industrielles (EMPCI), Service des poudres, Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC), Paul Langevin, Albert Einstein, Établissements Kuhlmann.

Abstract Albin Haller and the making of French chemists (1915-1925)
Albin Haller began thinking of reforming the training of the French chemists during World War I. He participated to the creation of the Institut Français du Pétrole in Strasbourg and the establishment of courses in dyestuffs and explosives at the École de physique et de chimie industrielles in Paris. He was also involved in dissolving the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). His work has been limited by the scarcity of national resources and his death in 1925.

Keywords Albin Haller, École de physique et de chimie industrielles (EMPCI), Service des Poudres, International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), Paul Langevin, Albert Einstein, Établissements Kuhlmann.



Albin Haller (1849-1925).
Collection SCF, DR.

Le 7 juillet 1923, Albin Haller notait dans son *Journal* : « Fait un tour dans les laboratoires de l'École, en Physique et en Chimie, puis nous sommes allés avec Langevin et Bayle à l'École des Travaux publics d'Arcueil Cachan. Bayle qui est Professeur nous y a conduits dans son auto. Cette école est un rêve. Bâtie sur un terrain vierge (74.000 m² que M. Eyrolles a acheté, il y a 25 ans, à 3 fr le mètre carré), elle se compose d'abord d'une belle maison d'habitation pour le Directeur, d'une autre pour le Sous-directeur, d'un vaste bâtiment hôtel qui peut confortablement loger 300 élèves chacun avec sa chambre, et d'une série de pavillons très légers qui abritent les laboratoires de mécanique, d'électricité, d'essais des matériaux, etc..etc.. Tout cela bien aéré, bien clair et où la jeunesse reçoit tous les jours une instruction pratique adéquate

aux carrières qu'elle a choisies. Comme conception et distribution, c'est la réalisation de mon rêve pour l'École de Physique et de Chimie. L'enseignement oral se donne le matin [...] et l'après midi toute la jeunesse se rend en chemin de fer à Arcueil pour les exercices pratiques. Sous un beau soleil tous ces pavillons couverts de vigne vierge ou de lierre et ces pelouses verdoyantes et bien entretenues égaient la vue et produisent la meilleure impression. Il doit faire bon travailler dans un pareil milieu » [1].

Ce témoignage touchant montre un décalage entre l'image d'un Albin Haller telle que nous la percevons et les projets exprimés en privé. En 1923, ses grands chantiers sont réalisés. Il a participé à la création de l'Institut chimique de Nancy, contribué à la diffusion de la théorie atomique, notamment à travers la direction de l'École municipale de physique et de chimie industrielles de la ville de Paris (EMPCI) et son enseignement à la Sorbonne. Au sein du Service des poudres, il a été un conseiller influent durant la Première Guerre mondiale. L'ensemble reste pour lui inachevé, Albin Haller n'ayant pu donner à l'EMPCI un cadre à la hauteur des instituts allemands de chimie, notamment ceux de Berlin ou de Munich.

En juillet 1923, il est en train de se retirer de ses fonctions d'enseignant. C'est l'occasion pour lui de faire un bilan de

l'œuvre accomplie et de ce qu'il resterait à faire. Sans doute le projet d'agrandissement de l'EMPCI (aujourd'hui École supérieure de physique et chimie industrielles, ESPCI Paris-Tech) n'est qu'un projet parmi les autres. Pour Haller, l'éducation des chimistes ne saurait se limiter au temps des études et à l'espace des frontières nationales. Bien au contraire, il attend de la collaboration fructueuse avec ses collègues étrangers, et de la comparaison entre les systèmes éducatifs, des progrès qui permettront la réforme de l'enseignement de la chimie en France [2]. Haller, qui a participé à la création des Conseils de physique Solvay en 1911, réfléchit à plusieurs échelles : expériences municipales, projets nationaux et coopérations internationales se fécondant les uns les autres. De plus, pour lui, l'éducation des chimistes ne saurait se limiter à la question de l'enseignement. Il notait déjà dans son introduction au *Rapport sur l'Exposition universelle internationale de Paris en 1900* combien le dynamisme des entreprises allemandes de chimie organique reposait sur la qualité des bibliothèques, des revues et des associations professionnelles [3].

Il importe donc de prendre l'action d'Albin d'Haller dans le domaine éducatif dans le sens le plus large, à l'heure où un immense chantier s'ouvre. La jeunesse prometteuse des étudiants de 1914 a été fauchée, les usines de treize départements du Nord et de l'Est de la France ont été dévastées, tandis que de nouveaux besoins sont apparus, notamment dans le domaine des carburants ou de l'ammoniaque synthétique. De cet effort est née une réflexion : celle de doter la France d'une industrie chimique compétitive au niveau international et de former les jeunes ingénieurs chimistes qui avaient tant manqué dans les premiers mois de la guerre. Quels furent les axes de l'action d'Albin Haller durant cette période ? Comment réussir à articuler les différentes échelles de son action : action municipale, action nationale, action internationale ? L'étude de l'action d'Albin Haller s'appuiera ici sur plusieurs fonds archivistiques, en premier lieu son journal (noté ici *Journal*) que nous avons exhumé récemment pour la période 1915-1925. Il est complété par les archives de l'EMPCI et le fonds Haller de l'Académie des sciences. Nous privilégierons les années 1918-1925, années de reconstruction de la chimie française, de reconquête de sa position internationale et période du dernier effort d'Albin Haller qui décède en avril 1925. Si Albin Haller rencontra les honneurs encore une fois dans sa carrière par son accession à la présidence du Comité Consultatif des Arts et Manufactures, l'essentiel de son action dans les années d'après-guerre se concentra sur le rôle stratégique de la formation des chimistes dans la poursuite de la confrontation avec l'Allemagne.

Albin Haller, président du Comité Consultatif des Arts et Manufactures : une victoire à la Pyrrhus ?

Le rapport général sur l'industrie française, dit aussi *Rapport Clémentel*, est une nouvelle preuve de fierté pour Albin Haller [4]. Il en fut le président, tandis que Léon Guillet en était le rapporteur. L'idée du Ministère du Commerce est de rassembler, dès 1916, industriels, universitaires et consommateurs pour initier une réflexion sur les besoins de l'industrie française et les nouvelles directions à donner. C'est assurément un effort de synthèse important qui fait date dans l'histoire de l'étude de l'industrie française. Les propositions sont nombreuses. On note par exemple que le Comité secret et le Congrès général du génie civil se sont accordés sur la

nécessité de créer un laboratoire, ce dernier organisme précisant qu'il « est indispensable, pour une nation comme la France, de posséder un laboratoire central ouvert à tous les industriels pour les essais courants et pour les recherches techniques. » Le Comité revient également sur la nécessité de développer les organismes de documentation en France, et notamment un Office national de documentation, ainsi que de créer une section industrielle au sein de l'Académie des sciences. Haller voit reprises un certain nombre de ses propositions émises à l'occasion du *Rapport sur l'Exposition universelle internationale*.

Toutefois, il n'est pas dupe. Le rapport est plus une compilation qu'une synthèse et exprime un certain nombre de tensions et de rapports de force [5]. Velleités centralisatrices et décentralisatrices s'y opposent, tandis que les projets étatistes y foisonnent. Ces projets heurtent le savant qui a œuvré toute sa vie pour une décentralisation de la science et l'appui sur des instituts régionaux. L'esprit girondin d'Haller ne saurait se satisfaire des menées étatistes et centralisatrices. Il le note dans son *Journal* le 5 février 1919 : « *Journée particulièrement fatigante due à ce que j'ai fait mon cours puis présidé le Comité Consultatif des Arts et Manufactures. La séance fut orageuse, au moins très mouvementée, quelques membres ne voulant pas examiner et adopter les vœux qui nous sont soumis pour être présentés au Ministère. Il s'agit de vœux concernant le traité de paix, d'autres spéciaux aux alliés, d'autres enfin à soumettre aux Chambres, et enfin des vœux à l'adresse des industriels. Il est évident que cet ensemble est un peu disparate, touffu et manque de coordination. Avec cela son auteur, L. Guillet, est malade et n'a pu assister à la séance. On n'a pu arriver à une solution nette et précise de sorte que j'ai demandé une audience au Ministre pour prendre des instructions* » [6].

Le rôle d'Haller a été d'une certaine façon ingrat. Il a coordonné plus qu'il n'a dirigé et n'a pas mis le point final à la synthèse qui tient en quelques pages de présentation de Guillet. Le rapport lui a échappé. C'est la misère du budget qui règle le conflit entre les deux camps, les années d'après-guerre étant marquées par une pauvreté budgétaire importante [7]. C'est donc moins vers une réforme générale du système d'enseignement que s'oriente Haller que vers un rôle de conseil. Son action personnelle durant la guerre l'a incliné dans une toute autre circulation des savoirs. Il a parcouru la France à l'occasion de voyages multiples, placé les hommes, recommandé les procédés. Ainsi à la demande de Joseph Gillet, l'industriel lyonnais qui souhaite en 1916 refonder l'École de chimie de Lyon, Haller écrit que ce dernier « est bien décidé à consommer sa carrière, par une donation en faveur de l'enseignement chimique à Lyon et de provoquer une souscription parmi ses compatriotes. [...] Mais il voudrait que toute cette organisation fut sous le contrôle d'une assemblée ; je lui ai suggéré de demander la constitution d'un conseil de



Léon Guillet (1873-1946).

Photo extraite de Jean Gérard et al., 1914-1924. Dix ans d'efforts scientifiques, industriels et coloniaux, *Ch. & I.*, 1926, t. 1, p. XI. (coll. pers., DR).

perfectionnement qui aurait mission de surveiller l'attribution des sommes dont on dispose » [8].

Faisant le deuil d'une réforme nationale, Albin Haller va s'efforcer d'agir sur d'autres leviers où il n'est pas démuné d'entregent : l'échelon international et l'échelon municipal. Très tôt, il livre son sentiment, celui que la victoire n'apportera peut-être pas les fruits espérés. Il livre ses impressions à son *Journal* le dernier jour de 1918 : « L'année qui vient de s'écouler marque une date importante dans l'histoire du monde. Angoissante au dernier chef pendant sa première moitié où l'ennemi a concentré toutes ses forces et tous ses moyens pour arriver au succès final, elle a fini par un recul sans précédent des armées allemandes, qui, sans l'armistice demandé en toute hâte aurait été anéantie ou faite prisonnière par les troupes alliées. On peut considérer que l'armistice malgré les conditions assez dures imposées par l'Entente, a été favorable aux Empires centraux et défavorable aux alliés. L'ennemi a pu retirer ses forces, à peu près intactes en France et en Belgique, de façon à faire croire à l'Allemagne qu'il n'a pas été vaincu et que seul le manque de vivres l'a obligé à capituler. [...] Pour nous l'année finit en triomphe puisque notre rêve est réalisé : l'Alsace-Lorraine est redevenue française » [9].

Dans cette perspective, seul un objectif importe : former des chimistes pour pouvoir affronter la concurrence avec l'Allemagne au mieux, au pire la guerre.

Former des chimistes dans la perspective de la confrontation avec l'Allemagne

Le savant entend bien être un acteur de cette victoire qu'il s'agit de prolonger. Il va déployer son énergie dans trois directions : la première est d'exclure les Allemands des organisations scientifiques internationales ; la seconde de promouvoir le renouveau de l'enseignement de la chimie dans deux directions stratégiques pour la France : les matières colorantes et le pétrole. Enfin, il lui importe d'achever son œuvre à l'EMPCI.

Albin Haller avait pris une place importante dans la formation de l'Association internationale des sociétés chimiques (AISC), fondée le 26 avril 1911 par la Société Chimique de France, la Chemical Society of London et la Deutsche Chemische Gesellschaft [10]. Les violences faites aux civils dans les territoires occupés, l'utilisation des gaz de combat dès avril 1915 et la mort de son fils en août 1916 ayant fortement renforcé sa germanophobie, aussi déploie-t-il son énergie à réaliser la dissolution de cette association. Il note ainsi, le 9 février 1918, alors que le conflit n'est pas terminé : « Nous avons causé de la prochaine démarche de Picard, Lallemand, Bigourdan et peut-être moi-même auprès de la Royal Society pour amener la dissolution de l'Association internationale des Académies. Comme moi M. Frankland veut considérer la mesure comme prématurée. Je lui ai alors parlé de mon projet concernant l'Association internationale des sociétés chimiques qui aussi doit être dissoute, quitte à la reconstituer après entre alliés. Il en parlera confidentiellement à Crossley [11] et nous attendrons les événements. Je lui ai d'ailleurs nettement déclaré que je ne veux plus, à aucun prix, me trouver en relation avec des savants des Empires centraux » [12].

S'employant à éviter tout contact avec les savants allemands, notamment par l'intermédiaire des pays restés neutres durant le conflit (Pays-Bas et Suède), il voit d'un mauvais œil la venue d'Albert Einstein du 30 mars au 6 avril

1922, invité par Paul Langevin au Collège de France. Il note que « c'est Langevin qui a pris l'initiative de le faire venir présenter sa motion au Conseil d'administration du Collège de France. L'assemblée a voté l'appui à une voix de majorité. Bien que la science doive se mettre au dessus des questions qui divisent les nations, cet appel a été considéré, en général comme prématuré » (30 mars 1922). S'il note les qualités d'Albert Einstein, Haller reste sur ses positions. Ainsi le 3 avril 1922, il écrit dans son *Journal* : « Il n'y a du reste jamais été question de faire une réception à cet allemand ; bien qu'il ait refusé de signer le Manifeste des 93 et qu'il se déclare un pacifiste avéré, il n'est pas moins un Teuton. Lors d'une élection dans la section de géométrie (correspondant) deux de nos frères lui ont même donné leur voix. »

La venue d'Albert Einstein pose un double problème à Albin Haller. Elle crée une tension entre lui et Paul Langevin. Les deux hommes diffèrent politiquement de longue date : Haller est conservateur, Langevin est dreyfusard – il a signé la pétition favorable à Dreyfus dans *l'Aurore* le 14 janvier 1898. Au début des années 1920, il est communiste. Si Haller loue les qualités de son directeur des études à l'EMPCI [13], les deux hommes s'opposent sur les questions politiques. Langevin, professeur au Collège de France depuis 1909, est favorable à des initiatives en faveur de la paix, comme l'a souligné B. Bensaude-Vincent [14]. Il se montre favorable à l'action de la SDN (Société des Nations) et soutient la Commission internationale de coopération intellectuelle, encourageant la reprise des échanges intellectuels internationaux. Par son action, Langevin contribue à fissurer le front anti-allemand et à hâter la réintégration des savants d'outre-Rhin dans la communauté scientifique internationale. Cette réintégration sera plus complète avec l'arrivée d'Aristide Briand au Quai d'Orsay en avril 1925, puis à la présidence du Conseil de novembre 1925 à juillet 1926 [15], où il initie un rapprochement diplomatique avec l'Allemagne.

L'habileté de Haller tient dans le fait qu'il mène toujours plusieurs projets de front et qu'il sait trouver des alliés pour soutenir ses projets. Renforcer « l'outillage intellectuel » français dans la perspective d'une nouvelle compétition avec l'Allemagne reste une priorité pour le savant. Il importe pour lui de renforcer l'enseignement dans deux secteurs stratégiques : les colorants et le pétrole. Du second, Clémenceau a dit en 1917 qu'une « goutte de pétrole vaut une goutte de sang ». Quant aux colorants, leur parenté avec les explosifs est forte, les produits chimiques de base étant les mêmes. Tant au point civil que militaire, ces deux catégories de substances sont des secteurs clefs pour la chimie et pour la France. Haller va s'efforcer de créer un enseignement dans les deux disciplines, l'un en Sorbonne, l'autre à Strasbourg.

Le chimiste trouve une certaine réussite avec la création de l'Institut de chimie rattaché à l'Université de Strasbourg en 1919, puis celle du Laboratoire du pétrole en 1920 [16]. Les chimistes alsaciens y occupent une place prépondérante, s'associant avec la société de Pechelbronn [17] qui apporte son soutien financier. Ce laboratoire profite d'une taxe levée sur chaque tonne de pétrole produite en Alsace. Avec la création de l'Institut français du pétrole en 1922, puis de l'École nationale supérieure du pétrole et des combustibles liquides en 1924, la France dispose d'un premier instrument de recherche en la matière. Henry Gault, le fils d'Achille Gault – le mentor d'Albin Haller – en prend la direction.

Dans le domaine des colorants, la rénovation de l'enseignement est une chose urgente pour Albin Haller. L'enseignement de la chimie des colorants, à la fois dans sa dimension théorique et pratique, souffre d'un retard important



FIG. 14. — L'ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DU PÉTROLE ET DES COMBUSTIBLES LIQUIDES

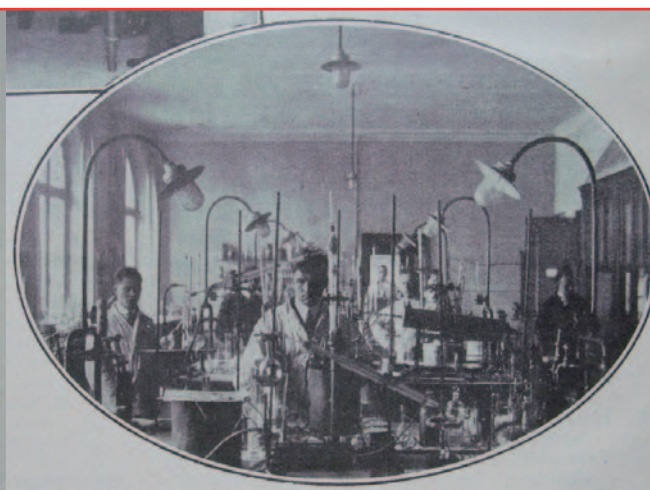
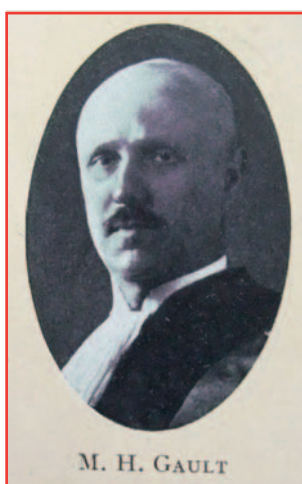


FIG. 16. — LABORATOIRE DE CHIMIE

Visite de l'École nationale du pétrole et des combustibles liquides de Strasbourg et de son laboratoire de chimie.

Source : VIII^e Congrès de chimie industrielle, 1928, *Ch. & I.*, 1929, p. 16 et 18. DR.



M. H. GAULT

Henry Gault (1880-1967).

Photo extraite de Jean Gérard et al., 1914-1924. Dix ans d'efforts scientifiques, industriels et coloniaux, *Ch. & I.*, 1926, t. 1, p. XII. (coll. pers., DR).

par rapport à l'Allemagne ainsi que de la perte de l'Alsace-Lorraine. L'École de chimie de Mulhouse, dirigée par Emilio Noelting [18], forme de nombreux chimistes, mais est en terre allemande jusqu'en 1918. Louis et Joseph Frossard, qui font partie du Conseil d'administration de la Compagnie nationale des matières colorantes, en sont diplômés au tournant du XX^e siècle. Les chaires de chimie des colorants sont rares. Les plus importantes sont celles d'André Wahl au Conservatoire national des arts et métiers de Paris [19] et de Léo Vignon à l'Université de Lyon et à l'ECIL (École de chimie industrielle de Lyon). L'EMPCI est un autre centre, mais pas uniquement dédié à la chimie des colorants. Le projet de Haller de créer une chaire de chimie des colorants au sein de la Faculté des sciences de Paris émerge dès 1916. En 1919, il est pessimiste quant à la possibilité de pouvoir atteindre ce but. Il note dès le 28 février 1919 : « Vers 9 heures du matin, j'ai eu la visite de M. Boyoud, directeur général de la Cie d'Alais et de la Camargue de Salindres [...]. Il m'a en même temps parlé du désir qu'avait la société de s'attacher définitivement Guyot [20] auquel elle est décidée de construire un laboratoire dans les environs de Paris. Je lui ai confié que mon propre projet de provoquer la création d'une chaire, avec de l'argent obtenu, par souscription, devenait aléatoire en raison de l'abstention des Américains. La Société d'Alais ne se refusera pas de se joindre à d'autres donateurs à la condition qu'on ne lui enlève pas totalement Guyot. Il faut que j'aie vu M. L. Poincaré au sujet de cette question et lui exposer mon plan » [21].

Haller avait compté sur le soutien des Américains sans toutefois préciser de qui il s'agissait, université ou fondation, mais passé l'Armistice, il est déçu de ne pouvoir les obtenir.

Solvay, qui avait largement participé à la fondation de l'ICN en 1887, ne s'engage pas dans ce projet. Les raisons nous en échappent largement. Le projet est-il jugé trop spécifique pour cette entreprise de chimie minérale, ou Albin Haller paie-t-il le prix d'une nouvelle conjoncture politique ? Notons que le Parlement discutait en 1919 de la création d'une soude nationale pour les besoins de la défense nationale, projet qui bien sûr empiétait sur les attributions de Solvay. Devant cet échec, Haller va se replier sur une solution à l'échelle locale, et pour mener à bien ses projets, va encore mobiliser les ressources de l'EMPCI et s'engager personnellement. Ainsi, après l'échec de la création d'une chaire dédiée aux matières colorantes en Sorbonne, il se range à l'idée d'une collaboration personnelle avec la Compagnie nationale des matières colorantes (CNMC). Le 28 avril, puis le 17 mai 1921, il reçoit Frossard et Kapp-Herr de la CNMC qui lui proposent d'être conseil : « [avec] facilité de prendre 3 ou 4 préparateurs que je formerais et initierais à la chimie des colorants. J'ai hésité à accepter et ai promis de faire un essai. Les préparateurs seraient appointés par la Cie générale des matières colorantes et travailleraient pour elle » [22].

Haller développe donc un apprentissage avec ses élèves, au plus près du maître, sur la paillasse. Il confie ainsi le 4 avril 1924 : « Visite à 10 h de M. Frossard de la Cie nationale des matières colorantes au sujet de M. Epp le jeune chimiste dont nous faisons, en ce moment, l'éducation au laboratoire. Garçon consciencieux, discipliné, montrant de la bonne volonté, travaillant proprement mais manquant totalement d'initiative. Nous sommes néanmoins autorisés à le garder jusqu'en août prochain » [23].

La contrepartie de son engagement est une somme de 20 000 francs versée par l'Union des producteurs et consommateurs de matières colorantes en novembre 1924 pour l'installation de son laboratoire, ce qu'il signale au Conseil de perfectionnement de l'École [24].

C'est aussi sur les ressources de l'École qu'il va s'appuyer pour hâter la formation des chimistes de guerre, question qui lui tient à cœur. Il participe à la formation des chimistes et notamment de ceux qui se destinent à la carrière militaire. Le lien de l'École avec la défense nationale s'accroît sous sa direction. Le 21 octobre 1919, l'EMPCI engage des pourparlers avec l'armée pour la formation de « chimistes instruits » en envisageant l'admission à l'école sans concours d'élèves

sortant de Polytechnique pour faire les deux dernières années d'études. La demande est renouvelée le 23 janvier 1920 et le 4 mars 1920, une demande émanant du Ministère de la Marine pour former des ingénieurs de l'artillerie navale : « Deux années d'études sont nécessaires pour leur formation technique au point de vue chimique. » La mesure est adoptée par décret en juillet 1920 [25]. Trois officiers techniques de la guerre ou ingénieurs de l'artillerie navale seront désormais formés au sein de l'École.

Conclusion

La période 1915-1925 représente la dernière phase de la carrière d'Albin Haller et aussi la dernière de sa vie. Après l'épuisant combat de la Première Guerre mondiale et la perte de son fils, la reprise de la carrière d'enseignant et universitaire constitue un refuge mais aussi un espace d'expression de ses opinions anti-allemandes. C'est le projet nationaliste qui domine chez Haller. Nourrissant peu d'espoir dans les capacités de l'État à réformer le système éducatif et la formation des chimistes, il tente de nouveau de raviver l'alliance avec Solvay qui avait si bien fonctionné à Nancy, mais aussi à Bruxelles avec la fondation des Comités Solvay. L'après-guerre est source de désillusion pour Haller. L'association entre territoires, mécènes de l'industrie ou universitaires ne fonctionne plus. Sans doute l'alliance est-elle désormais déséquilibrée par une compétition renouvelée entre les grandes entreprises européennes de la chimie et une transition difficile avec la mort du fondateur Ernest Solvay en mai 1922. De plus, l'armée française ne porte pas le poids du fardeau qui lui incombe, bridant son effort de recherche.

Sans doute, à défaut de projet d'ensemble, faut-il créditer Haller pour son action au sein de l'EMPIC. En rénovant l'enseignement en chimie des colorants, en tissant des liens avec l'armée, il participe au rayonnement de l'école et à son ancrage dans la communauté des chimistes. Toutefois, avec Edmond Blaise qui lui succède en Sorbonne, mais aussi Paul Pascal à Lille [26], une génération émerge qui incarne une nouvelle liaison entre science-industrie et armée. Ayant participé à la mise au point des gaz de combat, ils assurent leurs fonctions universitaires en même temps que la direction des laboratoires d'une grande entreprise : le premier aux Établissements Poulenc [27], le second aux Établissements Kuhlmann. Par cela même, ils prolongent l'action de leurs aînés.

Notes et références

- [1] Haller A., *Journal*, 7 juillet 1923.
- [2] On notera bien sûr sa critique du système d'enseignement de la chimie française à l'occasion de l'introduction qu'il rédige au *Rapport sur l'Exposition universelle internationale de 1900 à Paris*.
- [3] Haller A., Rapport, in *Exposition universelle internationale de 1900 à Paris. Rapports du Jury international. Groupe XIV. Industrie Chimique. Première Partie. Classe 87 – Arts chimiques et pharmacie (tome 1)*, Imprimerie nationale, Paris, 1901, LXXXI-LXXXII.
- [4] Ministère du Commerce, de l'Industrie, des Postes et Télégraphies, des Transports maritimes et de la Marine, *Rapport général sur l'industrie française, sa situation, son avenir*, Imprimerie nationale, Paris, 1919, 3 vol.
- [5] Voir à cet égard l'article de M. Letté : Le rapport d'Étienne Clémentel (1919). L'avènement administratif des technocrates et de la rationalisation, *Documents pour l'histoire des techniques*, 2011, 20, p. 167-195, <http://dht.revues.org/1815> (consulté le 2 juillet 2013).
- [6] Haller A., *Journal*, 5 février 1919.
- [7] Voir Prost A., *Histoire de l'enseignement en France, 1800-1967*, A. Colin, Paris, 1968.
- [8] Haller A., *Journal*, 30 avril 1916.
- [9] Haller A., *Journal*, notes de décembre 1918.
- [10] Pour une étude plus détaillée de ce point, voir : Fauque D., French chemists and the international reorganisation of chemistry after World War I, *Ambix*, 2011, 58(2), p. 11-35 ; Van Tiggelen B., Fauque D., The

formation of the international association of chemical societies, *Chemistry International*, 2012, 34, p. 8-11, www.iupac.org/publications/ci/2012/34012_vantiggelen.html (consulté le 2 juillet 2013).

- [11] Arthur William Crossley est professeur de chimie et directeur du Research Laboratories of the Pharmaceutical Society of Great Britain. En 1915, il est nommé secrétaire du Comité de la guerre chimique du Ministère des munitions (Secretary of the Chemical Warfare Committee) et officier de liaison franco-britannique pour les questions chimiques ; voir : *Journal of the Textile Institute Proceedings*, 1927, 18(3), p. 65.
- [12] Haller A., *Journal*, 9 février 1918. Voir aussi Fauque D., in *Ambix*, op. cit. in [10].
- [13] « Ce qui frappe dans l'exposition de Langevin, c'est sa puissance de concentration, sa force de pénétration et la haute philosophie de sa pensée. C'est le savant accompli » indique Haller à l'occasion de la conférence donnée par Langevin le 17 janvier 1919 sur la relativité, in Haller A., *Journal*, 18 janvier 1919.
- [14] Bensaude-Vincent B., *Paul Langevin, Science et vigilance*, Belin, 1987.
- [15] Voir notamment : Reinbothe R., L'exclusion des scientifiques allemands et de la langue allemande des congrès scientifiques internationaux après la Première Guerre mondiale, *Revue germanique internationale*, 2010, 12, p. 193-208. Voir aussi : H.M. Bock, G. Krebs (eds), *Échanges culturels et relations diplomatiques : présences françaises à Berlin au temps de la République de Weimar*, PIA, Asnières, 2004. Coll. Publications de l'Institut d'Allemand (PIA), n° 37, Université de la Sorbonne nouvelle.
- [16] Voir : Viel C., Le professeur Henry Gault (1880-1967), fondateur de l'École du Pétrole de Strasbourg et du Centre d'études et de recherches de chimie organique appliquée du CNRS, in *La chimie et l'Alsace, Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, 1994, 833, p. 123-129 ; Perdriat R., La chimie et la reconstitution de l'Université de Strasbourg (1919-1925), ruptures et continuités, in *La chimie et l'Alsace, op. cit.*, p. 107-115 ; Charpentier-Morizé M., Albin Haller, savant réformateur, in *La chimie et l'Alsace, op. cit.*, p. 61-64.
- [17] Sur la société de Pechelbronn, voir : Millot C., notice Joseph-Achille Le Bel (1847-1930) in *Itinéraires de chimistes, 1857-2007. 150 ans de chimie en France avec les présidents de la SFC*, L. Lestel (coord.), EDP Sciences, 2007, p. 321-326.
- [18] Chezeau N., Chezeau J.-M., Emolio Noelting, Directeur de l'École de chimie de Mulhouse de 1880 à 1915, in *La chimie et l'Alsace, op. cit.* in [16], p. 81-90, voir p. 86.
- [19] Voir : Zvenigorodski O., Wahl, André (1872-1944), professeur de chimie tinctoriale (1918-1940), in C. Fontanon, A. Grelon, *Les professeurs du Conservatoire national des arts et métiers. Dictionnaire biographique, 1794-1955, L-Z*, INRP-CNAM, Paris, 1994, t. 2, p. 667-676.
- [20] Alfred Guyot, né en 1869 et diplômé de l'École supérieure de chimie de Nancy (promotion 1892) est un proche d'Haller dont il a été l'élève. Il est maître de conférences à Nancy, puis professeur à la Faculté de Besançon puis Nancy. Mobilisé en 1914, il est détaché auprès de la Compagnie d'Alais et de Camargue où il monte une fabrication de phénol synthétique pour la fabrication d'explosifs. Il quitte l'enseignement supérieur juste après la guerre pour devenir directeur scientifique de cette entreprise ; voir : *Bulletin de l'Association des anciens élèves de l'Institut chimique de Nancy et de l'École nationale supérieure des industries chimiques*, déc. 1955, 9, p. 7-8.
- [21] Haller A., *Journal*, 28 février 1919.
- [22] Haller A., *Journal*, 17 mai 1921.
- [23] Haller A., *Journal*, 4 avril 1924.
- [24] Archives de l'ESPIC ParisTech, Conseil de perfectionnement, procès-verbal du 4 novembre 1924.
- [25] Id., procès-verbal du 27 juillet 1920.
- [26] Paul Pascal (1880-1968) et Paul Lebeau (1868-1959) ont rejoint les Établissements Kuhlmann et dirigent leurs laboratoires ; voir : *Les Établissements Kuhlmann 1825-1925, Cent ans d'industrie chimique*, 1926, p. 54. En 1914, Lebeau enseignait à l'École de pharmacie de Paris et Pascal à la Faculté des sciences de Lille. Ils ont fait partie de l'équipe d'une quinzaine de savants chargés, pendant la guerre, de l'étude des produits chimiques de combat dont les gaz. Pascal a réalisé la « vincennite », tandis que Lebeau dirigeait le Laboratoire de protection individuelle à l'École de pharmacie. Voir Vinet E., La guerre des gaz et les travaux des services chimiques français, in *Chimie et Industrie*, nov.-déc. 1919, 2(11-12), p. 1377-1415. Voir aussi : Pacault A., Delhaes P., notice Paul Pascal (1880-1968), in L. Lestel, op. cit. in [17], p. 407-411.
- [27] Voir la nécrologie d'Edmond Blaise dans la *Revue de Chimie Industrielle*, juin 1939, 570, p. 190-191 ; Viel C., notice Edmond Blaise (1872-1939), in L. Lestel, op. cit. in [17], p. 57-60.



Erik Langlinay

est professeur agrégé d'histoire, enseignant au lycée Jacques Monod de Clamart*. Il prépare une thèse de doctorat d'histoire à l'École des hautes études en sciences sociales (EHESS) sur « L'industrie chimique française et la Première Guerre mondiale (1914-1928) », sous la direction de Patrick Fridenson.

* Lycée J. Monod, 46 rue du Fort, F-92140 Clamart. Courriel : langlinay7@aol.com.



Institut de Recherche et Développement sur l'Énergie Photovoltaïque (IRDEP)

L'IRDEP (Institut de Recherche et Développement sur l'Énergie Photovoltaïque) est un institut mixte entre EDF, le CNRS et Chimie ParisTech, créé en 2005. Son activité va de la recherche fondamentale en photovoltaïque à des projets finalisés et prototypes industriels, jusqu'à la création de startups.

L'IRDEP développe une R&D de niveau international sur les technologies de modules photovoltaïques de 2^{ème} et 3^{ème} générations par rapport à la technologie à base de silicium.

<http://www.irdep.cnrs-bellevue.fr>



L'Institut Photovoltaïque Ile-de-France (IPVF) :

L'IPVF est un institut pour la Transition Énergétique, lauréat du programme des investissements d'avenir. Il a pour partenaires fondateurs le CNRS, l'École Polytechnique, EDF, Total, Air Liquide, Horiba Jobin Yvon et Riber.



L'IRDEP et la Fédération Photovoltaïque participent à l'IPVF. Les programmes de recherche de l'IPVF couvrent les filières silicium, couches minces, nouveaux concepts ainsi que les méthodes de caractérisations avancées, la théorie et la modélisation et les analyses de cycle de vie dédiées au photovoltaïque.

Fédération de recherche photovoltaïque

Créée en 2010 à l'initiative du CNRS elle regroupe huit laboratoires : l'IRDEP, le Laboratoire de physique des interfaces et couches minces (LPICM), unité mixte Ecole Polytechnique-CNRS, le Laboratoire de génie électrique de Paris (LGEP), unité mixte Supélec-CNRS-U PSud-UPMC, l'Institut Lavoisier de Versailles (ILV), unité mixte UVSQ-CNRS et enfin le Laboratoire de photonique et nanostructures (LPN), unité propre du CNRS. L'Institut des Matériaux de Nantes (IMN), Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur de l'Informatique et de l'Imagerie (ICUBE) à Strasbourg, l'Institut Matériaux Microelectroniques et Nanosciences de Provence (IM2NPI), sont également associés à la fédération.

La fédération permet une augmentation importante du potentiel de R&D photovoltaïque 2^{ème} et 3^{ème} générations. L'originalité du programme réside dans le couplage entre des axes définis par filières couches minces (Si, CIS, organiques, nouveaux concepts) et des axes méthodologiques transversaux (caractérisation, physicochimie, théorie et modélisation, nanophotonique).

<http://fedpv.cnrs.fr>

Elle organisera les 4^{ème} journées nationales photovoltaïques en décembre 2014 (JNPV 2014) à Dourdan



Recherche et développement

Agronutrition et LCA développent un laboratoire commun de chimie verte

Agronutrition, le leader français de la nutrition alternative des plantes basé dans l'agglomération toulousaine, et le Laboratoire de Chimie agro-industrielle (LCA, UMR 1010 INRA/INP-ENSIACET) viennent d'être sélectionnés par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) dans le cadre de l'appel à projet LabCom (partenariat public-privé). Leur collaboration, déjà à l'œuvre depuis 2010 (équipe « Réactivité chimique des agromolécules-Lipochimie ») va ainsi pouvoir être étendue, notamment en doublant les effectifs de recherche. L'équipe issue des deux entités sera constituée d'une vingtaine de chercheurs et enseignants-chercheurs confirmés.

Dans le cadre du programme LabCom « C2R-BioNut » (« chimie du carbone renouvelable pour la biofertilisation et la nutrition des plantes »), les chercheurs vont approfondir leurs travaux en matière de biofertilisation, avec des tests à l'échelle planétaire, dans un vaste programme de recherche sur cinq ans englobant ligands, adjuvants, biotensioactifs et biosolvants, bioplastifiants et oligomères, stabilisants et véhicules de micro-organismes, conservateurs des semences, néomatériaux intelligents, études de cas sur oléagineux et protéagineux...

À noter : le président d'Agronutrition, Cédric Cabanes, a pris en janvier dernier les rênes du tout nouveau Cluster Chimie verte qui regroupe 37 entreprises en Midi-Pyrénées.

• Source : Agronutrition, 10/02/14.

Accord Innoveox/CNRS pour un traitement propre des déchets

Innoveox, société créée en 2008, fournisseur de services pour le traitement et la valorisation des déchets industriels dangereux, a signé avec le CNRS un accord technologique et capitalistique majeur, qui prévoit le transfert par le CNRS de deux familles de brevets fondateurs* protégeant la technologie d'Innoveox et l'entrée de sa filiale FIST SA au capital de la société (3 %). Ces brevets sont le résultat de vingt années de recherche au CNRS et précisément d'un de ses laboratoires, l'Institut de chimie de la matière condensée de Bordeaux.

Cet accord s'inscrit dans la continuité du partenariat technologique qui existe

depuis cinq ans entre le CNRS et la société autour de la technologie révolutionnaire de l'oxydation hydrothermale en milieu supercritique (OHTS) à énergie positive (technologie récompensée par le prix Potier en 2010). Innoveox propose aux industriels une solution technologique clé en main pour traiter et valoriser durablement les déchets organiques, en particulier les déchets dangereux (huiles, solvants, pesticides...). Un bel exemple de valorisation de la recherche publique.

• Sources : Innoveox et CNRS, 10/02/14.
* Waste treatment process by thermal oxidation, 7 sept. 2000 (publication n° 2813599), et Process for starting up of a waste treatment facility by hydrothermal oxidation, 10 juil. 2001 (publication n° 2827272).

Smartox Biotechnology et Sanofi s'associent



© Smartox

Smartox Biotechnology, jeune start-up française spécialisée dans l'étude des venins d'animaux*, et Sanofi ont annoncé la signature d'un contrat de collaboration de recherche visant à découvrir des médicaments innovants à partir de venins. Ces derniers sont constitués de centaines de molécules et majoritairement de peptides, dont les propriétés sont exceptionnelles. Les peptides de venins ont déjà donné naissance à sept médicaments (Byetta™, Prialt®, Captopril...) et plusieurs dizaines sont en développement préclinique et clinique à ce jour, alors que seuls quelques centaines de venins ont été investigués partiellement et qu'il existe près de 170 000 espèces venimeuses, soit environ 40 millions de peptides...

Ce contrat de collaboration de recherche, signé en décembre dernier, vise à associer l'expertise de la division VenomScreen® de Smartox dans l'approvisionnement de venins à celle de Sanofi pour la découverte de nouvelles molécules thérapeutiques (étude des propriétés thérapeutiques des peptides par criblage à haut débit). Les molécules présentant un intérêt feront alors l'objet d'une étude approfondie par Smartox avant d'être reproduites et optimisées sous formes synthétiques. Sanofi se chargera de l'ensemble des expérimentations biologiques, puis des développements précliniques et cliniques.

• Source : Smartox Biotechnology, 06/02/14.
* voir L'Act. Chim., 2013, 375-376, p. 116.

Industrie

Air Liquide, confiant pour 2014, parie sur l'hydrogène



Les deux véhicules « Fuel Cell » d'Air Liquide en France. © Air Liquide.

À la présentation des résultats 2013, Benoît Potier, PDG du groupe, a annoncé une nouvelle année de croissance : chiffre d'affaires (CA) de 15 225 millions d'euros (M€) (+ 3,7 %), marge opérationnelle en hausse (+ 16,9 %), résultat net de 1 640 M€ (+ 5,5 %), « de bons résultats, en ligne avec les objectifs », portés par les décisions d'investissements, la poursuite des acquisitions et l'innovation.

Toutes les activités Gaz et Services sont en croissance ; la branche Grande Industrie a bénéficié de l'augmentation de la demande d'hydrogène pour le raffinage et la chimie aux États-Unis et d'oxygène en Europe de l'Est. Le pôle Santé continue à progresser dans toutes les zones géographiques (+ 25 % dans les économies en développement), profitant des acquisitions en Europe (Pologne), Scandinavie et Australie. On note une bonne tenue des volumes pour l'Industriel Marchand qui a bénéficié de la progression des ventes d'hélium et de gaz spéciaux en Asie, et la remontée du pôle Électronique grâce à l'acquisition de Voltaix (molécules pour semi-conducteurs et cellules solaires de haute technologie). Les projets d'investissements (2,7 milliards d'euros (Md€)) reflètent la demande dans les grands bassins industriels, la disponibilité de ressources énergétiques locales (notamment en Chine et aux États-Unis), et la poursuite d'acquisitions ciblées sur les marchés en développement (conversion du charbon en Chine, pétrochimie dans le golfe du Mexique, N₂ pour la récupération du pétrole au Canada, CO₂ pour boissons).

Air Liquide a signé un contrat à long terme pour fournir du monoxyde de carbone à BASF pour son usine située dans le bassin d'Anvers, premier centre pour la chimie et la pétrochimie en Europe ; le groupe a investi 50 M€ et doublera ainsi sa capacité de production de CO. Avec Fujian Shenyuan en Chine, Air Liquide exploitera l'ensemble

de la chaîne de gazéification depuis le charbon et l'oxygène jusqu'à l'hydrogène pur. Trois autres contrats ont été signés en Chine dans le domaine des gaz ultra purs (écrans plats, semi-conducteurs).

Rappelons qu'au Qatar, le groupe a mis en service en juillet dernier la plus grande unité de purification et de liquéfaction d'hélium et s'est ainsi positionné comme l'un des principaux acteurs du marché mondial pour cette **ressource rare** qui joue un rôle essentiel dans un grand nombre d'applications (IRM, semi-conducteurs, câbles en fibres optiques, exploration spatiale, airbags...)*.

Plusieurs étapes ont été franchies par ailleurs dans le **développement de l'hydrogène comme vecteur énergétique**, un développement clé du groupe. Un contrat a été signé pour fournir une station de distribution d'hydrogène à Ikéa pour un centre logistique en France ; une vingtaine de chariots élévateurs sont ainsi munis de pile à combustible (une première en Europe).

Dans le cadre d'un projet européen visant le développement de véhicules roulant à l'hydrogène, Air Liquide concevra et installera trois nouvelles stations de distribution en Allemagne, Belgique et Royaume-Uni dans les deux prochaines années. Un accord pour la construction d'un réseau de 400 stations de distribution d'hydrogène en Allemagne d'ici 2023 a également été signé en septembre avec ses partenaires du projet « H2 Mobility » (350 M€ d'investissements pour l'ensemble des partenaires). Cent stations sont prévues d'ici les quatre prochaines années (le pays en compte aujourd'hui quinze). Ce réseau répondra aux besoins des véhicules électriques à hydrogène disponibles sur les marchés ces prochaines années. Le groupe participe à des initiatives comparables dans différents pays européens, au Japon et en Californie.

Air Liquide maîtrise déjà l'ensemble de la chaîne d'approvisionnement (production, stockage, distribution). Les stations permettent aux véhicules de faire le plein d'hydrogène gazeux en moins de cinq minutes. Rappelons qu'utilisé dans une pile à combustible, l'hydrogène se combine à l'oxygène de l'air pour produire de l'électricité en ne rejetant que de l'eau ; c'est donc un fort potentiel pour fournir de l'énergie propre. Récemment, plusieurs constructeurs automobiles ont annoncé la commercialisation d'ici 2015-16 de véhicules électriques alimentés par pile à combustible à hydrogène (partenariat signé avec Toyota Japon, tests

en Europe). En France, Air Liquide a immatriculé ses deux premières voitures (autonomie : 500 km).

Le groupe a annoncé son entrée au capital de Hydrexia, une start-up de l'Université du Queensland (Australie), qui a développé une technologie de stockage de l'hydrogène sous forme d'hydrure métallique (densité de stockage supérieure, fiabilité).

À noter qu'en France, lors des Rencontres nationales des technologies de l'hydrogène en janvier dernier, Arnaud Montebourg, ministre du

Redressement productif, a affirmé son intention de positionner la France parmi les champions européens de la filière hydrogène (on estime que les marchés de l'hydrogène devraient générer en France un CA de plusieurs Md€/an d'ici 10 à 15 ans et la création de plus de 10 000 emplois)**. Rappelons que dans le cadre de la transition énergétique, l'hydrogène est un point central du plan « Autonomie et puissance des batteries », l'un des 34 plans de « la nouvelle France industrielle » présentés en septembre dernier.

Alain Fuchs reconduit à la présidence du CNRS



© CNRS Photothèque/
Francis VERNHET.

Lors du Conseil des ministres du 26 février dernier, sur proposition de la ministre de l'Enseignement supérieur et de la Recherche, Alain Fuchs a été reconduit à la présidence du CNRS pour un mandat de quatre ans. Il avait été nommé à ce poste le 20 janvier 2010.

Ancien élève de l'École polytechnique fédérale de Lausanne, ingénieur chimiste, il obtient un doctorat d'État à l'Université Paris-Sud Orsay en 1983. Nommé professeur des universités en chimie à l'Université Paris-Sud en 1995, il y dirige le laboratoire de Chimie physique des matériaux amorphes de 1997 à 2000, puis il fonde le Laboratoire de chimie physique d'Orsay qu'il dirigera jusqu'en 2006. Il est également « professeur invité » à l'Université de Californie en 1999.

Son domaine de recherche, qui concerne la modélisation et la simulation moléculaire du comportement des fluides confinés, a fait l'objet de nombreuses collaborations industrielles.

De 2004 à 2007, Alain Fuchs a été président de la section 13 du Comité national de la recherche scientifique, placé auprès du CNRS. Ancien membre du comité scientifique des rencontres « Sciences et citoyens » du CNRS (1997-1999), il a été chargé de mission « calcul » au département des Sciences chimiques du CNRS (1997-2003).

Alain Fuchs est chevalier des Palmes académiques (1996), membre du « Board of directors » de l'International Adsorption Society et « Fellow of the Royal Society of Chemistry ».

Au cours de son premier mandat, il a rapproché le CNRS des universités et des grandes écoles pour concevoir une politique de recherche commune et participer à l'émergence de grands sites universitaires de taille mondiale. Il a également positionné l'organisme comme un acteur majeur du Programme Investissements d'Avenir. Durant ces quatre années, il a contribué à maintenir l'excellence scientifique au sein de l'organisme, le CNRS demeurant le premier producteur de publications scientifiques au monde⁽¹⁾ et le premier bénéficiaire des contrats de recherche européens, dont les bourses ERC. Ces trois dernières années, le CNRS a été reconnu comme l'un des cent principaux innovateurs mondiaux⁽²⁾.

* Source : CNRS, 26/02/14.

(1) Classement Scimago 2013.

(2) Classement Thompson Reuters 2013 (voir brèves en ligne, page liée au sommaire de ce numéro).

9^e édition du prix Pierre Potier

Appel à candidatures



Créé en 2006 par le Ministère de l'Économie, des Finances et de l'Industrie, en partenariat avec la Fédération Française pour les sciences de la Chimie (FFC) et l'Union des Industries Chimiques (UIC), le prix Pierre Potier récompense chaque année les meilleures innovations (produits, procédés) en faveur du développement durable.

Les entreprises ont **jusqu'au 30 avril 2014** pour remplir et transmettre leur dossier. La cérémonie de remise des prix devrait avoir lieu en octobre prochain.

* Pour en savoir plus : www.uic.fr/Developpement-durable/Prix-Pierre-Potier

Les innovations et technologies en cours de développement, les signatures de nouveaux contrats et les démarrages de nouvelles unités (23 en 2013, 25 prévues en 2014, dont environ 70 % dans les pays en voie de développement) « sont gages de croissance future » ; Benoît Potier prévoit de bonnes perspectives à long terme pour le groupe et une nouvelle année de croissance en 2014.

Roselyne Messal

• Source : Conférence et dossier de presse, 18/02/14.

* voir L'Act. Chim., 2013, 377 (web), p. 47.

** Communiqués du Ministère, 21/01/14, et d'Air Liquide, 22/01/14.

Arkema poursuit son développement



Centre de recherche et unité de polymères acryliques de spécialité Coatex démarrée en 2011 sur le site de Changshu (Chine).

© DEPAUW Olivier/Arkema.

Lors de la présentation des résultats annuels à la presse, Thierry Le Hénaff, PDG du groupe, a annoncé des « résultats en ligne avec les prévisions », dans un environnement économique plus difficile : CA de 6,1 Md€ (- 4,7 %), résultat net de 368 M€ (- 16,6 %), mais une marge brute d'exploitation (EBITDA) proche de 15 % et une bonne solidité financière.

Avec une présence géographique équilibrée – 41 % des ventes en Europe, 34 % en Amérique du Nord, 20 % en Asie (Chine : 9 %) –, équilibre que l'on retrouve dans la répartition des ventes par activités – pôles Coating Solutions (37 %), Spécialités industrielles (33 %), Matériaux haute performance (30 %) –, le groupe occupe des positions de leader dans les polyamides de spécialités, les revêtements, le PVDF, les gaz fluorés, la thiochimie, les peroxydes organiques, les acryliques.

La « grande force d'Arkema » est de suivre les tendances soutenant la croissance : allègement des maté-

riaux, produits biosourcés, traitement de l'eau, nouvelles énergies, batteries... et de tirer parti de ses clients et marchés diversifiés : biens de consommation (santé, hygiène et beauté, bien-être, sports et loisirs, emballage, textile..., 21 %) ; industrie chimique et plastique (17 %) ; revêtements industriels (automobile, peinture marine, protection du métal, adhésifs et mastics, impression 3D..., 14 %), peintures décoratives (12 %), transport, énergies, construction, nutrition, eau, électronique...

Thierry Le Hénaff a rappelé l'**ancrage très fort du groupe en France** – 11 % du CA ; 50 % des productions, investissements et effectifs ; 75 % de la R & D – où des efforts de modernisation importants ont été opérés avec trois projets phares : transformation du site de Lacq⁽¹⁾ (thiochimie), développement des acryliques sur le site de Carling, conversion à l'électrolyse à membrane sur le site de Jarrie, soit 250 M€ d'investissements en 2013. La France souffre néanmoins d'un manque de compétitivité, dû à des problèmes « qu'il est urgent de régler » : charges salariales, coût du transport et de l'énergie (disparité entre nord et sud du pays).

Grâce aux acquisitions ciblées et aux investissements, le groupe a continué à se renforcer aux États-Unis (110 M\$ d'investissements dans les acryliques à Bayport et Clear Lake), en Chine (Hipro Polymers : capacité multipliée par trois du PA 10 ; Changshu : nouvelle unité d'émulsion, nouveau centre de R & D), en Malaisie (construction d'une nouvelle plateforme de thiochimie sur le site de Kerteh, 200 M€ investis). À noter en Inde : une prise de participation de 25 % dans Jayant Agro pour la production d'huile de ricin.

D'autres projets annoncés début 2013 sont mis en œuvre pour soutenir la croissance future : une première usine au Moyen-Orient de peroxydes organiques sur le site d'Al Jubail (démarrage attendu début 2015), le doublement de la capacité des peroxydes organiques à Changshu (début 2016), une nouvelle unité de gaz fluorés en Asie (début 2016).

Le groupe a annoncé en janvier dernier la création de Sunke, co-entreprise dans laquelle Arkema sera majoritaire et qui regroupera les actifs du site de production d'acide acrylique de Jurong Chemical à Taixing en Chine (240 M\$ investis, fin de l'opération prévue à l'été 2014).

Du côté de l'innovation, le groupe (nommé au top 100 des entreprises les

plus innovantes au monde⁽²⁾) est bien positionné pour atteindre ses objectifs à long terme : dix centres de recherche tournés vers les mégatendances (200 brevets déposés en 2013 – « un record ») ; des partenariats stratégiques (CNRS, CEA, universités françaises, chinoises et américaines, instituts de recherche technologique...) ; cinq plateformes technologiques – traitement de l'eau, nouvelles énergies, électronique-organique (smartphones, claviers tactiles...), allègement des matériaux, matières premières renouvelables. Il contribue à de nouvelles initiatives dans les matériaux composites (projets collaboratifs Canoe, Compofast, Pôle véhicule du futur ; nouvelles gammes de produits : PEKK Kepstan[®]), l'électronique organique (expertise dans les copolymères électroactifs : partenariat avec Novasentis pour claviers ultrafins vibro-tactiles), et la valorisation de la biomasse (projet Eurobioref : nombreux dépôts de brevets autour des polyamides biosourcés).

Alors que le rebond économique européen se fait attendre, le groupe parie sur la croissance aux États-Unis (construction, automobile) et l'accélération du développement en Asie, en particulier de la Chine – « Pour l'industrie, la Chine n'est pas une menace mais une opportunité. » L'année 2014 verra la mise en œuvre du plan d'investissements prévu de 450 M€ – finalisation du projet d'acquisition de Jurong Chemical en Chine, démarrage de la plateforme de thiochimie en Malaisie –, ainsi que l'accélération des programmes de R & D sur les matériaux composites, les polymères biosourcés et les batteries.

Tout en restant prudent sur l'environnement économique, Thierry Le Hénaff « garde confiance en la capacité du groupe à augmenter ses résultats en 2014. » Depuis sa séparation de Total en 2006, le groupe a poursuivi sa transformation étape par étape, avec une accélération de sa croissance attendue en 2016. En 2020, Arkema devrait être un leader mondial de la chimie de spécialités et des matériaux avancés.

Roselyne Messal

• Source : Conférence et dossier de presse, 04/03/14.

(1) Voir Bernier J.-C., Une stratégie industrielle payante, L'Act. Chim., 2014, 382-383, p. 5.

(2) Classement Thomson Reuters 2013 (voir brèves en ligne, page liée au sommaire de ce numéro).

Enseignement et formation

Enquête sur le programme de terminale S

Au printemps 2013, suite à l'enquête réalisée au sujet de la mise en œuvre du programme de première S, le Bureau national de l'Union des professeurs de physique et de chimie (UdPPC) a décidé de consulter les professeurs ayant enseigné le nouveau programme de terminale S entré en vigueur en septembre 2012.

L'UdPPC cherchait ainsi à recueillir l'avis du plus grand nombre de collègues possible au sujet de leur perception, non seulement des modalités d'enseignement, mais surtout des contenus. La synthèse des contributions des 434 professeurs ayant participé à l'enquête a été publiée dans le numéro de mars du Bulletin de l'Union des professeurs de physique et de chimie (*Le Bup*)*, révélant une réelle réflexion de la profession sur ses missions et sur les moyens de l'accomplir.

Il ressort des réponses que, comme en première S, le programme n'est pas adapté à l'horaire de la classe de terminale. L'impression de survol persiste et le nombre de sujets abordés reste trop élevé, ce que résume bien un enseignant qui écrit : « *Beaucoup trop de domaines seulement survolés à un rythme trop intense.* » L'impression d'avancer à marche forcée ne satisfait personne, ni les enseignants, ni les élèves. La multiplicité de préconisations floues, tant en termes de démarches que de contenus, est également jugée très négativement. Les professeurs ayant enseigné le programme ne perçoivent pas de fil directeur, d'autant qu'on a juxtaposé un grand nombre de (nouvelles) compétences à faire acquérir à des élèves mal préparés au regard de l'horaire et du programme de première S. Il semble donc urgent de prendre conscience des difficultés de mise en œuvre de ce programme et de considérer que pour améliorer la formation scientifique, si l'on considère immuable l'actuel cadre horaire du cycle terminal, il convient au moins de diminuer significativement le nombre de sujets abordés, pour gagner en qualité ce que l'on perdra en quantité.

* www.udppc.asso.fr/bupdoc/consultation/sommaires-an.php

« Ma thèse en 180 secondes », un concours qui fait parler les doctorants !

Le CNRS et la Conférence des présidents d'universités (CPU) organisent

Retrouvez le colloque « Chimie et expertise » en vidéo

Le colloque « Chimie et expertise, sécurité des biens et des personnes », qui a eu lieu le 12 février dernier à la Maison de la Chimie, a connu un franc succès. Ouvert à un large public, il a réuni des responsables et des experts des organismes et instituts nationaux en charge des enquêtes criminalistiques de toutes natures pour nous informer et débattre sur la place des sciences de la chimie dans ces enquêtes en illustrant les nouvelles techniques d'investigation en cours de développement.

Vous pouvez retrouver l'intégralité des conférences en vidéo sur le site de la Fondation de la Maison de la Chimie*.

Comme pour les précédents, ce colloque fera l'objet d'un livre, le onzième de la collection « Chimie et... ». Sa publication est prévue pour janvier 2015.

À suivre le **12 novembre** prochain : « **Chimie et cerveau** ».

* http://actions.maisondelachimie.com/index-p-colloque_videos-i-0.html

pour la première fois dans toute la France le concours « Ma thèse en 180 secondes ». Faire comprendre des années de recherche en trois minutes et au plus grand nombre, tel est le défi que lancent les deux organismes aux jeunes doctorants.

Ce coup de projecteur sur les jeunes chercheurs les invitera à développer leurs compétences en communication, mais permettra aussi de montrer le dynamisme de la recherche française. Pour cette première édition, vingt-trois universités et communautés d'universités se sont portées volontaires, avec l'appui des délégations régionales du CNRS. Quinze régions françaises seront ainsi représentées.

Les épreuves se dérouleront en deux étapes : des épreuves locales et régionales, organisées jusqu'en mai, puis la finale nationale à Lyon le 10 juin. Les gagnants partiront ensuite pour Montréal, où une grande finale internationale les attend en septembre 2014 ; ils concourront alors aux côtés des représentants du Québec, de la Belgique et du Maroc.

• Informations pratiques : www2.cnrs.fr/manifestations/235.htm
Source : CNRS, 04/03/14.

Environnement et sécurité

Anses : feuille de route 2014

L'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (Anses) a présenté mi-février ses priorités de travail pour 2014 : **les enfants** – en particulier les substances chimiques présentes dans les jouets et les articles de puériculture en matière plastique (0-3 ans), la composition des aliments des tout-petits ou les contaminants auxquels ils sont susceptibles d'être exposés – et **les expositions aux pesticides des travailleurs agricoles et riverains**

(efficacité des vêtements et équipements de protection, pesticides et maladies neurodégénératives), seconde priorité pour laquelle l'agence publiera plusieurs avis et rapports.

Au-delà de ces deux priorités, l'Agence restera mobilisée sur l'ensemble des grands enjeux sanitaires et publiera de nouveaux résultats d'expertise sur les risques liés aux nanomatériaux, aux perturbateurs endocriniens, sur l'antibiorésistance, la santé des abeilles, la qualité de l'air, la nutrition, l'activité physique et la santé, etc.

• Source : Anses, 13/02/14.

Recyclage et matériaux verts pour la nouvelle France industrielle

Cinq mois après le lancement des 34 plans de la nouvelle France industrielle, Arnaud Montebourg, ministre du Redressement productif, a reçu Antoine Frerot, PDG de Veolia et chef de file du plan « Recyclage et matériaux verts ». Ce plan a pour objectif de faire émerger de nouvelles filières de recyclage sur le territoire français. Le travail mené, qui associe grands groupes, PME et fédérations du secteur, a identifié cinq sujets essentiels : la réduction des mises en décharge par l'investissement dans le tri, le recyclage du plastique, le recyclage des cartes électroniques, la déconstruction des avions et le recyclage des déchets du BTP.

Pour chacun de ces cinq thèmes, des leviers réglementaires pourraient être mobilisés et des investissements industriels majeurs pourraient être décidés pour augmenter la quantité de matériaux recyclés sur le sol français. La feuille de route devrait être finalisée au mois d'avril.

• Source : Ministère du Redressement productif, 03/03/14.

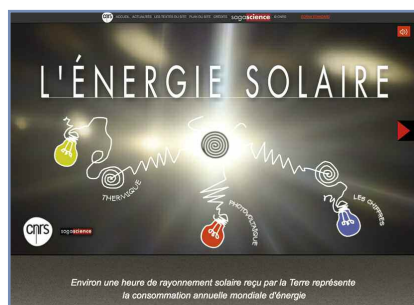
Science et société

Lejournal.cnrs.fr : un nouveau site d'information scientifique grand public

Le CNRS vient de lancer un nouveau site gratuit destiné au grand public. Ce média vise à décrypter des résultats scientifiques de plus en plus complexes et à montrer les coulisses de la recherche, les sciences émergentes, pour éclairer les grands débats de société. Le site, dans lequel les images tiennent une place prépondérante, est construit autour de six rubriques : Vivant, Matière, Sociétés, Univers, Terre, Numérique. Il comprend des articles, des dossiers, des billets écrits par les chercheurs eux-mêmes, mais aussi des infographies, des enregistrements audios, des vidéos et des diaporamas pour une visite attractive et dynamique. Tous ces contenus peuvent être commentés et partagés via les réseaux sociaux afin de toucher le plus grand nombre. De la reconstitution de la grotte Chauvet aux dernières découvertes sur les trous noirs, en passant par des

éclairages sur la guerre de 14-18... venez vite découvrir tous ces sujets et bien d'autres sur <http://lejournal.cnrs.fr>
• Source : CNRS, 03/03/14.

L'énergie solaire : un nouveau dossier CNRS/Sagascience



© CNRS/Sagascience.

Où en est l'exploitation de l'énergie solaire en France et dans le monde ? Quelles technologies permettront son développement ? Quels en sont les freins ? Quelles sont les dernières avancées scientifiques dans ce domaine ? Au moment où la transition énergétique est au cœur du débat national, la collection multimédia CNRS/Sagascience s'enrichit d'un nouveau dossier qui fait

suite à celui sur l'énergie nucléaire sorti en janvier 2013.

Réalisé avec le soutien de l'Institut des sciences de l'ingénierie et des systèmes (INSIS) et la participation de chercheurs du CNRS, ce dossier grand public offre des clés pour comprendre les enjeux liés à l'utilisation de cette énergie, qui aurait le potentiel de couvrir largement nos besoins énergétiques, à condition de pouvoir la convertir efficacement et à faible coût. Un dossier et des animations à découvrir en ligne pour tout savoir sur les filières thermique et photovoltaïque, ainsi que sur l'histoire, le développement et les derniers résultats scientifiques de chacune de ces filières.

• www.cnrs.fr/solaire

D'autres brèves vous attendent sur le site de la revue www.lactualitechimique.org Rubrique « Actualités web » et page liée à la rubrique « En bref » du sommaire de ce numéro.

STAGES 2014

- Initiation aux techniques de moulage - niveau 1
- Initiation aux techniques de moulage - niveau 2
- Perfectionnement aux techniques de moulage - niveaux 1 et 2
- Couleur : origine, physique et modélisation
- Outils de caractérisation de particules colloïdales en suspension
- Mesures d'impédances appliquées à l'électrochimie niveau 1
- Mesures d'impédances appliquées à l'électrochimie niveau 2
- Rhéologie pratique
- Chromatographie en phase gazeuse (colonnes capillaires)
- Microfluidique et microfabrication : de la puce aux applications

catalogue en ligne : www.fc.upmc.fr

LA CHIMIE À L'UPMC,
UN ENGAGEMENT POUR

LE DÉVELOPPEMENT DURABLE

Inscriptions : 01 44 27 82 82

Stages sur mesure : chantal.viger@upmc.fr

Services personnalisés d'accompagnement

à la reprise d'études et à la VAE : fc.reval@upmc.fr

Formation continue
Université Pierre & Marie Curie

formation.continue@upmc.fr
15 rue de l'École-de-Médecine
75006 Paris



Formation continue

UPMC

Livres



De l'inerte au vivant Une enquête scientifique et philosophique

P. Forterre, L. d'Hendecourt,
C. Malaterre, M.-C. Maurel
223 p., 20 €

Collection 360, Éditions La ville brûle,
2013

Le sujet est majeur, question centrale qui a traversé l'histoire des sciences, et plus que jamais d'actualité comme en témoigne par exemple un colloque de l'Académie des sciences tenu en septembre 2013. Il est traité ici sous forme d'une discussion entre un journaliste scientifique, Sylvestre Huet, et les quatre co-auteurs, parmi lesquels deux biologistes-biochimistes, un astrophysicien et un philosophe des sciences, tous chevronnés.

La présentation très austère, et même inesthétique, du livre rebutera malheureusement beaucoup de lecteurs potentiels. Pourtant ce livre est passionnant. Une fois le problème posé dans tous ses aspects, il résulte de ces échanges un panorama bien documenté des scénarii actuellement débattus sur l'évolution biochimique. Le chapitre sur la biologie de synthèse, sa finalité et ses retombées possibles démystifie bien le sujet. Les rapports entre le thème scientifique de l'origine de la vie et la société (globale) sont largement analysés dans le dernier chapitre : on y souligne une forme d'ambivalence entre engouement populaire, en fait compréhensible par l'immense portée culturelle potentielle de cette question, et désintérêt des institutions de financement, sauf à contribuer à justifier les technologies spatiales (recherche de la vie sur Mars...).

Face à l'inquiétante montée des intégrismes religieux, au retour du créationnisme militant, la science doit assumer son rôle évolutif vers la lucidité, en particulier sur ce sujet. C'est tout l'enjeu, gravissime, qui est bien posé par les auteurs. Personnellement, je regrette que ces derniers restent sur une posture strictement matérialiste, se défendant par exemple de tout « péché » finaliste. En absolutisant ainsi la méthode de travail du biophysicien, en elle-même justifiée, ils se

condamnent à provoquer l'attitude spiritualiste ambivalente, et à prolonger ainsi une scission idéologique qui est à bien y regarder la source de tous les conflits qui ont déchiré notre espèce depuis un siècle, et des conflits présents et à venir. Comment en serait-il autrement, alors que l'être humain est intrinsèquement finaliste, comme toute forme de vie en quête de sa survie satisfaisante ? Il a projeté son finalisme immanent en mythes originels, tardivement dogmatisés en croyances vaines en une intention transcendante, c'est ce qu'il faudrait expliquer. *Blessure narcissique* à l'esprit humain, comme le souligne Marie-Christine Maurel, qui rappelle à juste titre certains propos de Freud, mais aussi ouverture enthousiasmante pour notre esprit, cette fonction d'orientation vitale qui a toutes les compétences pour étudier les modalités légales du passage évolutif de l'inerte, ou plutôt de la pré-vie, à la vie, et ce avec les outils théoriques et expérimentaux de la chimie.

Hervé Toulhoat



Molecular fluorescence Principles and applications (2nd ed.)

B. Valeur, M.N. Berberan-Santos
569 p., 115 £
Wiley-VCH, 2012

La fluorescence est devenue un outil incontournable et puissant dans des domaines aussi variés que la biologie, la médecine et l'environnement. Sa fonction est aussi unique dans la course à la connaissance de la matière (paramètres physiques locaux...) ainsi que dans la détection et l'identification d'analytes divers. Les techniques qui lui sont associées ne cessent d'évoluer comme en témoignent les dernières avancées (super-résolution) qui permettent par exemple d'observer, caractériser et suivre en temps réel la dynamique et le devenir d'entités de plus en plus petites (nanoparticules, molécule unique...). Les atouts et les applications de la fluorescence sont parfaitement décrits dans le présent ouvrage qui fait suite à une première édition à succès parue il y a une dizaine d'années. Si cette nouvelle édition reprend les notions et les principes fondamentaux indispensables à la compréhension du phénomène, plusieurs paragraphes ont été enrichis et

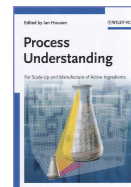
de nouvelles parties ont été judicieusement introduites et commentées sur les dernières avancées techniques ainsi que certaines applications en biologie et en médecine.

Précédé par une introduction et un historique soignés, l'ouvrage est divisé en trois grandes sections qui détaillent successivement les principes, les techniques et les applications de la fluorescence. Il est complété par une annexe faisant état des caractéristiques spectrales de standards fluorescents.

Les auteurs ne sont pas entrés dans tous les détails mathématiques inhérents à la compréhension du phénomène et aux techniques afférentes (les principales relations ou équations étant toutefois fournies et commentées) ; c'est une initiative louable qui rend la lecture plus aérée et abordable pour les non-spécialistes sans enlever le caractère rigoureux. Le physico-chimiste averti y trouvera son compte car chacun des chapitres ou paragraphe peut y être abordé indépendamment avec nombre de références pour des informations plus spécifiques.

Cet ouvrage de lecture des plus agréables est illustré par un très grand nombre d'exemples, de figures et d'images (plusieurs polychromes) bien choisis. Et pour le plus grand bonheur du lecteur, les auteurs ont introduit en tête de chapitre des citations venant à propos qui ajoutent au document un attrait supplémentaire. Pédagogique et de référence, il arrive à point nommé et ne saurait être trop recommandé à tous ceux qui souhaitent se familiariser en fluorescence moléculaire et en tirer le meilleur profit. Il est aussi vivement conseillé de se le procurer pour trouver facilement une réponse à ses interrogations et y découvrir des perspectives nouvelles.

Jean-Pierre Desvergne



Process understanding For scale-up and manufacture of active ingredients

I. Houson (ed.)
351 p., 85 £
Wiley-VCH, 2011

Cet ouvrage collectif (18 auteurs), organisé en douze chapitres d'une trentaine de pages chacun, a pour origine une initiative de l'US Food and Drug

Administration pour introduire le concept de « quality by design », en vue de remplacer l'empirisme qui guide encore souvent le développement par une approche beaucoup plus rigoureuse, basée sur des principes fondamentaux. De l'avis de l'éditeur, l'ouvrage se veut une introduction à un ensemble de sujets et de domaines nécessaires au développement et à la fabrication efficaces d'ingrédients chimiques actifs. Il regroupe des connaissances pour fabriquer des produits chimiques de qualité imposée dans des conditions économes en énergie, respectueuses de l'environnement et surtout de sécurité. Le problème de la qualité est envisagé dès la conception en vue d'augmenter la compétitivité dans les domaines de la chimie fine et de la chimie pharmaceutique. Il donne en effet quelques bases relatives au respect des règles de sécurité, à l'optimisation technico-économique, au passage de l'échelle du laboratoire à celle de l'usine, dans le contexte difficile de la diversité des intrants et des conditions opératoires.

Ce livre de culture scientifique générale montre aussi la nécessaire collaboration entre les spécialistes de la chimie, du génie chimique, du génie des procédés, de l'économie et du droit. La démonstration s'appuie sur quelques cas particuliers. Il est très ambitieux dans le nombre de disciplines et de procédés abordés, souvent de façon un peu trop succincte. Sa lecture sera utile aux étudiants et scientifiques qui abordent pour la première fois le problème du passage de la molécule au produit fini. Cependant, comme de nombreux domaines sont survolés, le lecteur devra trouver les approfondissements dans des ouvrages de base, pas toujours signalés dans la bibliographie.

Maurice Comtat



Science et technique des carbones De l'énergie aux matériaux

P. Delhaes

216 p., 49 €

Hermès Science, 2012

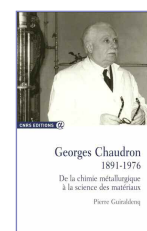
Avec l'œil du thermodynamicien, l'esprit de synthèse du chimiste, la tentation de l'ordre du physicien, l'auteur, directeur de recherche au CNRS et ancien président

du Groupe français d'étude des carbones, nous guide dans le monde fascinant des carbones. La démarche est originale : il nous retrace l'histoire couplée de l'Homme et de ses carbones. Il nous démontre que chaque étape du développement industriel est marquée par l'écllosion de nouvelles générations de carbones. L'homme préhistorique trouve d'abord dans les charbons une simple source de chaleur. Dès l'Antiquité, il les transforme par traitement thermique et obtient les matériaux réducteurs pour une métallurgie qui prendra tout son essor à la fin du XIX^e siècle. La fin du XX^e siècle est marquée par les céramiques noires, les fibres et composites, les carbones poreux. Dans un contexte d'interactivité entre matériaux et énergie, les différentes familles de carbones jouent ainsi un rôle stratégique dans des secteurs d'activité majeurs comme l'énergie, la métallurgie, l'environnement. En ce début du XXI^e siècle, les scientifiques sont désormais créateurs de nanocarbons. Forjés à l'échelle atomique, ils ont des propriétés extraordinaires, marqués du sceau de la physique quantique ; l'élaboration de carbones « intelligents » est à portée de main.

C'est bien parce qu'il a contribué à cette rupture épistémologique que Pierre Delhaes peut aujourd'hui nous raconter de façon si passionnante cette histoire scientifique des carbones. Toutes les variétés, ou presque, de carbones solides actuellement utilisés sont présentées : depuis les électrodes plurimétriques de graphite artificiel jusqu'aux graphènes nanométriques, en passant par les fibres micrométriques et les carbones nanoporeux.

Par son langage clair, des encadrés où des aspects plus pointus sont efficacement présentés, ce livre, dense et concis, s'adresse à l'étudiant en sciences des matériaux, mais plus généralement à tout honnête homme du XXI^e siècle. Il donne des bases indispensables aux chercheurs et ingénieurs du carbone en replaçant leurs chers matériaux dans un contexte industriel, scientifique, mais aussi économique et environnemental. Pierre Delhaes ébauche des pistes pour les recherches actuelles. Il annonce pour demain une nouvelle révolution énergétique et environnementale, où quelques tonnes de nanocarbons pourraient remplacer des gigatonnes de charbons. Il faut s'y préparer, car les ressources en carbones naturels sont comptées et le respect de l'environnement conditionne notre survie.

Jean-Noël Rouzaud



Georges Chaudron, 1891-1976 De la chimie métallurgique à la science des matériaux

P. Guiraldenq

277 p., 30 €

CNRS Éditions, 2012

Voilà un livre sur la vie et l'œuvre d'une des figures françaises les plus importantes de la métallurgie du XX^e siècle. Divisé en sept chapitres et préfacé par J. Friedel, l'auteur, d'une plume alerte et précise, nous délivre un ouvrage bien illustré et remarquablement documenté. Né en 1891, Georges Chaudron, très intéressé par la chimie après de bonnes études secondaires à Versailles, est séduit par l'enseignement à la Sorbonne de Henry Le Chatelier. Il commence une thèse sous sa direction sur l'oxydo-réduction des oxydes de fer en 1913. Hélas, la Grande guerre éclate et de 1914 à 1918, il est mobilisé en tant qu'officier artillerie. Il reprend ses travaux sur les diagrammes d'oxydo-réduction sous $\text{pH}_2\text{O}/\text{pH}_2$ et pCO_2/pCO .

Ces diagrammes vont éclairer de façon magistrale les réactions dans les hauts fourneaux et resteront célèbres sous le nom des « équilibres de Chaudron ».

Après 1921 commence pour lui le difficile parcours de la carrière universitaire, obscur travail expérimental au Collège de France puis à l'École des mines où il est nommé chef de travaux. Avec le soutien de Le Chatelier, il est nommé maître de conférences à Lille en 1928, puis professeur de chimie appliquée où il succède à Paul Pascal. Le chapitre 3 décrit son parcours lillois avec l'approfondissement des recherches en métallographie et structures des alliages et oxydes, et la création en 1932 de nouveaux laboratoires de recherche modernes. Il renouvelle l'enseignement à l'Institut de Chimie de Lille et noue de fortes relations avec l'industrie locale. C'est durant cette période qu'écloront quelques chercheurs tels que A. Michel, J. Benard, P. Lacombe... qui marqueront la chimie métallurgique en France.

En 1939, il est nommé à Paris et prend la direction du laboratoire du CNRS de Vitry alors que s'annonce une période difficile et tragique, celle

de 1940 à 1944. Les débuts du LCTC, ancêtre du CECM, sont difficiles, ses collaborateurs sont prisonniers en Allemagne, la pénurie des matières premières, alimentaires et de l'énergie oblige à des acrobaties astucieuses pour continuer des recherches et former des doctorants.

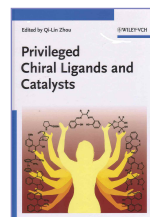
Nommé en 1948 à la chaire de chimie appliquée, il s'engage à fond dans le renouveau de la métallurgie nationale avec l'IRSID, le CEA et une première ouverture internationale avec le Royaume-Uni. L'auteur montre en détail les recherches développées de 1950 à 1976, notamment au laboratoire de Vitry – les métaux ultra-purs, les études de microstructures, la corrosion, la fragilisation par l'hydrogène, les réfractaires –, mais aussi l'esprit dans lequel sont menées ces recherches qui imprèneront toute une génération de métallurgistes.

Après un rappel de l'évolution du CECM, le chapitre 6 donne un panorama de l'activité de Georges Chaudron à la Société Chimique de France (SCF), à la Société de Métallurgie et à l'ENSCP, à l'Académie des sciences (dès 1954), au CEFACOR, comme fondateur, animateur ou président ; il marque son passage par des innovations et un souci de jeter des ponts entre la recherche et l'industrie. Le dernier chapitre rappelle ses collaborations internationales en Europe, mais aussi aux États-Unis et au Canada. Suivent les témoignages d'anciens élèves universitaires ou d'industriels qui dévoilent des aspects humains et donnent des visions complémentaires sur l'apport de Chaudron à l'université, aux écoles d'ingénieurs, à l'industrie. Une annexe très bien faite donne les parcours de quelques personnalités de « l'École Chaudron » et une liste des thèses passées sous sa direction.

L'auteur, Pierre Guiraldenq, a fait ici une œuvre remarquable de scientifique et d'historien. Les nombreuses références

qui suivent chaque chapitre, les encarts sur les noms des scientifiques contemporains cités et les photographies enrichissent le texte, qui enchante sans doute les fils, petits-fils et même arrière-petits-fils de Georges Chaudron. Je recommande vivement la lecture de cet ouvrage à tous ceux qui s'intéressent à l'évolution de la métallurgie et de la science des matériaux en France au XX^e siècle.

Jean-Claude Bernier



Privileged chiral ligands and catalysts

Zhou Q.-L. (ed.)

462 p., 115 £

Wiley-VCH, 2011

Cet ouvrage coordonné par Qi-Lin Zhou (Nankai University, Tianjin, Chine) traite de la catalyse asymétrique au travers d'une sélection de ligands et de catalyseurs chiraux reconnus pour leurs performances dans de nombreuses réactions de chimie organique.

Une multitude de ligands et catalyseurs chiraux ont été développés au cours des dernières décennies, mais une poignée d'entre eux seulement, issus de structures bien définies, peuvent être considérés comme véritablement efficaces en termes d'énantioselectivité sur une large gamme de réactions différentes. Ils ont été désignés par le terme « privileged chiral catalysts ».

Afin d'illustrer les caractéristiques essentielles de ces ligands et catalyseurs privilégiés, onze d'entre eux ont été sélectionnés pour constituer les

différents chapitres de ce livre. Grâce à la contribution de spécialistes du domaine, chaque chapitre est parfaitement documenté et comporte une présentation générale de la famille du ligand ou du catalyseur en mettant l'accent sur les aspects structurels et les relations structure-sélectivité en catalyse asymétrique. Les applications catalytiques qui concernent, selon les cas, la catalyse métallique et/ou l'organocatalyse sont ensuite largement développées.

Les trois premiers chapitres présentent des familles de ligands diphosphines de type BINAP, bisphosphacycles (DuPhos et BPE) et Josiphos et leurs réactions d'intérêt en catalyse par les métaux de transition. Les trois chapitres qui suivent permettent d'introduire des ligands azotés, avec les ligands spiro, les bisoxazolines (BOX) et phosphaoxazolines (PHOS), ainsi que leurs applications dans les réactions métallo-catalysées. Le chapitre 7 est consacré aux complexes métalliques chiraux de type salen. Les deux suivants traitent respectivement des familles des ligands BINOL et TADDOL et leurs différentes utilisations en catalyse, y compris les applications récentes en organocatalyse. Enfin, les deux derniers chapitres sont consacrés aux organocatalyseurs de type cinchonidine et proline.

La présentation de ce livre par structures de ligands est originale par rapport aux livres précédents traitant de la synthèse asymétrique et offre des éclairages intéressants pour la conception de nouveaux ligands ou catalyseurs chiraux appropriés. Il s'adresse aussi bien aux chercheurs expérimentés travaillant dans les domaines de la chimie organique, de la chimie organométallique ou de la catalyse, qu'aux étudiants dans leurs premières années de recherche.

Maryse Gouygou

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° 961 (février 2014)

- Nos élèves ont du talent, par V. Parbelle.
- Boltzmann, toujours, par J. Treiner.
- Synthèse peptidique, par D. Loeuillet.
- Fonctions de Fukui : un outil pour l'étude de la réactivité chimique, par A. Moncomble et V. Tognetti.
- Séparation et étude des pigments des épinards par spectrofluorimétrie, par L. Nodin, R. Meallet-Renault et J. Piard.
- Les défauts ponctuels dans les cristaux, par P. Fleury.



N° 962 (mars 2014)

- Résultats de l'enquête sur le programme de terminale S, par le Bureau national de l'UdPPC.
- Récupération de l'énergie cinétique d'une automobile par la compression d'un gaz, par F. Bastien.
- Année de la cristallographie : Histoire de la symétrie, par J. Sivardière.
- Olympiades nationales de la chimie : Élaboration de protocole en chimie organique, par C. Vilain *et coll.*

Sommaires complets, résumés des articles et modalités d'achat sur www.udppc.asso.fr

28-29 avril 2014

2^e Journées de catalyse de Paris Saclay

Gif-sur-Yvette

- www.charmmmat.fr

2-4 mai 2014

ICSA 2014

International conference
on spectroscopy and applications

Hammamet (Tunisie)

- www.icsa2014.org

11-15 mai 2014

HPLC 2014

High performance liquid phase
separations and related techniques

New Orleans (LA, États-Unis)

- <http://hplc2014.org>

12-14 mai 2014

idHea

Hydrogen energy and applications

Nantes

- www.cnrs-imn.fr/IDHEA

12-15 mai 2014

GFG 2014

25^e Journées du Groupe Français
des Glycosciences

Paris

- http://gfg.univ-lyon1.fr/congres_GFG

12-16 mai 2014

EuroSuperAlloys 2014

Giens

- www.eurosuperalloys2014.eu

14-15 mai 2014

The future of aromatics

Amsterdam (Pays-Bas)

- www.wplgroup.com/aci/conferences/eu-cam1.asp

15 mai 2014

Conférence du club d'Histoire de la chimie

Paris

Thème : Fritz Haber (voir p. 62).

- danielle.fauque@u-psud.fr

15 mai 2014

J'excel 2

2^e Journée de l'expertise chimique

Lyon

Thème : La chromatographie multidimen-
sionnelle, un nouvel outil performant au
service de l'analyse.

- <http://chimie-experts.org>

15-16 mai 2014

Journées de printemps du GFP2P (Groupe français de photochimie, photophysique et photosciences)

Marseille

- isabelle.couturier@univ-amu.fr

18-23 mai 2014

JECR 2014

17^e Journées d'études de la chimie
sous rayonnement

Fréjus

- <http://jecr2014.u-cergy.fr>

20-21 mai 2014

Nanostruc 2014

2nd International conference
on structural nanocomposites

Madrid (Espagne)

- www.nanostruc.info

21-23 mai 2014

XX^e Journées du Groupe Français de Spectroscopie Vibrationnelle

Paris

- www.gfsv.net

21-24 mai 2014

CEFood congress

7th Central European congress on food

Ohrid (Macédoine)

- www.keyevent.org

22 mai 2014

Forum Science Recherche & Société

Paris

- www.forum-srs.com

29-31 mai 2014

113th Annual German conference on physical chemistry

Hambourg (Allemagne)

- www.bunsen.de

1-5 juin 2014

FACS XV

15th Meeting of the French-American
Chemical Society

Avignon

- <http://facsXV.unistra.fr>

5-6 juin 2014

SFST4

4^e Symposium francophone
de synthèse totale

Montpellier

- <http://sfst4.sciencesconf.org>

11-15 juin 2014

ESEAC 2014

15th International conference
on electroanalysis

Malmö (Suède)

- <http://eseac2014.com>

12 juin 2014

3^e Controverses de la chimie

Paris

Thème : Expertise chimique et fraude sur
les vins.

- www.fcc-asso.fr

16-19 juin 2014

DDTWC 2014

Drug discovery and therapy world
congress

Boston (MA, États-Unis)

- www.ddtwc.com

16-19 juin 2014

Global biotechnology congress 2014

Boston (MA, États-Unis)

- www.globalbiotechcongress.com

17-19 juin 2014

18th ACS green chemistry conference

North Bethesda (MD, États-Unis)

- www.acs.org/gci

19-20 juin 2014

JSM4

4^e Journées scientifiques
du médicament

Grenoble

Thème : Biotechnologies pour la santé.

- <http://dpm.ujf-grenoble.fr/jsm>

Vous trouverez de nombreuses autres manifestations sur le site de la SCF : www.societechimiquedefrance.fr, rubrique **Manifestations**.

Deux nouveaux chargés de mission à la SCF



À la suite des recommandations issues du 4^e séminaire SCF, le président Olivier Homolle a nommé Camille Oger (maître de conférences à l'Université Montpellier 1) et Thomas Cauchy (maître de conférences à l'Université d'Angers), chargés de mission auprès du Bureau de la SCF. **Camille Oger**, également présidente de la section régionale Languedoc-Roussillon et représentante de la SCF au réseau européen des jeunes chimistes, se voit confier la mise en place d'un club de jeunes sociétaires national, fédérateur des clubs de jeunes sociétaires régionaux tout en maintenant les liens forts existant entre chaque club de jeunes et la section régionale à laquelle il est rattaché, et le renforcement de la participation de l'association dans le réseau européen EYCN (European Young Chemists Network) déployé sous la tutelle de l'EuCheMS.

Thomas Cauchy, également trésorier de la section régionale Bretagne-Pays de Loire, se voit confier l'étude de l'évolution des adhésions en fonction des activités et de l'âge des adhérents, étude qui devra en particulier aboutir à la proposition de recommandations d'actions pour fidéliser efficacement les adhérents sur de longues périodes et contribuera à la mise en œuvre de la feuille de route dont a la charge Michel Che, responsable de la politique d'adhésion à la SCF.

• Contacts : camille.oger@univ-montp1.fr ; thomas.cauchy@univ-angers.fr

Prix nationaux et binationaux de la SCF : appel à candidatures

Cette année, le Conseil d'administration décernera les deux Grands prix Joseph-Achille Le Bel et Pierre Süe, le Prix franco-allemand Georg Wittig-Victor Grignard avec la Gesellschaft Deutscher Chemiker et le Prix franco-espagnol Miguel Catalán-Paul Sabatier avec la Real Sociedad Española de Química, sur propositions d'un jury indépendant composé de sept membres qui auront examiné les **candidatures transmises par les entités opérationnelles de la SCF**. L'auto-nomination n'est pas acceptée et il est impératif que les lauréats des deux grands prix soient membres de la SCF au moment de la remise de ces prix.

Date limite de réception des dossiers : 16 mai 2014.

• www.societechimiquedefrance.fr/fr/joseph-achille-le-bel.html

Remise des prix nationaux et binationaux 2013 à Montpellier

À la suite de l'appel lancé pour l'organisation de la cérémonie de remise officielle des prix nationaux et binationaux de la SCF, le Bureau national a retenu la candidature de Montpellier. Cette manifestation, qui se tiendra le **4 juin** (9 h-17 h) sera l'occasion d'entendre les exposés d'Anny Jutand et Joël Moreau (Prix Joseph-Achille Le Bel), Pierre Braunstein (Prix Pierre Süe), Steven V. Ley (Prix franco-britannique), Roberta Sessoli (Prix franco-italien) et Wojciech J. Stec (Prix franco-polonais).

Cette cérémonie sera également l'occasion d'honorer la première promotion des « Membres distingués » de la SCF, forte de 45 lauréats auxquels seront remis les titres de Membre distingué junior ou senior.

5^e Congrès EuCheMS de chimie



Nous rappelons que le congrès biennal de l'EuCheMS aura lieu du **31 août au 4 septembre** à Istanbul*.

Les **membres junior** de la SCF – toutes catégories confondues jusqu'à l'âge de 35 ans – peuvent bénéficier d'une **bourse de voyage** pour participer à cet événement majeur de la chimie européenne. Les informations et le formulaire sont accessibles en ligne*. Ce dernier est à compléter et à communiquer **avant le 15 mai** au président de la section régionale de rattachement.

*www.societechimiquedefrance.fr/fr/a-propos-de-l-euchems.html

4^e Colloque Enseignement-Recherche

Le colloque « De la Recherche à l'Enseignement », co-organisé par la Société Chimique de France, l'Union des Professeurs de Physique et de Chimie et l'Union des Professeurs de Spéciales, sera le premier événement de la rentrée 2014. Les animateurs – Thomas Barilero, Matthieu Emond, Rémi Le Roux, qui succèdent à Jean-Pierre Foulon – vous invitent dès à présent à retenir la date du **samedi 6 septembre** (9 h 30-17 h 30) pour cette quatrième édition qui se tiendra à l'École Nationale Supérieure de Chimie Paris (Chimie-ParisTech).

Vous pourrez y entendre les exposés de Pierre Deprez (Romainville), Sylvain Deville (Cavaillon, Médaille de bronze 2012 du CNRS), Michael Holzinger (Grenoble, Prix jeune chercheur 2013 de la division Chimie analytique de la SCF), Ivan Huc (Bordeaux, Médaille d'argent 2012 du CNRS), Annie Jutand (Paris, Prix J.-A. Le Bel 2013 de la SCF), Danielle Laurencin (Montpellier, Médaille de bronze 2013 du CNRS).

• Contact (en attendant la page dédiée sur les sites Internet des trois associations) : colloqueER@societechimiquedefrance.fr

Le Bureau de la SCF

Du nouveau : un Club des jeunes à la SCF Île-de-France

Un nouveau Club de jeunes vient de voir le jour. À sa présidence : **Charles Bou Nader** (Master 2 de chimie moléculaire à l'UPMC), en stage actuellement au Collège de France dans le laboratoire de Marc Fontecave. **Johanna Davila** (Master en chimie des polymères à Merida (Vénézuëla), docteur en physico-chimie à l'Institut Charles Sadron de Strasbourg, post-doctorat chez BASF en 2012-2013, actuellement en recherche d'emploi) assure le poste de trésorier.

Leurs premières actions concerneront le **lancement d'un concours photo** et la participation au blog d'information scientifique indesciences.com, animé par des jeunes.

Tous les membres de moins de 35 ans font potentiellement partie de ce club. Alors n'hésitez pas à rejoindre Charles et Johanna, et à leur proposer d'autres actions.

• Contact : club_jeunes_idf@societechimiquedefrance.fr

Prix des divisions

Chimie physique**Prix d'instrumentation****Appel à candidatures**

Créé en 2007 par la division de Chimie physique (DCP) commune à la Société Chimique de France et à la Société Française de Physique, ce prix récompense la personne ou l'équipe ayant récemment réalisé une instrumentation innovante (au moins un des candidats de l'équipe doit être membre de la DCP). L'innovation peut porter sur un nouveau concept, sur une astuce technique, une nouvelle application... Ses retombées pour la communauté scientifique et économique de la physico-chimie seront un des critères d'évaluation. Le jury sera composé de professionnels de l'industrie et de la recherche.

Date limite de soumission : 1^{er} juin 2014.

• www.divcp.fr

Chimie du solide**Prix de la division****Appel à candidatures**

Sur proposition du Bureau de la division, le prix, d'un montant de 1 500 €, sera décerné à un chercheur confirmé pour son travail original et de très haute qualité dans le domaine de la chimie du solide (le montant du prix sera divisé par deux si deux candidats arrivent ex aequo). Le lauréat devra être membre de la SCF au moment de sa nomination.

Date imite de dépôt des dossiers : 30 mai 2014.

• www.societechimiquedefrance.fr/fr/breve/prix-de-la-division-chimie-dusolide-2014-appel-a-candidatures.html

Rappel des prochaines manifestations de ou avec la SCF

29-30 avril 2014

La chimie entre les deux guerres
« L'affirmation d'une progression dans le contexte d'une profonde recomposition industrielle »

Lyon

Colloque du club d'Histoire de la chimie organisé par Gérard Emptoz, Jacques Breysse et Danielle Fauque (session 6 du congrès de la Société Française d'Histoire des Sciences et des Techniques).

- Thème 1 : Les chimistes face au changement technique.

- Thème 2 : Entreprises, procédés et produits de la chimie (Lyon et le Sud-Est, autres régions).

• <http://sfhst2014lyon.sciencesconf.org>

5-6 mai 2014

JFIC 2014**7^e Journées franco-italiennes de chimie**

Turin (Italie)

• www.gjfic2014.unito.it

12-15 mai 2014

GFG 2014**25^e Journées du Groupe Français des Glycosciences**

Paris

Thèmes : Analyse structurale, synthèse organique et chimioenzymatique, étude du métabolisme et des fonctions des molécules glucidiques et des glycoconjugués, ainsi que leurs applications.

• http://gfg.univ-lyon1.fr/congres_GFG

12-15 mai 2014

GeCat 2014**Journées annuelles du Groupe d'étude en catalyse**

Cluny

• www.gecat.fr/spip.php?rubrique44

15 mai 2014

Conférence du club d'Histoire de la chimie

Paris

Thème : « Fritz Haber, his life and works, chemical weapons of World War I, and the morality of science », par Joseph Gal (University of Colorado, Denver, American Chemical Society).

• danielle.fauque@u-psud.fr

15-16 mai 2014

Journées de printemps du GFP2P**(Groupe français de photochimie, photophysique et photosciences)**

Marseille

• isabelle.couturier@univ-amu.fr

18-23 mai 2014

Gecom-Concoord 2014

Vers

• <http://gecom2014.lcc-toulouse.fr>

18-24 mai 2014

SECO 51**Semaine d'études de chimie organique**

Port-Leucate

• <http://seco.unistra.fr>

La SCF s'affiche !



Dans vos laboratoires, classes, bureaux..., affichez la SCF afin de mieux la faire connaître. L'affiche (voir en 4^e de couverture) est disponible sous quatre formats dans la rubrique « Mon compte ».

• www.societechimiquedefrance.fr/fr/breve/la-scf-s-affiche.html

26-28 mai 2014

ElecNano 6**Electrochemistry at the nanoscale**

Paris

• www.elecnano.fr

3-6 juin 2014

25^e Colloque du CBSO**(Club Biocatalyse en synthèse organique)**

Carry-le-Rouet

• http://cbso-2014.ism2.univ-cezanne.fr/CBSO_2014/accueil_CBSO_2014.html

5-6 juin 2014

SFST4**4^e Symposium francophone de synthèse totale**

Montpellier

Inscription gratuite obligatoire.

• <http://sfst4.sciencesconf.org>

15-17 mai 2014

Chimie & Terroir

Albi

« Chimie & Terroir » illustre chaque année la chimie à partir des ressources locales. Pour l'édition 2014, les produits régionaux du Tarn et plus largement de Midi-Pyrénées permettront



de présenter des **expériences de chimie et des animations pour tout public** en rapport avec le charbon, le pastel, le verre, les peaux et cuirs, la brique, le foie gras, le vin, le fromage, la truffe, le pastis du Larzac... et aussi l'industrie mécanique, aéronautique, spatiale, de la cosmétique et du médicament.

• www.maisondelachimie.asso.fr/chimiesociete

La séparation des terres rares par extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide : une technologie largement utilisée en hydrométallurgie

L'extraction liquide-liquide (ELL) (ou « distribution liquide-liquide » selon l'IUPAC) est une méthode de séparation qui repose sur le partage de solutés entre deux phases non ou peu miscibles. Largement utilisée pour les produits organiques, ce n'est qu'après la Seconde Guerre mondiale que les concepts développés dans le Manhattan Project aux États-Unis pour l'industrie nucléaire ont permis son application industrielle aux éléments métalliques. C'est aujourd'hui une technique employée à grande échelle en hydrométallurgie pour la concentration et la purification de nombreux métaux (Cu, U, Ni, Co, métaux précieux, terres rares, Ga...), le retraitement des combustibles nucléaires, le traitement d'effluents (Zn, Cr, V...), le recyclage de résidus ou produits en fin de vie (Co, Ni, terres rares...). Elle s'applique aussi bien à la récupération et à la concentration d'éléments à l'état dilué qu'à la purification pour obtenir des produits de très haute pureté (99,9999 %). Pour les terres rares (TR), c'est la seule technique industrielle de séparation qui permet de traiter les 120 000 t/an de la production mondiale.

Des minerais de terres rares variés

À l'état naturel, on trouve les TR (groupe des lanthanides du ^{57}La au ^{71}Lu , plus ^{89}Y et ^{21}Sc) dans de nombreux minéraux. Enrichis par les techniques de minéralurgie, ils constituent alors les minerais dont les principaux sont des phosphates (monazite, xénotime) et des fluorcarbonates (bastnaésite). On les trouve également dans certaines argiles ioniques en Chine. Leur répartition est très variable selon les minerais (voir tableau en annexe*).

On distingue deux voies principales d'attaque des minerais : soit par l'acide sulfurique à haute température (« empâtage ») suivi d'une dissolution dans l'eau des sulfates obtenus ; soit par la soude, et l'hydroxyde de TR obtenu est dissous par un acide HCl ou HNO₃. On obtient des solutions aqueuses de sels de TR mélangées sur lesquelles on réalise les séparations. Les premières étapes consistent à éliminer les impuretés (dont la radioactivité naturelle – thorium et uranium – toujours plus ou moins associée aux TR dans les minerais). Dans les argiles ioniques, les TR sont récupérées par simple échange d'ions par une solution de sulfate d'ammonium, puis une précipitation par du carbonate fournit directement un concentré de TR.

Adaptation des techniques de séparation au développement des applications

La structure électronique des lanthanides ($4f^{0-14} 5d^1 6s^2$) leur conférant des propriétés chimiques très voisines, leur séparation est difficile. Dans les solutions d'attaque des minerais, les TR se trouvent au degré d'oxydation III. On peut oxyder Ce au degré IV ou réduire Eu au degré II, leurs propriétés très différentes pouvant faciliter les séparations.

Au début de l'industrie des TR (début du XX^e siècle), les techniques de précipitation et de cristallisation fractionnée ont été mises en œuvre. On a ainsi traité la monazite pour produire un chlorure TRCl₃ transformé en mischmétal pour la métallurgie et les pierres à briquet et un Th-nitrate utilisé dans les manchons d'éclairage au gaz. Puis on a séparé le cérium du mélange de TR^{III} chlorure par précipitation oxydante (chlore + soude) de l'hydroxyde de Ce^{IV} et purifié La par cristallisation de sels doubles (La³⁺Na⁺ sulfate). À partir des années 60, le marché est demandeur de TR de plus en plus pures, pour les applications verre et céramiques (Ce, Pr, Nd), et surtout pour les luminophores de la télévision couleur (Y, Eu). De hauts niveaux de pureté étant requis (99,99 %), on développe les séparations par les résines échangeuses d'ions. Eu³⁺ réduit par Zn peut aisément être séparé par précipitation sélective du sulfate Eu^{II}SO₄.

Mais lorsqu'il a fallu produire de grandes quantités de façon continue et économique, l'échange d'ions sur résines a rapidement montré ses limitations (solutions diluées, sélectivité obtenue par utilisation de complexants en phase aqueuse à recycler...). L'extraction liquide-liquide s'est alors imposée dans la période 1965-70, et c'est aujourd'hui la seule méthode industrielle permettant d'obtenir toutes les TR avec une haute

pureté (99,999 %) pour les applications en magnétisme, électronique, catalyse.

L'extraction liquide-liquide

On caractérise le partage d'un cation M entre une phase aqueuse et une phase organique (ou solvant) non miscibles par son *coefficient de partage*, rapport de ses concentrations dans chacune des phases $P_M = [M]_{org}/[M]_{aq}$. On aura intérêt à avoir un P important pour extraire le cation en phase organique et un P faible pour le désextraire en phase aqueuse. La mise en œuvre de réactions chimiques en solution permet de modifier P en fonction de la nature des solvants.

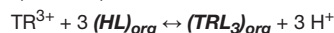
Lorsque deux cations M₁ et M₂ sont en présence, on définit un *facteur de séparation*, $F_{2/1} = P_{M2}/P_{M1}$, qui exprime la *sélectivité* du solvant pour les deux cations. Plus F est grand, plus la séparation sera aisée. Pour les TR, c'est un paramètre essentiel, qui dépend principalement de la nature du solvant.

Le solvant, cœur du procédé d'extraction

On appelle *solvant* la phase organique constituée principalement d'un *agent d'extraction* (produit actif du système) et d'un *diluant* (en général un hydrocarbure du type kérosène, aliphatique ou aromatique) facilitant la mise en œuvre hydrodynamique. Le solvant a ainsi le plus souvent une densité inférieure à 1 et l'extractant présente une très faible solubilité dans l'eau. Différents agents d'extraction sont utilisés pour la séparation des TR : acides échangeurs cationiques, basiques échangeurs d'anions ou de paires d'ions, neutres ou solvatants (voir tableau I).

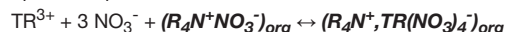
Les réactions d'extraction : une chimie de complexes

• *Cas des cationiques* (forts, faibles) : ils extraient à partir de solutions de chlorures, nitrates, sulfates :



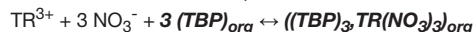
L'acidité de la phase aqueuse règle les coefficients de partage : $P_{TR} = k_{TR} \cdot [\text{HL}]^3 / [\text{H}^+]^3$. La constante d'extraction k_{TR} est d'autant plus grande que l'acidité de l'extractant est forte. On a ainsi : alkylphosphorique > alkylphosphonique > alkylphosphinique. Ils extraient en milieu acide et les cations TR³⁺ sont désextractibles par des solutions acides. En revanche, les acides carboxyliques, plus faibles, extraient les TR³⁺ en milieu pratiquement neutre (pH 3-5).

• *Cas des anioniques* : les amines primaires extraient les sulfates de TR³⁺ ; les sels d'ammonium quaternaire les thiocyanates et les nitrates de TR³⁺, par exemple :



La concentration en anion est le paramètre d'action sur les coefficients de partage : $P_{TR} = k_{TR} \cdot [\text{NO}_3^-]^3 \cdot [\text{R}_4\text{N}^+\text{NO}_3^-]$. La dés-extraction est effectuée par l'eau.

• *Cas des neutres* : le TBP extrait les TR³⁺ en milieu nitrate (pas d'extraction en milieu chlorure ou sulfate) :



La concentration en nitrate détermine les coefficients de partage : $P_{TR} = k_{TR} \cdot [\text{NO}_3^-]^3 \cdot [\text{TBP}]^3$. On peut les augmenter par ajout d'agents « relargants » non extraits (nitrate de sodium ou ammonium). La force d'extraction augmente avec la basicité du groupement P=O (TBP < DBBP).

En fait, les formulations ci-dessus sont simplifiées ; la chimie de l'extraction fait intervenir en phase organique des espèces complexes, plus ou moins associées (dimères) et solvatées par des molécules de solvant et/ou d'eau. Selon les conditions, on peut constater la formation d'agrégats, gels ou précipités, ou de démixtions (formation d'une 3^e phase) qui peuvent induire des limitations dans la mise en œuvre. Le diluant peut avoir une influence importante sur ces réactions.

La sélectivité, une caractéristique essentielle des agents d'extraction

On la visualise sur une échelle qui donne les coefficients de partage des différentes TR dans le cas où $P_{\text{yttrium}} = 1$ (voir figure 7) et on détermine le facteur de séparation $F_{2/1} = P_{\text{TR2}}/P_{\text{TR1}}$.

Tableau I - Principaux agents d'extraction des terres rares.			
Type d'extractant	Formules		Ex. de produits commerciaux
Acides échangeurs de cations			
organophosphorés	$(RO)_2P=O(OH)$	phosphoriques	R=2-éthylhexyl HDEHP, DEHPA, P204
	$(R)(RO)P=O(OH)$	phosphoniques	R=R'=2-éthylhexyl HEHEHP, PC88A, P507
	$(R)(R')P=O(OH)$	phosphiniques	R=R'=2-éthylhexyl Cyanex 272, P229
carboxyliques	R-C=O(OH)	naphténiques	R=naphène Naphthenic NOR180
		versatiques	R=C ₉ -C ₁₁ Versatic 10, V911
Basiques échangeurs d'anions ou paires d'ions			
amines et sels d'amines à longues chaînes	R-NH ₂	primaires	R=C ₂₀ Primene JMT
	$(R_1)(R_2)(R_3)N(CH_3)^+A^-$ A = Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , SCN ⁻	ammonium quaternaire	R ₁ , R ₂ , R ₃ =C ₈ -C ₁₁ Aliquat 336, Adogen 464
Neutres solvants extractants de molécules			
esters organophosphorés	$(RO)_3P=O$	phosphates	R=nbutyl TBP : Tri-nButylPhosphate
	$R(RO)_2P=O$	phosphonates	R=nbutyl DBBP : Di-ButylButylPhosphonate

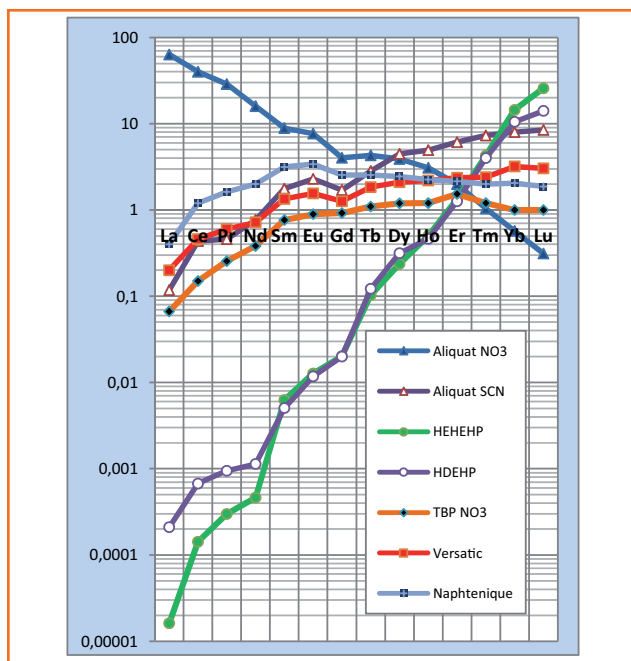


Figure 1 - Sélectivité des agents d'extraction ($P_{Yttrium} = 1$).

Les extractants cationiques alkylphosphorés ont la plus grande sélectivité ; l'échelle s'étend sur plus de 10^5 unités avec un F moyen égal à 3 pour le HEHEHP. Y se place entre Ho et Er, conformément à son rayon ionique. Les acides carboxyliques très peu sélectifs placent Y au niveau

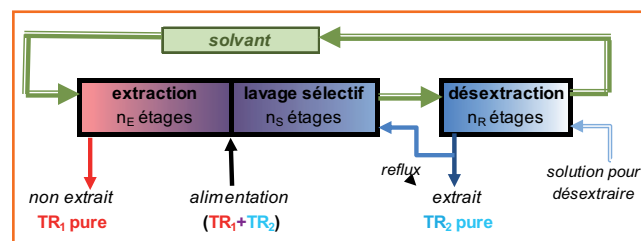


Figure 2 - Schéma de principe d'une batterie de séparation.

des TR légères. Le TBP est relativement sélectif pour les TR cériques, mais pratiquement aucune sélectivité n'est observée des TR moyennes aux yttriques lourdes. La sélectivité du TBP augmente avec la concentration des TR en phase aqueuse. L'aliquat-SCN est moyennement sélectif et Y se situe au niveau des TR légères ; l'aliquat-NO₃ présente une sélectivité également moyenne mais inversée (les TR légères sont les plus extraites) et Y est situé au niveau des TR lourdes.

Mise en œuvre dans des batteries de mélangeurs-décanteurs

Il s'agit de séparer deux TR, ou groupes de TR, avec des objectifs de pureté. Compte tenu des sélectivités relativement faibles ($1 < F < 5$), on doit opérer un grand nombre d'équilibres successifs de mélange des deux phases, suivis de séparation (ou décantation) de l'émulsion formée (l'ensemble mélange/décantation constitue un étage). La mise en œuvre la plus adaptée consiste à opérer en continu à contre-courant des deux phases dans des batteries de mélangeurs-décanteurs (MD). Le nombre d'étages nécessaires à la séparation est déterminé par des calculs du type McCabe et Thiele, analogues à ceux utilisés pour la distillation. Leur dimensionnement résulte d'études de cinétique d'extraction (en général peu limitante pour les TR) et de décantation des émulsions. Ces batteries comprennent des sections extraction, lavage sélectif, de part et d'autre de leur alimentation, et dés extraction (figure 2).

Selon les objectifs de la séparation, les batteries comportent plusieurs dizaines d'étages (de 30 à parfois plus de 100). Une batterie effectue une seule coupure ; à partir d'un mélange de TR, il faut donc un enchaînement de batteries dont le nombre dépend des TR que l'on souhaite produire. Ces batteries utilisent ou non différents types de solvants. Par exemple, dans son usine de La Rochelle, référence mondiale pour les séparations, Solvay dispose de 18 batteries et plus de 1 100 MD pour purifier toutes les TR (voir figure en annexe).

L'économie des procédés repose sur l'optimisation entre les coûts opératoires (réactifs chimiques et énergie nécessaires pour extraire et dés extraire, pertes en solvant, traitement des effluents) et l'investissement (taille de batterie, matériaux, annexes). La nature du solvant est déterminante : sélectivité pour le nombre d'étages, fonction chimique (cationique, solvant, anionique) pour les réactifs à mettre en œuvre. De nombreux procédés industriels ont été développés avec des enchaînements de batteries et des solvants différents. On distingue deux grands types : ceux opérant en milieu chlorure (plus chers en coûts opératoires), et ceux opérant en milieu nitrate (plus chers en investissement).

* Tableau et figure en annexe téléchargeable librement sur lactualite-chimique.org, page liée à cet article.

Pour en savoir plus

- Sur l'extraction liquide-liquide en général :
 - Marcus Y., Kertes A.S., *Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes*, Wiley, 1969.
 - Cote G., *Extraction liquide-liquide (physico-chimie), Traité Génie des Procédés*, Techniques de l'Ingénieur, 1998, J 2 760-763.
 - Leybros J., *Extraction liquide-liquide (technologie), Traité Génie des Procédés*, Techniques de l'Ingénieur, 2004, J 2 764-766.
 - *Solvent extraction - Principles and practice*, 2^e ed., J. Rydberg, M. Cox, C. Musikas, G.R. Choppin (eds), Marcel Dekker, 2004.
- Sur l'extraction des terres rares :
 - Xie F., Zhang T.A., Dreisinger D., Doyle F., A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions, *Minerals Engineering*, 2014, 56, p. 10-28.



Cette fiche a été préparée par **Alain Lévêque**, ancien directeur des recherches Terres Rares chez Rhodia (alain.leveque75@sfr.fr).

Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par un comité éditorial mené par Jean-Pierre Foulon et Michel Quarton (contact : bleneau@lactualitechimique.org). Elles sont téléchargeables librement sur le site de la revue.

Abonnement 2014 (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"/> 100 €	<input type="checkbox"/> 105 €	<input type="checkbox"/> 55 €	(pour les lycées et les institutions) <input type="checkbox"/> 400 € <input type="checkbox"/> 400 €
Lycées	<input type="checkbox"/> 110 €	<input type="checkbox"/> 130 €	<input type="checkbox"/> 70 €	
Institutions	<input type="checkbox"/> 200 €	<input type="checkbox"/> 210 €	<input type="checkbox"/> 155 €	

* 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

Numéros spéciaux également disponibles en version électronique sur le site à un tarif préférentiel

- Modéliser et simuler la chimie (fév.-mars 2014) : 32 €
- La chimie mène l'enquête, saison 2 (oct.-nov. 2013) : 32 €
- Biotechnologies et chimie : nouveaux développements (juin-juil.-août 2013) : 32 €
- CO₂, où en sommes-nous ? (fév.-mars 2013) : 32 €
- Toxicologie environnementale et humaine (oct.-nov. 2012) : 32 €
- Danses avec les spins. La résonance magnétique nucléaire en chimie (juin-juil.-août 2012) : 32 €
- Fibres et textiles chimiques : matériaux du XXI^e siècle (fév.-mars 2012) : 32 €
- Le rayonnement synchrotron, une lumière pour comprendre la chimie (oct.-nov. 2011) : 32 €
- Chimie et société : construire un dialogue (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) : 15 €
- Chimie et développement durable. L'engagement des écoles de la Fédération Gay-Lussac (fév.-mars 2010) : 15 €
- Electrochimie & Art, Environnement, Santé, Nanosciences... (fév.-mars 2009) : 15 €
- Les cosmétiques. La science au service de la beauté (oct.-nov. 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^e siècle (oct.-nov. 2006) : 15 €
- Les matériaux carbonés (mars-avril 2006) : 15 €

Liste complète des numéros thématiques sur www.lactualitechimique.org/tarifs.php#numero

Achat à l'unité hors numéros spéciaux

11 € pour les numéros avant 2012 ; 20 € à partir de 2012
(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

- Chimie et transports (janvier 2014) : 24 €
- Chimie et enjeux énergétiques (sept. 2013) : 24 €
- La chimie et la nature (oct. 2012) : 24 €
- La chimie et l'habitat (oct. 2011) : 24 €
- 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

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 - www.lactualitechimique.org



Société Chimique de France
Le réseau des chimistes

Rejoignez
- nous !

Une association créée il y a plus de 150 ans par des chimistes pour les chimistes

La SCF offre

- une revue mensuelle
- de l'information (site Internet, newsletter, réseaux sociaux)
- un réseau européen de publications

La SCF propose

- une aide à la recherche d'emploi
- des manifestations régionales, nationales, internationales
- des bourses de voyage pour des congrès en France et en Europe
- des distinctions pour ses membres actifs
- des grands prix nationaux et binationaux
- des prix de thèses, de jeunes chercheurs, de divisions, de sections régionales...

La SCF vous représente

- EN FRANCE, auprès de différentes institutions : Fédération Gay-Lussac (FGL), Ingénieurs et Scientifiques de France (IESF)...
- EN EUROPE, au sein de l'Association des Sciences Chimiques et Moléculaires (EuChemS) et de sa division des jeunes, l'European Young Chemist Network (EYCN)
- À L'INTERNATIONAL, au sein de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC)

La SCF vous accueille

dans ses 15 sections régionales
12 clubs de jeunes

10 divisions scientifiques
17 groupes thématiques



www.societechimiquedefrance.fr

