

l'actualité chimique

Le journal de la Société Chimique de France
Février 2016 - N° 404

Quand les polymères deviennent binaires

Et aussi :
Des outils pour explorer la matière
Plein feu sur... les réactions de Maillard
Le Chaudron de la Chimie



Société Chimique de France



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

Tout manuscrit adressé à la Rédaction est soumis à un ou deux experts du Comité de lecture. L'acceptation finale pour publication est conditionnée à un éventuel travail de révision ou de réécriture de l'article par ses auteurs, sur la base des remarques ou suggestions émises par les experts.

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

I – Recommandations pratiques pour rédiger votre manuscrit

Les recommandations qui suivent sont nécessaires au bon déroulement de la composition ; nous vous demandons donc de les respecter.

- Le titre de votre article devra être clair et « accrocheur ». Prévoir éventuellement un sous-titre pour éviter un titre trop long.
- Les articles doivent être rédigés en français (exceptionnellement en anglais, après accord de la Rédaction) et être relativement brefs (10-15 pages en times 12 et en double interligne, soit 4 à 6 pages de la revue imprimée)*. Le texte devra éviter toute rédaction ésotérique ; il est indispensable par exemple d'expliquer les sigles ou abréviations. Si nécessaire, prévoir un glossaire ou des encadrés explicatifs pour les termes ou expressions techniques. Certains compléments pourront être publiés sous forme d'annexes sur le site Internet de la revue.
- Pour faciliter la lecture de votre article, prévoir des paragraphes, introduits par des titres (voire des sous-titres).

* Pour un article de longueur « standard » (4 à 6 pages), on peut compter environ 5 600 caractères (espaces compris) par page imprimée de la revue (incluant titres, résumés, légendes des figures, références...), auxquels il faut soustraire le nombre de caractères évalué pour chaque figure. Pour un court article (2-3 pages), compter environ 5 200 caractères par page imprimée.

Un manuscrit doit obligatoirement contenir :

- Les noms, prénoms, fonctions (professeur, directeur de recherche...) et coordonnées (adresse postale et courriel) – préciser l'auteur correspondant – et une photographie type identité (fichier jpeg de bonne définition) de chaque auteur.
- Le titre de l'article en anglais, un court résumé en français et en anglais (une dizaine de lignes), 5-6 mots-clés en français et en anglais. Le résumé, destiné également à notre base de données sur Internet, doit faciliter

la recherche ; il doit donc être bref et refléter l'esprit de l'article, en dégagant ses points essentiels.

- Des illustrations, de préférence en couleur, destinées à « accrocher » le lecteur et à favoriser la compréhension de l'article (photos, tableaux, figures...). Accompagnées d'une légende et des sources éventuelles, elles doivent être numérotées et appelées dans le texte, et leurs fichiers adressés indépendamment du texte en format jpg, power point, gif... en bonne définition pour l'impression (300 dpi). Éviter les termes anglais y figurant (les traduire si possible). Les illustrations devront être adaptées au mieux au format de la revue (une colonne : 8,4 cm ; deux colonnes : 17,4 cm).
- Des encadrés sont les bienvenus pour expliciter ou mettre en relief un principe ou un fait particulier.



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

• Notes et références :

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

Les références doivent **être numérotées par ordre d'apparition dans le manuscrit** [numéros entre crochets] et regroupées à la fin du manuscrit en **respectant le standard** suivant :

- [1] Dupont M., Durant J.-M. (nom, initiale du prénom), *La chimie est belle* (titre de l'article), *L'Act. Chim.* (abréviation usuelle de la revue en italique), **2011** (année en gras), *3(5)* (volume en ital), p. 5 (1^{ère} page de l'article).
- [2] Martin J., *La chimie et la vie* (titre de l'ouvrage en ital), R. Dupont, J. Durant (éditeurs), Springer (édition), **2011**, p. 56-71 (éventuellement les pages s'il s'agit d'une partie de l'ouvrage).
- [3] Costa M., *Titre de la thèse* (en ital), thèse de doctorat, ENS Lyon, **1996**.
- [4] www.lactualitechimique.org (éventuellement date de consultation).
- [5] Dupont, *Titre* (en ital), Brevet US 0148785 (numéro officiel du brevet), **1999**.

Les notes doivent également être appelées entre parenthèses et en exposant par ordre d'apparition dans le manuscrit (ex. : voir⁽¹⁾) et regroupées en fin de manuscrit.



Attention, ne pas faire de liens, les notes et références risquant de disparaître lors du travail éditorial.

II – Envoi du manuscrit

Le manuscrit, obligatoirement **sous format word**, doit être adressé à la Rédaction par voie électronique. Un accusé de réception vous sera envoyé avec attribution d'un numéro de dossier à rappeler dans les correspondances ultérieures.

III – Publication

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

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

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

Conseiller de la Rédaction : Jean-Pierre Foulon

Secrétariat : Martine Maman

Webmestre : Pierre Miquel

Comité des rubriques :

Recherche et développement : Rose Agnès Jacquesy,

Industrie : Jacques Bousquet, Enseignement et

formation : Katia Fajerweg, TP : Xavier Bataille,

Histoire de la chimie : Danielle Fauque, 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 :

J. Belloni, E. Bordes-Richard, C. Cartier dit Moulin,

G. Chatel, P. Colombar, C. de Novion, J. Fournier,

N. Jaffrezic, R. Lescouezec, J. Livage, P. Massiani,

M.-T. Ménager, C. Monneret, N. Moreau,

J.-M. Paris, P. Pichat, A. Picot, J. Rangapanaiken,

H. Toulhoat, L. Valade, 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

Directrice de la publication : Gilberte Chambaud,

présidente de la Société Chimique de France

Imprimerie : Friedling Graphique, 68170 Rixheim

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. 7

© SCF 2016 - Tous droits réservés

Dépôt légal : février 2016

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 procé-

dé 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 2016 - L'ACTUALITÉ CHIMIQUE

(11 numéros par an)

Abonnement papier + électronique

Particuliers : France 105 € - Étranger 110 €

Institutions : France 205 € - Étranger 220 €

Lycées : France 120 € - Étranger 140 €

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

Le bien et le mal, éternelle question..., par **R.A. Jacquesy**

2

Clin d'œil étymologique

3

À propos de la bakélite, par **P. Avenas**

3

Chroniques

4

Les espoirs de la chimie végétale, par **J.-C. Bernier**

4

À propos de

6

La famille des éléments chimiques s'agrandit : révisons nos tableaux !,

par **S. Bléneau-Serdel**

6

Vous pouvez le dire en français... : la 5^e liste des termes généraux de la chimie,

par **C. Andrieux**

8

Chimie des aliments et du goût

12

Combien de produits de Maillard dans un steak ?, par **H. This**

12

Recherche et développement

16

Les polymères codés : une nouvelle propriété de la matière synthétique,

par **J.-F. Lutz**

16

Les mouvements des molécules : des outils en développement pour explorer

la matière, par **A.G. Császár, G. Chambaud, R. Linguerr** et **M. Hochlaf**

22

Les aléas physico-chimiques de l'activité de séquestration du CO₂ :

état de l'art et retours d'expériences du site pilote de Krechba (In Salah),

par **H. Hamida, A. Belkhatir** et **N. Tchouar**

28

Enseignement et formation

34

Les flèches ont-elles du sens ? Quelques réflexions sur l'écriture des

mécanismes réactionnels en chimie organique, par **J.-P. Foulon** et **X. Bataille**

34

Histoire de la chimie

38

Edouard Filhol (1814-1883), un scientifique régional, par **C. Paquot-Marchal**

38

Chimie et société

44

Le Chaudron de la Chimie, un kaléidoscope entre sciences et arts :

un duo de lycéens au concours « Parlons Chimie », par **S. Sobooti Iran**

et **M. Uruthirasigamani**

44

En bref

49

Livres et médias

56

Agenda

60

Actualités de la SCF

62

Un point sur

63

L'osmose inverse, par **J. Nahmias**

63



Couverture : D'après une idée de J.-F. Lutz. Fond © Neyro-fotolia.com. Chaine © J.-F. Lutz. Conception graphique : Mag Design - www.magdesign.info



Le bien et le mal, éternelle question...

Le bien et le mal, le vrai et le faux, le yin et le yang, et plus récemment la Force et son côté obscur alimentent depuis des millénaires les mythes et les contes de l'humanité. La « transgression » en est un élément qui a retrouvé une nouvelle jeunesse malgré Descartes et les Lumières. En quoi la chimie est-elle concernée ?

Le consensus simplificateur qui fait de la chimie le Satan, le diable moderne, nous y avons été et y sommes régulièrement confrontés, malgré les multiples études qui en démontrent l'inanité, au moins comme cause première de la « dégradation » de notre environnement et ses répercussions sur notre santé, et notre droit absolu à vivre de plus en plus vieux. Nos fautes ? La pollution, les nanos, les perturbateurs endocriniens, voire les OGM ou le climat... et maintenant l'épigénétique qui impacte le futur fœtus dès la première division cellulaire.

Et pourtant, notre espérance de vie ne cesse d'augmenter, sans accroissement important de la morbidité (*The Lancet*, déc. 2014) : en France, elle est de 85 ans pour les femmes et de 78 ans pour les hommes, soit un gain de 4,6 ans entre 1990 et 2013. Au niveau mondial, cette espérance atteignait respectivement 74,3 et 68,8 ans en 2013. La diminution – minime – observée entre 2014 et 2015 relève de phénomènes conjoncturels.

Le Diable, c'est bien connu, est un séducteur, qui fait croire au bon peuple que les acquis de la science en termes de bien-être, de santé, d'alimentation ne sont en fait que des leurres et que nous paierons cher (un jour) notre aveuglement.

Notre société d'abondance et de loisirs – soixante-dix ans sans guerre sur notre sol – entraîne depuis le milieu du XX^e

siècle une dérive où chaque individu se définit lui-même comme la seule mesure du bien et du mal, et en conséquence se sent tenu de la proclamer et d'exiger l'adhésion des autres individus qui se pensent, évidemment, tout aussi légitimes que le premier à transmettre ses convictions. Dogmatisme, novlangue, terrorisme intellectuel, tout est là pour que chacun s'affirme comme dépositaire d'une connaissance « intuitive », et d'autant plus intangible, qu'il défendra bec et ongles. Pratiquer le doute et l'esprit critique, confronter certitudes et réalités, d'autant plus qu'elles relèvent d'une forme de mythe individuel confortable lorsque partagé par le plus grand nombre, exige une indéniabilité force d'âme. Comme le chantait Guy Béart : « *Le premier qui dit la vérité doit être exécuté.* »

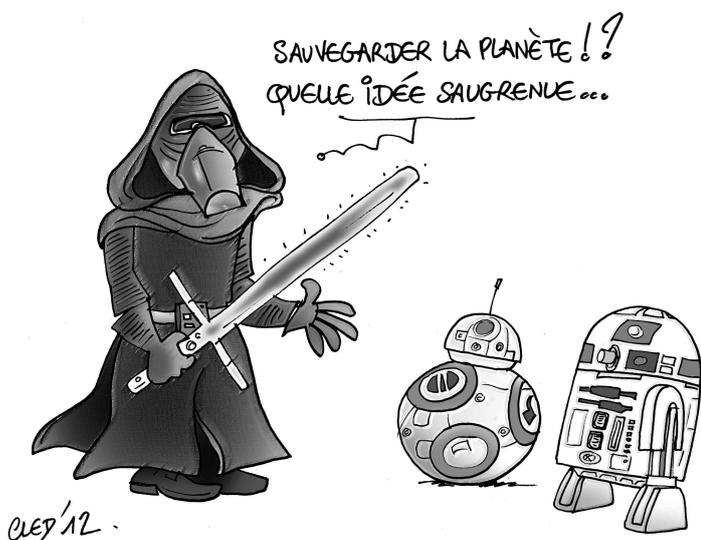
Nous n'en sommes pas (?) à la chasse aux sorcières, mais la question est-elle si incongrue ? Les groupuscules autoproclamés détenteurs de la Vérité qui – comptables de l'intérêt général, de la sauvegarde de la planète et de l'humanité – doivent l'imposer comme le rejet de toutes analyses critiques, légitimes dans leur principe et souvent bien documentées, la dramatisation de phénomènes, pourtant complexes, dont l'Homme et son industrie seraient les seuls responsables, se multiplient et sont porteurs de postures agressives, quasi religieuses, en tout cas exemptes d'humour et de distance. Ces nouveaux croisés, quelle que soit leur obéissance, doivent prêcher et entraîner les foules, même au prix de dérives faisant fi du libre arbitre et du droit des autres à penser par eux-mêmes.

Mais le monde n'est pas si triste et nous restons optimistes, espérant que l'année 2016 sera moins irrationnelle et plus œcuménique que la précédente. Je crois fermement que les travaux de la COP 21, et que le rôle positif de la chimie pour contrer les dérives climatiques – rôle souligné par nombre de ses participants –, se traduiront par une véritable prise de conscience, générale cette fois, des responsabilités de chacun.

Espérons aussi que nos collègues industriels, qu'il s'agisse de la production d'articles et même plus simplement de publicité, seront plus actifs, comme le sont ceux de nos laboratoires, groupements divers, institutionnels ou non, que je remercie très vivement pour leur fidélité. Le réseau des jeunes chimistes de la Société Chimique de France (moins de 35 ans), très actifs en France comme à l'international, et dont nous accueillons toujours avec plaisir les contributions, est le signe de la vitalité de la chimie, merci tout particulièrement à eux.

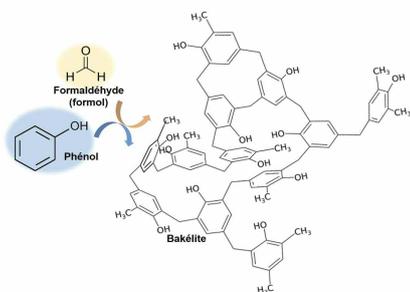
Et merci à tous ceux et celles qui ont à cœur de défendre la chimie, de faire vivre *L'Actualité Chimique*, la revue de la Société Chimique de France, et votre revue à tous, chers lecteurs.

Rose Agnès Jacquesy
Rédatrice en chef



À propos de la bakélite

À partir de phénol et de formol, le chimiste américain d'origine belge Leo Baekeland (1863-1944) a mis au point le premier polymère synthétique de l'histoire industrielle, sous le nom de marque *Bakelite*[®], déposé en 1907. Devenu nom commun, en anglais *bakelite*, en allemand *Bakelit*, en espagnol *baquelita* ou en français *bakélite*, ce mot a une étymologie assez évidente, ce qui est loin d'être le cas des noms *phénol* et *formol*, auxquels nous allons aussi nous intéresser.



Bakelite[®], synthétisée à partir du phénol et du formol.
Wikimedia Commons, licence CC-BY-SA 3.0, Dirk Hünigier.

D'une éponymie est né le nom bakélite

En Grèce antique, on qualifiait d'*éponyme* (du grec *epi*, « sur », et *-ónomos*, « nom ») le haut magistrat dont le nom servait en quelque sorte de « surnom » à son année d'exercice. Par analogie, un personnage dont le nom est adopté pour quelque chose est qualifié d'*éponyme* de cette chose. Par exemple, le chimiste allemand Emil Erlenmeyer (1825-1909) est l'*éponyme* de l'erlenmeyer (dans lequel trempe la plume de cette rubrique !).

Ainsi, Baekeland est l'*éponyme* de la bakélite : *Baekel*(and) + suffixe *-ite*. Une éponymie bien méritée, car ce fut l'une des innovations les plus remarquables et les plus prolifiques de toute l'ère industrielle moderne. Les résines formo-phénoliques ont été les premières matières plastiques, dont le succès est venu de leur grande facilité de mise en forme (du latin *forma*, « moule, forme »)... mais *formol* renvoie à la fourmi, pas à la forme.

De la fourmi à l'acide formique et au formol

On sait depuis longtemps que les fourmis rouges projettent un venin acide et urticant pour défendre leur fourmilière. En distillant une décoction de telles fourmis, on a pu obtenir un mélange dans lequel le chimiste suédois Bergman a identifié en 1775 un nouvel acide, qualifié de *formique* (du latin *formica*, « fourmi »). Berthelot en donnera la formule (HCOOH) en 1855, et l'élément *form-* sera alors employé pour désigner des molécules de la même famille, à un seul carbone, comme le chloroforme (CHCl₃) en 1834, le formaldéhyde (H₂C=O) en 1882 et sa solution aqueuse, le formol en 1892. Pourquoi ce suffixe *-ol* qui évoque un alcool ? Justement parce qu'avec l'eau, le formaldéhyde se transforme presque complètement en oligomères diols. Mais dans l'usage courant, *formol* est devenu synonyme de *formaldéhyde*, bien que dans ce cas, le suffixe *-ol* soit incongru : ainsi, dans *phénol-formol*, ce suffixe n'est logique que pour le phénol, qui est un alcool.



Fourmi rousse (classée par Linné dans le genre *Formica*) en posture de projection d'acide formique.
© www.ardennesmagazine.be – photo Haentjens.

Formaldéhyde ou formol ou... méthanal

Les chimistes français Dumas et Péligot montrent en 1835 que la distillation du bois produit un alcool, l'« esprit de bois », qui s'oxyde en acide formique, et qui comporte donc un seul carbone. Mais au lieu de conserver l'élément *form-* pour le nommer, ils introduisent l'élément *meth-*, tiré du grec *methu*, « boisson fermentée » ; ce qui conduira Hofmann à nommer en 1867 l'alcane CH₄ *méthane*, d'où *méthanol*. Un choix étrange car le méthanol, loin d'être une boisson sympathique, s'est révélé un poison redoutable.

De tout cela résulte une sorte de famille hybride, où l'usage privilégie : *méthane*, acide *formique* (plutôt que *méthanoïque*), *méthanol* et *formaldéhyde*, ou *formol* (plutôt que *méthanal*, recommandé par l'IUPAC). On emploie aussi *formaldehyde* en anglais et *Formaldehyd* en allemand, même si, dans ces langues, l'élément *form-* n'évoque pas la fourmi, qui se dit *ant* en anglais et *Ameise* en allemand (d'où *Ameisensäure* pour l'acide formique en allemand).

Enfin le méthane, avant d'être connu chimiquement, a été utilisé comme gaz d'éclairage dès le tout début du XIX^e siècle, et cela nous conduit opportunément au phénol.

Du gaz d'éclairage au phénol

En effet, le chimiste français Laurent étudiait en 1836 des molécules extraites « du goudron provenant des usines du gaz d'éclairage par la houille ». Les noms de ces molécules aromatiques auraient pu être dérivés de *benzène*, mais Laurent a voulu éviter des confusions en créant l'élément *phén-*, du grec *phainein*, « éclairer », à cause du gaz d'éclai-rage à l'origine de ses travaux : un rapport indirect, pour ne pas dire alambiqué. Puis en 1843, on a formé à partir de l'élément *phén-* le nom du *phénol* (qui est aussi l'hydroxybenzène), d'où une autre famille hybride où se côtoient les radicaux *phényle* (H₅C₆-) et *benzyle* (H₅C₆CH₂-).

Épilogue

Les résines phénol-formol, ou *phénoplastes*, ont ouvert la voie à d'autres thermodurcissables, comme les mélamine-formol, ou *aminoplastes*. C'est par ses travaux publiés en 1834 que le chimiste allemand Liebig avait obtenu le mélam, et en avait tiré la mélamine. Or *mélam* est un nom arbitraire, créé *ex nihilo* et revendiqué comme tel par Liebig, et *mélamine* est simplement son dérivé, *mélam* + *-ine*.

Les résines aminoplastes sont connues par le nom de marque *Formica*[®], devenu nom commun en français. Formica ? Fourmi ? Pas du tout : créé aux États-Unis en 1913, ce nom vient de *for mica*, c'est-à-dire « à la place du mica », car ces stratifiés se substituaient au mica, alors utilisé en isolation électrique ! Le hasard a vraiment bien fait les choses.



Logo de Formica Group, qui commercialise le *Formica*[®].



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

Courriel : pier.avenas@orange.fr

Les espoirs de la chimie végétale

La chimie organique est la chimie du carbone ; elle dépend à plus de 90 % des ressources fossiles : pétrole, gaz et charbon. La chimie végétale est une chimie organique qui s'attache à produire ses molécules et produits à partir des ressources végétales *a priori* renouvelables et *in fine* à se passer des ressources carbonées non renouvelables. Ses productions sont diverses : biocarburants, lubrifiants, alcools, biogaz, mais aussi produits à plus haute valeur ajoutée pour les cosmétiques, les parfums et les compléments alimentaires.

Les matières premières sont aussi diverses : huiles végétales, amidon, sucre, pour les composés biosourcés de première génération. Nous avons fait en 2011 [1] le point sur l'oléochimie, la chimie du sucre et la thermochimie, en souhaitant que la voie biochimique dite des « technologies blanches » puisse faire des progrès en puisant ses ressources dans la biomasse « lignocellulosique ». Car en effet, les cultures industrielles de la betterave pour le sucre, du blé ou du maïs pour l'amidon, développées pour la production de bioéthanol concurrençaient gravement

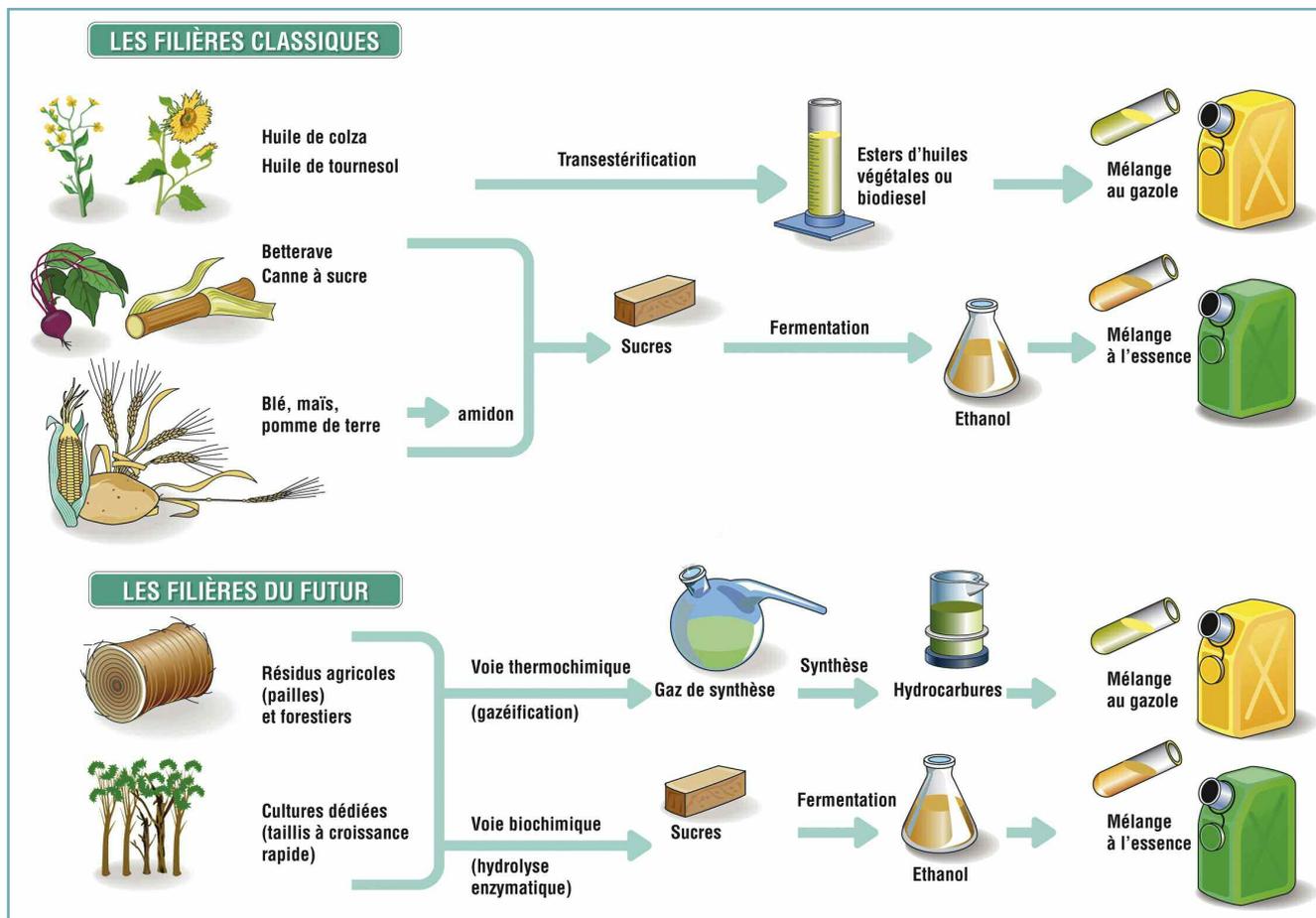
les cultures vivrières et étaient accusées d'être à la base de l'inflation des prix des céréales [2], sans que l'efficacité énergétique et le bilan CO₂ soient au rendez-vous.

Depuis cinq ans, la voie biochimique a fait des progrès ; les enzymes et bactéries sélectionnées par génie génétique peuvent maintenant attaquer le bois, la paille, les tiges et feuilles des végétaux pour transformer la cellulose et l'hémicellulose. Ces progrès ont entraîné des investissements lourds dans plusieurs secteurs par des grands groupes de chimie et de l'agroalimentaire. Les productions ont démarré en souhaitant qu'elles ne s'essouffent pas suite à la chute brutale du prix du pétrole en 2015.

En recherche, le fait principal de ces dernières années a été l'amélioration par génie génétique des enzymes dérivées de *Trichoderma reesei*, un champignon qui lors de la guerre du Pacifique en 1944-45 dévorait allégrement les toiles de tente en coton des marines américains dans la chaleur et l'humidité. Les souches optimisées sont un

cocktail des principales enzymes — exoglucanase, endoglucanase, bêta-glucosidase — capables de « digérer » les fibres végétales composées de cellulose, d'hémicellulose et de lignine. Les carboxyméthylcelluloses sont décomposés en deux sucres : l'un en C5, le xylose, l'autre en C6, le glucose, qui seront transformés en éthanol par fermentation.

Plusieurs équipes et groupes aux États-Unis, en Europe et en France sont en course pour atteindre le meilleur procédé industriel qui produira le bioéthanol de 2^e génération ! Aux États-Unis, DuPont paraît être le premier à se lancer dans la production industrielle. Il vient d'inaugurer dans l'Iowa la plus grande usine d'éthanol cellulosique au monde. Elle produira 115 millions de litres (ML) par an à partir de 375 000 t de tiges et feuilles de maïs collectées par 500 agriculteurs sur leurs terres dans un rayon de 50 km. Le cocktail Accellerase® 1500 que DuPont se prépare à commercialiser permet aussi la fermentation. En bioréacteur, il transforme à 50 °C 80 % de la cellulose en sucres en 80 heures,



La fabrication de biocarburants de 1^{ère} et de 2^e génération. © IFPEN.

et dans le même temps, il donne une solution à 30 g/L d'éthanol.

En France, le projet FUTUROOL lancé en 2008 avec onze partenaires dont l'INRA, l'IFPEN, Total et le Crédit Agricole, est aussi arrivé à un « cocktail enzymatique » d'excellente efficacité mis au point par l'un des partenaires, Lesaffre. La mise au point du procédé, couvert par plus de vingt brevets, s'est faite dans une usine pilote près de Reims de capacité de 180 000 litres/an et son extrapolation dans une unité industrielle de 180 ML/an est prévue d'ici 2018. La société de biotechnologie DEINOVE, avec une souche enzymatique « DEINOL », vient de réussir une étape préindustrielle avec un partenaire finlandais ; sa R & D s'attelle à faire émerger une production industrielle compétitive d'ici 2018.

C'est en effet un point crucial : le prix de revient des produits biosourcés. Si le bioéthanol issu de la canne à sucre revendique un prix de l'ordre de 0,20 €/L, celui issu de la betterave ou du maïs se situe plutôt entre 0,50 et 0,70€/L et le prix du bioéthanol de 2^e génération devrait être du même ordre.

Lorsque le prix du baril oscillait autour de 100 \$ (prix au litre 0,60 €), la compétitivité était jouable, mais à 37 \$ (prix au litre 0,20 €) comme en décembre 2015, il faut parier sur un niveau du baril qui ne durera pas pour investir avec foi sinon confiance.

Il en est de même pour les autres produits de la chimie végétale. Les progrès faits sur les micro-organismes et la maîtrise des fermentations des sucres permettent d'obtenir de l'isobutène pour les kérosènes de l'aviation ou la fabrication de polymères, de l'acide succinique pour les peintures, la pharmacie, le textile. L'acide acrylique, porte d'entrée des acrylates comme absorbants ou plastiques, est produit par la transformation du glycérol, sous-produit de l'estérification des huiles végétales. Global Bioenergies, après le test de son bioréacteur de 500 litres en Allemagne, projette avec sa société filiale IBN-One de produire en France 50 000 t/an d'isobutène par fermentation près de Reims.

Ce sera grâce aux aides des États et de l'Europe que le bioéthanol pourra rester compétitif. Aux États-Unis,

avec plusieurs milliards de dollars, l'État fédéral compte atteindre une production de 126 milliards (Md) de litres en 2022. En France, l'aide directe aux agriculteurs et la TIPP (taxe intérieure sur les produits pétroliers) représentent près de 2 Md€ de subventions.

Après la COP21, la feuille de route de la transition énergétique veut faire passer de 5 à 10 % la part des produits et matériaux biosourcés qui seront forcément aidés. Dans une bioéconomie réaliste et durable, la plupart des experts soutiennent une recherche en chimie végétale qui fasse gagner un facteur 2 à 4 sur les prix afin de lutter efficacement contre les sources fossiles. Gageons que des études serrées d'efficacité énergétique sont au programme.



Jean-Claude Bernier
Décembre 2015



Société Chimique de France
Le réseau des chimistes

Depuis 1857, la SCF fédère et anime
le réseau des chimistes français

De multiples actions

du régional à l'international...

- Animation et consultance scientifiques
- Réseau des jeunes chimistes



Réseau des Jeunes Chimistes
Société Chimique de France

- Réseaux européens



- Prix et distinctions

à son actif

- Sa revue généraliste
« L'Actualité Chimique »



En 2014 : 350 auteurs
sur 750 pages

www.lactualitechimique.org

- La collection de livres
« Chimie et... » (co-édition)
- Son site Internet et sa lettre d'info

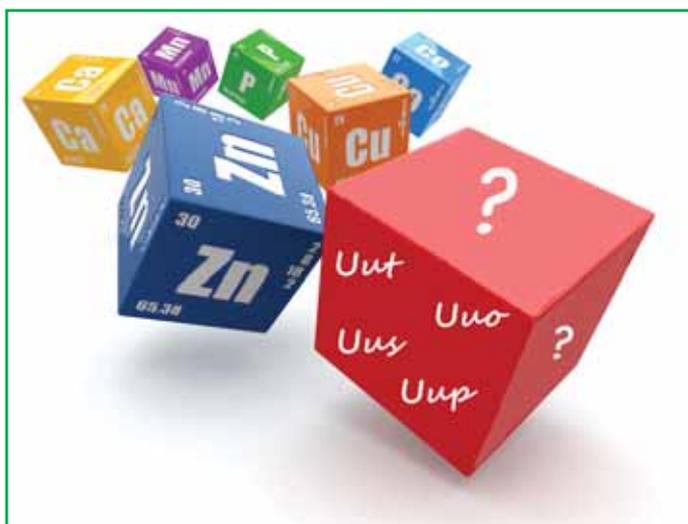


La famille des éléments chimiques s'agrandit

Révisons nos tableaux !

Séverine Bléneau-Serdel

D'après © Fotolia.com - Maksym Yemelyano.



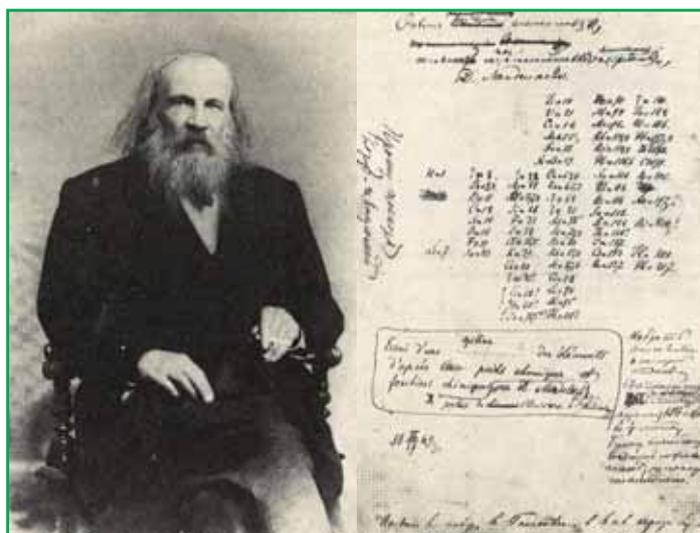
Le 30 décembre dernier, l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) – organisme scientifique mondial basé aux États-Unis qui régit la nomenclature, la terminologie et la mesure de la chimie – a publié un communiqué confirmant la découverte de quatre nouveaux éléments qui font leur entrée officielle et complètent la septième ligne du tableau périodique [1]. Après avoir examiné les différents articles scientifiques publiés entre 2004 et 2012 décrivant ces nouveaux venus, l'IUPAC et son équivalent en physique, l'IUPAP, ont conclu que les critères de découverte des éléments 113, 115, 117 et 118 étaient remplis. Le tableau périodique, superstar des manuels de chimie qui orne nombre de murs de laboratoires de chimie et de salles de classes scientifiques, a donc changé de visage.

L'histoire débute en 1869, lorsque Dmitri Ivanovich Mendeleïev (1834-1907), dix-septième et dernier enfant d'une famille sibérienne d'artisans, modeste mais instruite, chimiste touche-à-tout de génie et visionnaire, conçoit un tableau de classification où les éléments chimiques sont ordonnés par masse atomique croissante et montrent une périodicité de leurs propriétés chimiques [2-3]. Ce tableau périodique n'a jamais été remis en cause depuis. À la différence de tous ceux qui s'y sont penchés auparavant, il prévoit d'intégrer de nouveaux éléments encore à découvrir en laissant des cases vides. De nombreux corps simples y ont trouvé leur place depuis, en particulier suite aux travaux sur les terres rares et sur la radioactivité artificielle, qui a permis l'entrée des transuraniens (éléments situés au-delà de l'atome d'uranium, portant le numéro atomique 92). Reconnu par ses pairs, Mendeleïev n'a pourtant jamais reçu le prix Nobel (en 1906, le Comité Nobel lui préféra Henri Moissan), mais un élément

hautement radioactif identifié en 1955 a été baptisé en son honneur : le mendélévium (Md, élément 101), ainsi qu'un gros cratère situé sur la face cachée de la Lune.

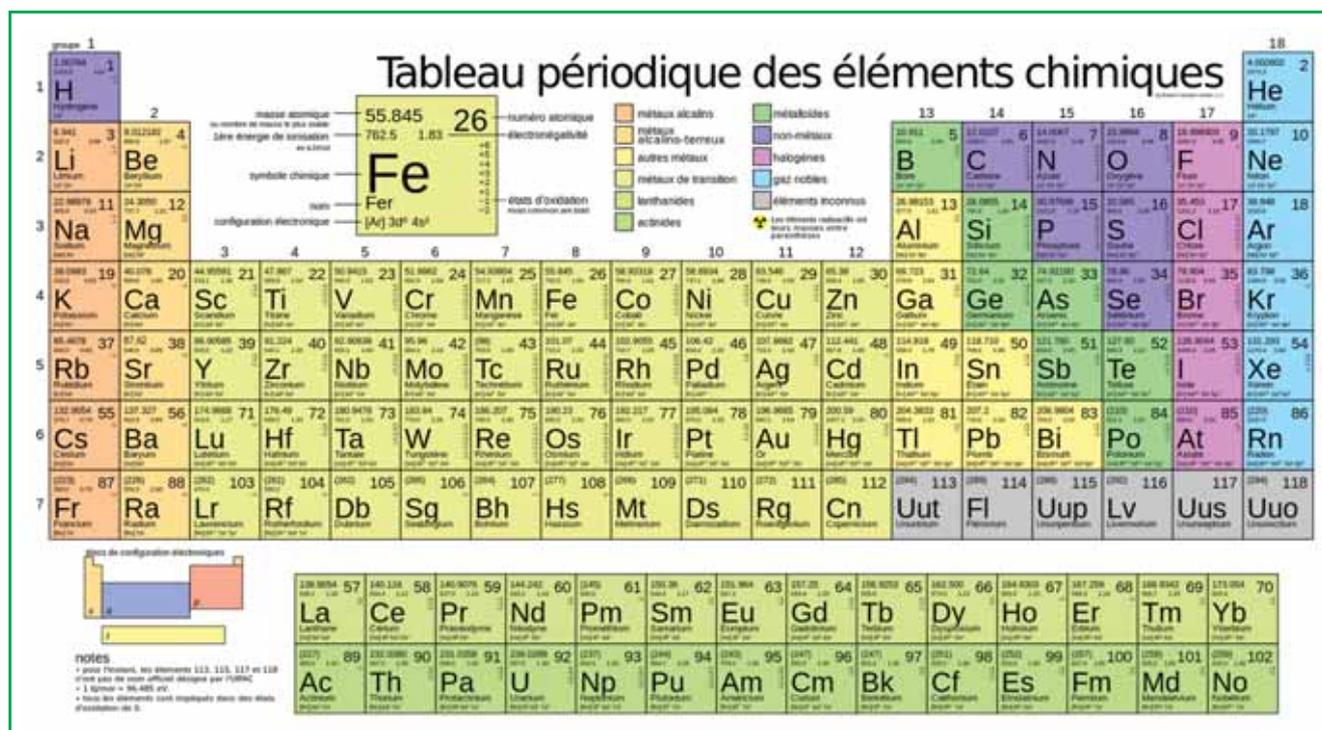
Les quatre nouveaux éléments n'ont pas été faciles à découvrir. Dits « superlourds », ils sont instables et pour les produire, les chimistes ont procédé par fusion nucléaire. Leur durée de vie n'est que de quelques fractions de seconde avant qu'ils ne se désintègrent en d'autres éléments moins lourds. La découverte de l'élément 113, temporairement dénommé ununtrium (Uut) (qui renvoie au numéro atomique en latin) – résultant du bombardement de noyaux de bismuth avec des ions de zinc –, a été attribuée à une équipe de scientifiques de l'institut japonais Riken menée par Kosuke Morita ; une première pour un pays asiatique. La découverte des éléments 115, 117 et 118 (temporairement dénommés respectivement ununpentium, Uup, ununseptium, Uus, et unuoctium, Uuo) résulte quant à elle d'une collaboration entre l'Institut unifié de recherches nucléaires de Douvna (Russie) et les laboratoires nationaux de Lawrence Livermore (Californie) et d'Oak Ridge (Tennessee, États-Unis). Pour les produire, les chimistes ont bombardé des atomes de curium et de plutonium avec des ions calcium.

Reste maintenant à trouver un nom définitif – inspiré de la mythologie, d'un minéral, d'un lieu, d'une propriété ou d'un scientifique comme le précise le communiqué –, et un symbole à chacun d'entre eux. L'IUPAC a demandé aux équipes qui les ont découverts de faire des propositions qui



Dmitri Ivanovich Mendeleïev (1834-1907) et manuscrit de la première variante de son système périodique des éléments (17 février 1869).

© Wikimedia Commons, licence CC-BY-3.0.



seront examinées dans les mois à venir. Pour l'élément 113, « jupiterium » et « rikenium » semblent logiquement favoris. Pour les autres, les paris sont ouverts. Un de nos correspondants de longue date a suggéré à l'IUPAC de lancer une pétition en faveur de « flamellium » (Fa) (d'après Nicolas Flamel) et « paracelsium » (Pc) (d'après Paracelse) car aucun élément du tableau ne fait référence à un alchimiste bien que ceux-ci aient prévu la transmutation – même si leur conception était très éloignée de la réalité –, et l'idée mériterait d'être récompensée. À suivre...

Le dernier ajout à la table périodique date de 2012, lorsque l'IUPAC a officiellement donné le nom de flérovium (Fl) à l'élément de numéro atomique 114 – en l'honneur du physicien russe Georgiy N. Flerov (1913-1990) à qui l'on doit la découverte de la fission spontanée de l'uranium (1940, avec Konstantin A. Petrzhak) et qui fut un pionnier de la physique des ions lourds et le fondateur, au sein de l'Institut commun pour la recherche nucléaire, du Laboratoire des réactions nucléaires (1957) – et de livermorium (Lv) à l'élément 116 – d'après le nom du Laboratoire national Lawrence Livermore où il a été identifié, avec son pôle de compétence en matière de production d'ions superlourds.

Le tableau périodique est donc complet... jusqu'à preuve du contraire. En effet, depuis les années 1960, les scientifiques spéculent sur l'existence d'une huitième ligne et même au-delà, jusqu'à l'élément 160. Ils espèrent atteindre un « îlot de stabilité » formé d'éléments qui auraient suffisamment de stabilité pour être utilisés dans des applications technologiques.

- [1] IUPAC, Discovery and Assignment of Elements with Atomic Numbers 113, 115, 117 and 118, 30 déc. 2015, www.iupac.org/news/news-detail/article/discovery-and-assignment-of-elements-with-atomic-numbers-113-115-117-and-118.html
- [2] Chemicus, Mendeleïev (1834-1907), *L'Act. Chim.*, déc. 1975, p. 30.
- [3] Дмитрий Иванович Менделеев, 1834-1907, *Les produits du jour*, Société Chimique de France, 2011 www.societechimiquedefrance.fr/produit-du-jour/dmitrij-ivanovich-mendeleev-1834-1907.html



Séverine Bléneau-Serdel*
est rédactrice en chef adjointe de *L'Actualité Chimique*.

* Courriel : bleneau@lactualitechimique.org

Index des annonceurs

ChemistryViews	p. 33	EDP Sciences	p. 57, 59
ChemPubSoc	p. 61	EuChemS	p. 48, encart
CultureSciences-Chimie	p. 21	Fondation de la Maison de la Chimie	p. 57, 59
EDIF	p. 43	UdPPC	p. 37



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

Vous pouvez le dire en français...

La 5^e liste des termes généraux de la chimie



La mission du dispositif d'enrichissement de la langue française du ministère de la Culture et de la Communication est d'œuvrer à l'élaboration d'une terminologie de qualité, conforme aux règles de formation des mots en français, facilement compréhensible, et de la mettre à la disposition des professionnels et du public. Elle associe non seulement des experts des domaines scientifiques et techniques et des spécialistes de la langue, mais aussi des membres d'organisations internationales et d'organismes de normalisation. L'État ne se charge pas directement des travaux de terminologie, mais il les organise et, en tant que premier utilisateur, leur assure la promotion indispensable.

L'ensemble des termes publiés avec leurs définitions est consultable sur la base de données FranceTerme [1].

Le délégué général à la langue française constitue, sur un sujet et pour une durée déterminée, des groupes d'experts composés de représentants des administrations intéressées et de personnalités choisies en raison de leurs compétences. Dans chaque ministère, un haut fonctionnaire chargé de la terminologie et de la langue française coordonne les travaux des collègues d'experts qui relèvent de la compétence du ministère. Porte-parole des experts, le président de collège est responsable des propositions de termes qu'il présente en séance plénière de la Commission d'enrichissement.

Les groupes d'experts ont pour mission :

- d'établir l'inventaire des cas dans lesquels il est souhaitable de compléter le vocabulaire français ;
- de recueillir, analyser et proposer les termes et expressions nécessaires, apparaissant notamment dans des langues étrangères, et de les accompagner de leur définition.

Le groupe d'experts de la chimie et des matériaux, rattaché au ministère de l'Économie, de l'Industrie et du Numérique, fonctionne depuis une vingtaine d'années et propose régulièrement des listes de termes dans son domaine de compétence. Certaines de ces listes sont plus spécifiquement orientées vers un champ particulier (technologie du verre par exemple) ; d'autres regroupent des termes plus généraux en mettant l'accent, soit sur des néologismes, soit sur des termes non définis dans les dictionnaires usuels, mais dont l'intérêt dépasse celui des spécialistes d'un domaine universitaire ou industriel.

Nous vous présentons ici la dernière liste proposée par notre groupe d'experts où siègent des universitaires et des industriels, ainsi qu'un représentant de la Société Chimique de France. Cette liste a été publiée au *Journal Officiel* le 19 septembre 2015 [2].

Claude Andrieux*,

président du Groupe d'experts de la chimie et des matériaux

* Courriel : claud.andrieux@univ-paris-diderot.fr

[1] www.culture.fr/franceterme

[2] www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?cidTexte=JORFTEXT000031183821&dateTexte=&categorieLien=id

Vocabulaire des termes généraux de la chimie : liste de termes, expressions et définitions adoptés (NOR : CTNX1519938K)

Termes et définitions

1. adiabatique, adj.

Antonyme : diatherme, adj.

Domaine : Matériaux-Chimie/Thermodynamique.

Synonyme : atherme, adj.

Définition : Se dit d'un matériau, ou de la frontière d'un système thermodynamique, imperméable à la chaleur quel que soit son mode de transmission.

Voir aussi : adiabatique (2), athermane.

Équivalent étranger : adiabatic, athermal.

2. adiabatique, adj.

Domaine : Matériaux-Chimie/Thermodynamique.

Définition : Se dit de la transformation d'un système thermodynamique s'effectuant sans échange de chaleur avec le milieu extérieur.

Voir aussi : adiabatique (1), athermique.

Équivalent étranger : adiabatic.

- adsorption à pression modulée

Abréviation : APM.

Domaine : Chimie/Génie chimique.

Définition : Processus cyclique au cours duquel ont lieu alternativement l'adsorption d'un gaz par un solide ou un liquide à une pression donnée, puis sa désorption à une pression plus faible.

Note : On trouve aussi, dans le langage professionnel, l'expression « adsorption modulée en pression », qui est déconseillée.

Voir aussi : adsorption à température modulée.

Équivalent étranger : pressure swing adsorption (PSA).

- adsorption à température modulée

Abréviation : ATM.

Domaine : Chimie/Génie chimique.

Définition : Processus cyclique au cours duquel ont lieu alternativement l'adsorption d'un gaz par un solide ou un liquide à une température donnée, puis sa désorption à une température plus élevée.

Note : On trouve aussi, dans le langage professionnel, l'expression « adsorption modulée en température », qui est déconseillée.

Voir aussi : adsorption à pression modulée.

Équivalent étranger : temperature swing adsorption (TSA).

- adsorption chimique

Domaine : Matériaux-Chimie/Chimie physique.

Définition : Adsorption faisant intervenir des liaisons chimiques covalentes, ioniques ou métalliques entre les espèces chimiques adsorbées et l'adsorbant.

Note : On trouve aussi, dans le langage professionnel, le terme « chimisorption », qui est déconseillé.

Voir aussi : adsorption physique, sorption.

Équivalent étranger : chemical adsorption, chemisorption.

- adsorption physique

Domaine : Matériaux-Chimie/Chimie physique.

Définition : Adsorption faisant intervenir exclusivement des forces intermoléculaires entre les espèces chimiques adsorbées et l'adsorbant, sans formation de liaisons chimiques covalentes, ioniques ou métalliques.

Note : On trouve aussi, dans le langage professionnel, le terme « physisorption », qui est déconseillé.

Voir aussi : adsorption chimique, sorption.

Équivalent étranger : physical adsorption, physisorption.

- athermane, adj.

Antonyme : diathermane, adj.

Domaine : Matériaux-Chimie/Thermodynamique.

Définition : Se dit d'un matériau, ou de la frontière d'un système thermodynamique, imperméable à la chaleur si celle-ci est transmise par rayonnement.

Voir aussi : adiabatique (1), athermique.

Équivalent étranger : athermanous, athermic.

Attention : Cette publication annule et remplace celle du *Journal officiel* du 22 septembre 2000.

- athermique, adj.

Domaine : Matériaux-Chimie/Thermodynamique.

Définition : Se dit d'une transformation de la matière sans production ni consommation de chaleur.

Voir aussi : adiabatique (2), athermane.

Équivalent étranger : athermal.

- boîte quantique

Domaine : Chimie-Physique.

Définition : Région de l'espace dont une ou plusieurs dimensions sont suffisamment faibles pour qu'une particule qui y est confinée présente un comportement relevant de la mécanique quantique.

Note :

1. On trouve aussi l'expression « point quantique », qui est déconseillée.

2. Les dimensions d'une boîte quantique sont généralement de l'ordre du nanomètre.

Équivalent étranger : quantum dot.

- dégoulotage, n.m.

Domaine : Industrie.

Définition : Suppression d'un goulot d'étranglement dans la chaîne des opérations d'une installation industrielle afin d'en augmenter la capacité de production.

Équivalent étranger : debottlenecking.

- diathermane, adj.

Antonyme : athermane, adj.

Domaine : Matériaux-Chimie/Thermodynamique.

Définition : Se dit d'un matériau, ou de la frontière d'un système thermodynamique, perméable à la chaleur si celle-ci est transmise par rayonnement.

Voir aussi : diatherme.

Équivalent étranger : diathermanous, diathermic.

- diatherme, adj.

Antonyme : adiabatique (1), adj.

Domaine : Matériaux-Chimie/Thermodynamique.

Définition : Se dit d'un matériau, ou de la frontière d'un système thermodynamique, perméable à la chaleur quel que soit son mode de transmission.

Voir aussi : diathermane.

Équivalent étranger : diathermal, diathermanous, diathermic.

- énergie d'extraction d'un électron

Domaine : Chimie-Physique.

Définition : Énergie minimale qu'il est nécessaire de fournir à un solide pour en extraire un électron.

Note :

1. L'énergie est généralement apportée par le bombardement de la surface du solide par des particules, telles que des électrons ou des photons.

2. On trouve aussi, dans le langage professionnel, les expressions « travail de sortie d'un électron », « travail d'extraction d'un électron » et « fonction de travail », qui sont déconseillées.

Équivalent étranger : electron work function, work function.

- intensification des procédés (langage professionnel)

Domaine : Industrie.

Synonyme : optimisation des procédés.

Définition : Mise en œuvre, dans les procédés industriels, de nouvelles technologies visant à économiser les ressources ou à minimiser les impacts environnementaux, tout en maintenant, voire en améliorant, le rendement et la qualité de la production.

Équivalent étranger : process intensification (PI).

- laveur, n.m.

Domaine : Chimie/Génie chimique.

Définition : Colonne dans laquelle un gaz est débarrassé de ses impuretés par un liquide circulant à contre-courant.

Équivalent étranger : gas scrubber, wet scrubber.

- modernisation, n.f.

Domaine : Industrie.

Définition : Remplacement d'éléments d'une installation industrielle par des éléments plus modernes, qui vise à améliorer les performances de cette installation sans en modifier la conception de base.

Voir aussi : rénovation.

Équivalent étranger : revamping.

Attention : Cette publication annule et remplace celle du *Journal officiel* du 12 janvier 1999.

- moulage par expansion

Domaine : Matériaux/Polymères.

Définition : Procédé de fabrication d'une pièce en mousse de polymère consistant à provoquer l'expansion à chaud de billes de polymère contenant un additif volatil, puis à compacter ces billes expansées dans un moule dont elles prennent la forme.

Note : Le moulage par expansion est notamment utilisé pour la production d'emballages ou d'isolants en polystyrène expansé (PSE).

Équivalent étranger : expansion molding (EU), expansion moulding (GB).

- pégosité, n.f.

Domaine : Chimie-Matériaux.

Définition : Capacité d'un matériau à adhérer à un support par simple contact.

Équivalent étranger : tack, tackiness.

- rendement faradique

Domaine : Chimie/Chimie physique.

Définition : Rapport entre la quantité d'électricité effectivement produite, absorbée ou utilisée au cours d'un processus électrochimique et la quantité théorique associée à ce processus.

Note : On parle, par exemple, du « rendement faradique » d'un accumulateur d'électricité, d'une cellule galvanique ou d'une cellule d'électrolyse.

Équivalent étranger : coulombic yield, faradic yield.

- rendement quantique

Domaine : Chimie-Physique.

Définition : Rapport entre le nombre effectif de photons émis, absorbés ou utilisés au cours d'un processus photo-physique ou photochimique et le nombre théorique associé à ce processus.

Note : On parle, par exemple, du « rendement quantique » d'une réaction de fluorescence.

Équivalent étranger : quantum efficiency, quantum yield.

- rénovation, n.f.

Domaine : Industrie.

Définition : Remplacement de pièces ou d'éléments, usagés ou non, dans une machine ou un équipement industriel, qui vise à en améliorer les performances.

Voir aussi : modernisation.

Équivalent étranger : retrofit, retrofitting.

- sorption, n.f.

Antonyme : désorption, n.f.

Domaine : Matériaux-Chimie/Chimie physique.

Définition : Phénomène physicochimique au cours duquel une espèce chimique se concentre à la surface d'un solide ou d'un liquide, ou pénètre dans celui-ci.

Note : La sorption comprend l'absorption et l'adsorption.

Voir aussi : adsorption chimique, adsorption physique.

Équivalent étranger : sorption.

- tension de cellule

Domaine : Chimie/Chimie physique.

Synonyme : différence de potentiel électrique de cellule, ddp de cellule.

Définition : Différence de potentiel électrique existant entre les deux électrodes d'une cellule électrochimique quand le circuit est ouvert.

Note : On trouve aussi les expressions « force électromotrice » et « potentiel de cellule », qui sont déconseillées.

Voir aussi : cellule électrochimique.

Équivalent étranger : cell potential, cell voltage, potential difference of an electrochemical cell.

- transformation isotherme

Domaine : Physique-Chimie/Thermodynamique.

Définition : Changement de l'état thermodynamique d'un système dont la température reste constante tout au long du processus.

Voir aussi : transformation monotherme.

Équivalent étranger : isothermal change, isothermal transformation.

- transformation monotherme

Domaine : Physique-Chimie/Thermodynamique.

Définition : Changement de l'état thermodynamique d'un système au cours duquel celui-ci n'échange de la chaleur qu'avec une seule source, la température du système étant la même au début et à la fin de la transformation.

Note : Lors d'une transformation monotherme, la température du système peut varier au cours de l'opération ; en général, ce processus n'est donc pas isotherme.

Voir aussi : transformation isotherme.

Équivalent étranger : monothermal change, monothermal transformation.

- xénobiotique, adj. ou n.m.

Domaine : Chimie-Biologie.

Définition :

1. Se dit d'une substance étrangère à une espèce donnée.

2. Se dit d'une substance étrangère à l'ensemble des organismes vivants.

Note : Les pesticides et la plupart des médicaments sont des exemples de xénobiotiques.

Équivalent étranger : xenobiotic (n. ou adj.).

Table d'équivalence

A – Termes étrangers		
TERME ÉTRANGER (1)	DOMAINE/SOUS-DOMAINE	ÉQUIVALENT FRANÇAIS (2)
adiabatic, athermal	Matériaux-Chimie/Thermodynamique	1. adiabatique , adj., atherme , adj.
adiabatic	Matériaux-Chimie/Thermodynamique	2. adiabatique , adj.
athermal	Matériaux-Chimie/Thermodynamique	athermique , adj.
athermal, adiabatic	Matériaux-Chimie/Thermodynamique	1. adiabatique , adj., atherme , adj.
athermanous, athermic	Matériaux-Chimie/Thermodynamique	athermane , adj.
cell potential, cell voltage, potential difference of an electrochemical cell	Chimie/Chimie physique	tension de cellule, différence de potentiel électrique de cellule, ddp de cellule
chemical adsorption, chemisorption	Matériaux-Chimie/Chimie physique	adsorption chimique
coulombic yield, faradic yield	Chimie/Chimie physique	rendement faradique
debottlenecking	Industrie	dégoulotage , n.m.
diathermal, diathermanous, diathermic	Matériaux-Chimie/Thermodynamique	diatherme , adj.
diathermanous, diathermic	Matériaux-Chimie/Thermodynamique	diathermane , adj.
diathermic, diathermal, diathermanous	Matériaux-Chimie/Thermodynamique	diatherme , adj.
electron work function, work function	Chimie-Physique	énergie d'extraction d'un électron
expansion molding (EU), expansion moulding (GB)	Matériaux/Polymères	moulage par expansion

TERME ÉTRANGER (1)	DOMAINE/SOUS-DOMAINE	ÉQUIVALENT FRANÇAIS (2)
faradic yield, coulombic yield	Chimie/Chimie physique	rendement faradique
gas scrubber, wet scrubber	Chimie/Génie chimique	laveur , n.m.
isothermal change, isothermal transformation	Physique-Chimie/Thermodynamique	transformation isotherme
monothermal change, monothermal transformation	Physique-Chimie/Thermodynamique	transformation monotherme
physical adsorption, physisorption	Matériaux-Chimie/Chimie physique	adsorption physique
potential difference of an electrochemical cell, cell potential, cell voltage	Chimie/Chimie physique	tension de cellule, différence de potentiel électrique de cellule, ddp de cellule
pressure swing adsorption (PSA)	Chimie/Génie chimique	adsorption à pression modulée (APM)
process intensification (PI)	Industrie	intensification des procédés, optimisation des procédés
quantum dot	Chimie-Physique	boîte quantique
quantum efficiency, quantum yield	Chimie-Physique	rendement quantique
retrofit, retrofitting	Industrie	rénovation , n.f.
revamping	Industrie	modernisation , n.f.
sorption	Matériaux-Chimie/Chimie physique	sorption , n.f.
tack, tackiness	Chimie-Matériaux	pégosité , n.f.
temperature swing adsorption (TSA)	Chimie/Génie chimique	adsorption à température modulée (ATM)
wet scrubber, gas scrubber	Chimie/Génie chimique	laveur , n.m.
work function, electron work function	Chimie-Physique	énergie d'extraction d'un électron
xenobiotic (n. ou adj.)	Chimie-Biologie	xénobiotique , adj. ou n.m.

(1) Il s'agit de termes anglais, sauf mention contraire.

(2) Les termes en caractères gras se trouvent dans la partie « Termes et définitions ».

B – Termes français

TERME FRANÇAIS (1)	DOMAINE/SOUS-DOMAINE	ÉQUIVALENT ÉTRANGER (2)
1. adiabatique , adj., atherme , adj.	Matériaux-Chimie/Thermodynamique	adiabatic, athermal
2. adiabatique , adj.	Matériaux-Chimie/Thermodynamique	adiabatic
adsorption à pression modulée (APM)	Chimie/Génie chimique	pressure swing adsorption (PSA)
adsorption à température modulée (ATM)	Chimie/Génie chimique	temperature swing adsorption (TSA)
adsorption chimique	Matériaux-Chimie/Chimie physique	chemical adsorption, chemisorption
adsorption physique	Matériaux-Chimie/Chimie physique	physical adsorption, physisorption
athermane , adj.	Matériaux-Chimie/Thermodynamique	athermanous, athermic
atherme , adj., 1. adiabatique , adj.	Matériaux-Chimie/Thermodynamique	adiabatic, athermal
athermique , adj.	Matériaux-Chimie/Thermodynamique	athermal
boîte quantique	Chimie-Physique	quantum dot
ddp de cellule, tension de cellule, différence de potentiel électrique de cellule	Chimie/Chimie physique	cell potential, cell voltage, potential difference of an electrochemical cell
dégoulotage , n.m.	Industrie	debottlenecking
diathermane , adj.	Matériaux-Chimie/Thermodynamique	diathermanous, diathermic
diatherme , adj.	Matériaux-Chimie/Thermodynamique	diathermal, diathermanous, diathermic
différence de potentiel électrique de cellule, tension de cellule, ddp de cellule	Chimie/Chimie physique	cell potential, cell voltage, potential difference of an electrochemical cell
énergie d'extraction d'un électron	Chimie-Physique	electron work function, work function
intensification des procédés, optimisation des procédés	Industrie	process intensification (PI)
laveur , n.m.	Chimie/Génie chimique	gas scrubber, wet scrubber
modernisation , n.f.	Industrie	revamping
moulage par expansion	Matériaux/Polymères	expansion molding (EU), expansion moulding (GB)
optimisation des procédés, intensification des procédés	Industrie	process intensification (PI)
pégosité , n.f.	Chimie-Matériaux	tack, tackiness
rendement faradique	Chimie/Chimie physique	coulombic yield, faradic yield
rendement quantique	Chimie-Physique	quantum efficiency, quantum yield
rénovation , n.f.	Industrie	retrofit, retrofitting
sorption , n.f.	Matériaux-Chimie/Chimie physique	sorption
tension de cellule, différence de potentiel électrique de cellule, ddp de cellule	Chimie/Chimie physique	cell potential, cell voltage, potential difference of an electrochemical cell
transformation isotherme	Physique-Chimie/Thermodynamique	isothermal change, isothermal transformation
transformation monotherme	Physique-Chimie/Thermodynamique	monothermal change, monothermal transformation
xénobiotique , adj. ou n.m.	Chimie-Biologie	xenobiotic (n. ou adj.)

(1) Les termes en caractères gras se trouvent dans la partie « Termes et définitions ».

(2) Il s'agit d'équivalents anglais, sauf mention contraire.

Combien de produits de Maillard dans un steak ?

Hervé This

Mots-clés Viande, réactions de Maillard, pyrolyse, thermolyse.

How much Maillard products in a grilled meat?

Keywords Meat, Maillard reaction, pyrolysis, thermolysis.

Après avoir été ignorées pendant des décennies, les réactions de Maillard sont aujourd'hui très en vogue, en science et en technologie des aliments, comme en physiologie et en médecine : en juillet 2015, la recherche de « Maillard reaction » avec le moteur Google Scholar a fait apparaître plus de 45 000 réponses (contre 250 000 pour Diels-Alder par exemple), avec plus de 2 000 résultats pour la seule année 2015 [1] ! Et le moteur de recherche PubMed révèle également une augmentation des citations [2] (figure 1). Ici, je propose de reconnaître que, si les réactions de Maillard sont importantes lors de la transformation des aliments, elles ne sont que partiellement responsables du grand nombre de composés qui se forment lors de la cuisson des aliments, même quand ces derniers brunissent. Combien exactement de ces composés sont effectivement des produits de Maillard ? Des questions terminologiques s'imposent pour mieux définir ce que sont les réactions de Maillard et leurs produits.

On dit souvent que tout a commencé en 1908, quand Arthur Robert Ling montra que, lors du touraillage du malt, au

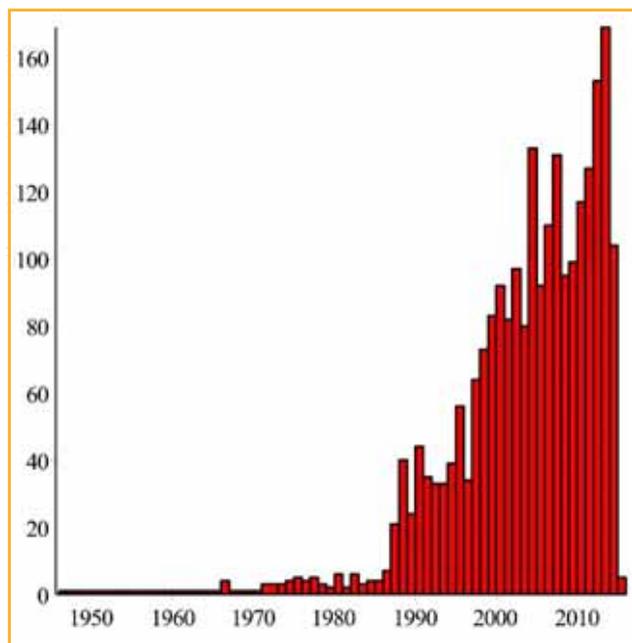


Figure 1 - Nombre de références aux réactions de Maillard données par le moteur de recherche PubMed en fonction de l'année.

cours de la fabrication de la bière [3], quand la température est comprise entre 120 et 150 °C, de l'odeur et de la couleur apparaissent. Analysant le système, Ling supposait, sans en apporter de corroboration expérimentale, que des acides aminés devaient réagir avec des sucres. Puis le chimiste et médecin lorrain Louis-Camille Maillard, d'abord à l'Université de Nancy, puis à Paris, alors qu'il cherchait à synthétiser des peptides, obtint une couleur brune en chauffant spécifiquement des sucres réducteurs avec des acides aminés ou des protéines. Il publia sa découverte en novembre 1911, puis en janvier 1912 sous le titre « Action de la glycérine et des sucres sur les acides α -aminés : cyclo-glycyl-glycines et polypeptides ; mélanoidines et matières humiques » [4]. En 1913, il publia un long mémoire où il se limitait à observer des brunissements, avec divers couples de composés, sans pouvoir analyser la réaction. La Première Guerre mondiale, ainsi que des troubles familiaux (il divorça puis partit pour l'Algérie), furent sans doute responsables de l'arrêt de ses travaux [5].

Une certaine histoire de la chimie des aliments dit que les réactions de Maillard – il les nommait « ma réaction » – furent oubliées jusqu'après la Seconde Guerre mondiale, où elles furent parfaitement reconnues, au point que, aujourd'hui, une International Maillard Reaction Society (IMARS), dotée d'une publication, organise des Congrès Maillard [6-7] et que la plupart des traités de science et de technologie des aliments, ou de médecine, signalent l'importance de ces réactions... sans doute avec excès [8] : pour certains, les réactions de Maillard incluent jusqu'à la caramélisation, laquelle ne fait pourtant intervenir que des sucres [9], et ils incluent dans les « produits de Maillard » des composés tels que le 5-hydroxyméthylfurfural (5-HMF), même quand celui-ci est formé par d'autres réactions de déshydratation, d'hydrolyse, de thermolyse, de pyrolyse... où il n'y a pas de réaction entre des sucres et des acides aminés.

On trouve de tout dans les innombrables articles qui se réclament de Maillard, et de nombreux modèles y sont étudiés, mais la communauté des sciences chimiques n'est pas claire : ne doit-on pas s'alerter des phrases telles que « *The Maillard reaction is a very complex series of reactions* » ? N'est-ce pas l'indication que l'on aurait intérêt à diviser la question complexe en questions plus élémentaires au lieu de tout mettre dans un même sac ? Afin d'éviter que la catégorie des réactions de Maillard ne soit excessivement large, ne devrions-nous pas limiter les réactions de Maillard à ce qu'elles sont ? Et d'ailleurs, que sont-elles vraiment ?

Des faits

Regardons les faits historiques. Dès 1866, Hugo Schiff (1834-1915) avait considéré des sucres dans ses explorations des réactions des aldéhydes et des composés aminés, dont les acides aminés ne sont qu'un exemple. Il avait chauffé du D-glucose et de l'aniline ou de la p-toluidine, et obtenu des produits de condensation jaunes. Il avait alors proposé la formation des bases de Schiff (les imines secondaires) à partir d'aldéhydes et d'amines aromatiques appropriées [10-11].

Puis en 1871, Robert Sachsse fit réagir du lactose avec de l'aniline [12]. Mais c'est surtout en 1884 et en 1886 que ce géant de la science chimique qu'était Emil Fisher – qui inspira Maillard comme nous le verrons plus loin – explora la réaction d'un sucre et d'un composé aminé. Il fit d'abord réagir du D-glucose ou du D-fructose et de la phénylhydrazine, reconnu qu'un même produit était obtenu dans les deux cas, et il s'intéressa à la réaction du sucrose avec de la phénylhydrazine, en présence d'acide sulfurique, et obtint la « phénylglycosazone », ou 1-amino-1-désoxyfructose [13].

Un peu après, B. Sorokin chauffa du D-glucose et de l'aniline [14]. Puis en 1898, Lobry de Bruyn fit réagir du D-fructose avec de l'ammoniac, obtenant la D-glucosamine, que R. Breuer cristalliserait peu après la même année.

Vient alors Ling, comme on l'a vu, puis Maillard qui, initialement, cherchait à former des peptides par des réactions plus douces que celles de Fischer, d'abord à l'aide de glycérol, puis avec du D-glucose ou du D-fructose. Dans son mémoire de 1913, trois des quatre parties sont consacrées à cette question, avant qu'il présente les réactions de sucres et d'acides aminés, mais sans donner aucune interprétation : il se contente d'observer des brunissements.

En 1912, Carl Joseph Ludwig Linthner explore ces réactions, dont il a eu connaissance par Maillard. Puis la grande étape ultérieure est la période 1925-1931, quand le chimiste italien Mario Amadori (1886-1941) retrouve des résultats de James Colquhoun Irvine et Robert Gilmour (1909), qui avaient exploré la réaction du D-glucose et de la p-toluidine. Il identifie le mécanisme de la réaction, et explore les réactions des α -hydroxyaldéhydes et des amines, ce qui engendre des α -aminocétones [15]. Kurt Heyns arrivera plus tard, avec l'exploration des α -hydroxycétones pour former des 2-amino-2-désoxyaldoses [16].

Cette brève histoire de la chimie des... réactions de Maillard montre que l'attribution du nom de Maillard pour désigner la réaction d'un sucre et d'une amine serait injuste. Autrement dit, il ne faut pas élargir la dénomination « réactions de Maillard », mais la restreindre à ce que cela peut vraiment être : la réaction d'un sucre réducteur avec un acide aminé. Une base de Schiff se forme lors de la réaction entre l'acide aminé et le résidu α -hydroxycarbonyl du sucre réducteur [17]. Puis la base de Schiff donne ce que l'on nomme des composés d'Amadori ou de Heyns [18], selon que le sucre est un aldose ou un cétose (figure 2) ; cette première étape est généralement suivie par une série d'autres réactions, qui font d'ailleurs intervenir des produits formés lors de la dégradation des sucres, ou celle des acides aminés.

Devons-nous nommer « réactions de Maillard » l'ensemble des réactions qui commencent avec la formation d'une base de Schiff, ou bien devons-nous plutôt limiter le terme à la réaction initiale ?

Commençons par évoquer la possibilité d'élargir la dénomination « réactions de Maillard » à toutes les réactions qui suivent la condensation initiale, et, notamment, aux



Portrait de Louis-Camille Maillard (1878-1936) en 1904.

réarrangements d'Amadori ou de Heyns, aux réactions de Strecker, de désamidation ou de décarboxylation. Cette solution a l'inconvénient de conduire à un tableau complexe, alors que la solution qui consiste à ne nommer « réaction de Maillard » que la réaction initiale fait mieux comprendre les réactions, ce qui est un avantage pour l'enseignement de la chimie.

Par le passé, certains ont proposé de distinguer des réactions de Maillard initiales, avancées ou finales [19], mais cette solution est apparue simpliste, et injustifiée, car Maillard n'avait pas identifié ces réactions, arrêté à des colorations produites par réaction de couples d'acides aminés et de sucres. Dans la même veine, il a été proposé de distinguer, dans les composés apparaissant après la réaction initiale de condensation, des « pools chimiques » issus de précurseurs spécifiques [20] ; en effet, les produits intermédiaires issus des condensations et des réarrangements initiaux proviennent de trois types de précurseurs principaux : les sucres, les acides aminés, ou les produits d'Amadori ou de Heyns. Notons en passant que l'expression « pools de fragmentation » est inappropriée, car les réactions qui suivent les condensations de Maillard ne sont pas seulement des fragmentations, mais aussi des condensations. En outre, cette solution a l'inconvénient d'inclure dans les « réactions de Maillard » des réactions où la formation d'une base de Schiff n'a aucun rôle, telle la caramélisation [21-22].

La situation ressemble à la « découverte de la chlorophylle » par le chimiste français Joseph Bienaimé Caventou (1795-1877) : il proposa le nom de *chlorophylle* pour désigner ce que les cuisiniers nommaient depuis des siècles du « vert d'épinard » [23-24]. En réalité, Caventou voulait seulement entamer les recherches sur ce matériel d'origine végétale, et il écrivit : « *Nous n'avons aucun droit pour nommer une substance connue depuis longtemps, et à l'histoire de laquelle nous n'avons ajouté que quelques faits ; cependant nous proposerons, sans y mettre aucune*

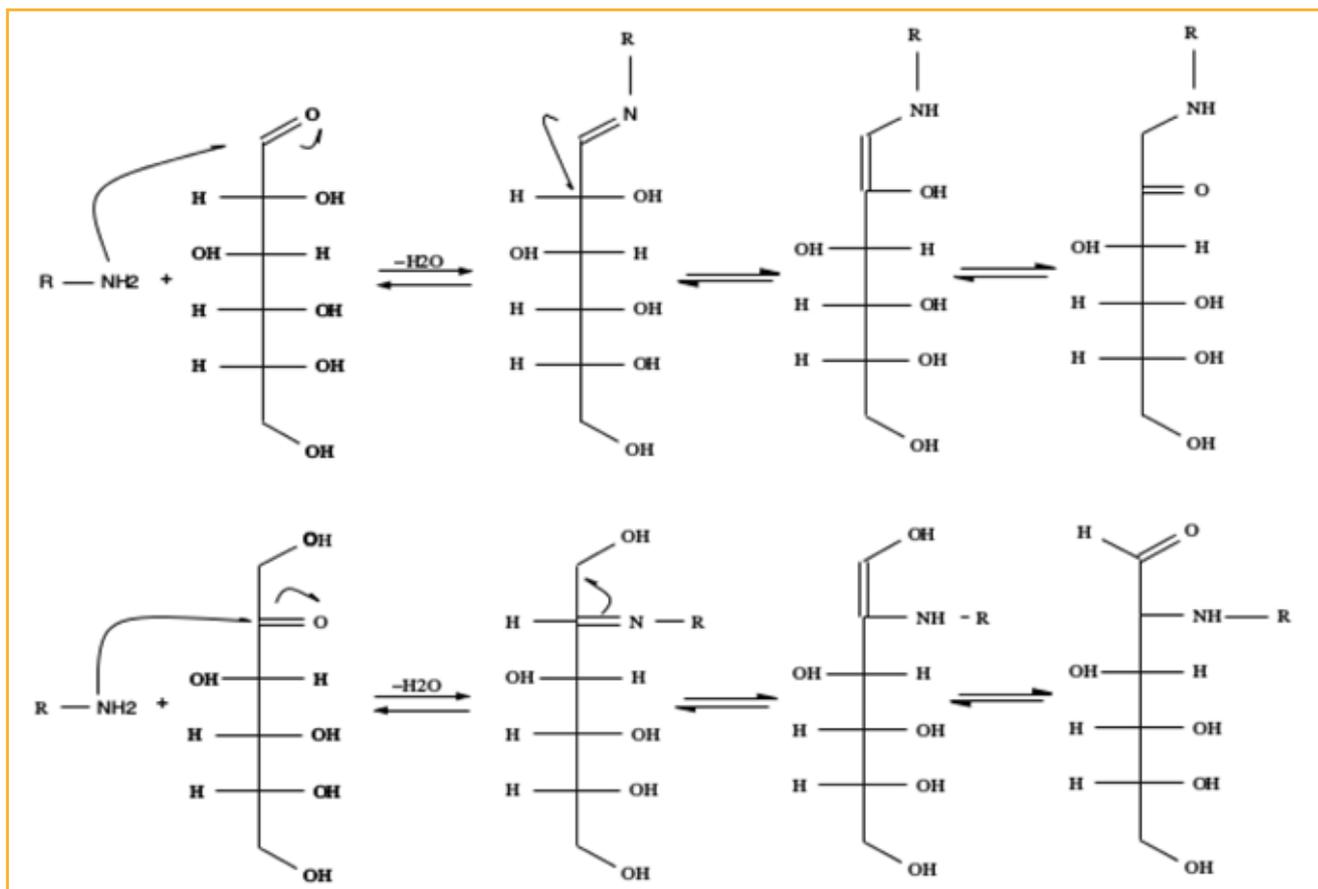


Figure 2 - Les réactions de Maillard : il est proposé de restreindre la dénomination à la formation d'une base de Schiff, éventuellement jusqu'à la formation d'un composé d'Amadori ou de Heyns.

importance, le nom de chlorophylle.» De fait, cette « chlorophylle » est un mélange de nombreux composés, de la familles des chlorophylles et des caroténoïdes, qui furent ensuite séparés par Georges Gabriel Stokes [25], puis par Henry Clifton Sorby et Mikhail Tswett, à l'aide de divers solvants ou par des méthodes chromatographiques [26].

Cette évocation de l'histoire de la chlorophylle pourrait être appuyée par l'histoire des protéines, initialement nommées « albumines ». On l'a rappelée pour montrer que les sciences de la Nature n'ont cessé d'introduire de nouveaux concepts, désignés par de nouveaux mots, et pour établir que c'est sans doute une mauvaise pratique de « cacher » derrière un nom général (Maillard) ce qui doit être distingué.

D'où la proposition de ne nommer réactions de Maillard que les condensations initiales. La solution qui consiste à englober dans les « réactions de Maillard » toutes les réactions issues des acides aminés, ou des sucres, ou des bases de Schiff, avec les dérivés formés à partir de chacune des catégories précédentes, n'éclaire rien, au contraire : tout nouveau résultat expérimental (tels ceux relatifs à l'acrylamide) [27] augmente la complexité du groupe, et fait perdre aux réactions de Maillard leur spécificité – une réaction d'un sucre et d'un acide aminé. D'où la proposition de restreindre la réaction de Maillard à la condensation initiale, avec la formation de la base de Schiff.

Que deviennent alors les « produits de Maillard » ? Il serait injuste de proposer que ce soient les bases de Schiff, puisqu'elles sont dues à ce dernier, tout comme il serait injuste de proposer que ce soient les composés d'Amadori ou de Heyns... puisque Maillard ne les a pas identifiés. Pouvons-nous nommer ainsi les composés formés par

les nombreuses voies parallèles qui suivent la réaction de Maillard ? Ces composés n'ont pas été identifiés par Maillard, et ce serait encore déposséder certains de leur mérite, comme pour Strecker, qui a exploré une réaction très particulière de dégradation des acides aminés. S'agirait-il des mélanoidines ? Elles ont déjà un nom, de sorte que ce serait ajouter à la confusion que de proposer de les renommer. Et puis, les mélanoidines forment une catégorie bien trop large, qu'il faudra que la science chimique explore encore.

Peut-on parler de produits de Maillard chaque fois qu'il y a un brunissement non enzymatique ? Certainement pas, car la plupart des composés organiques brunissent quand ils sont chauffés. Par exemple, il serait utile, pour la discussion du brunissement non enzymatique des aliments, d'inviter les lecteurs de *L'Actualité Chimique* à se pencher sur ce vieux marronnier de la chimie qu'est l'encre dite sympathique, où du jus de citron est proposé pour prétendument cacher un message. Faites l'expérience : le message apparaît parfaitement, même quand on ne chauffe pas... et même avec de l'eau pure. D'autre part, si l'on place du jus de citron dans un récipient chimiquement inerte (verre de montre) et que l'on chauffe, alors un brunissement apparaît, et il apparaîtrait avec la plupart des composés organiques, même avec le simple acide acétique. Pourtant, on aurait mauvaise grâce à nommer cela une réaction de Maillard. Enfin de nombreux composés colorés sont formés lors de (rétro)aldolisation ou de déshydratation des sucres, ces réactions ne faisant pas intervenir des protéines ou des composés contenant de l'azote [28-29]. Ne doit-on donc pas s'étonner que les traités de science et de technologie des aliments n'évoquent que très rarement les thermolyses ou pyrolyses ? [30].



Combien de produits de Maillard dans un steak ?

Questions de quantification

Ce qui semble bien plus intéressant, c'est que certains composés peuvent provenir à la fois de la condensation initiale et d'autres réactions. Ainsi plusieurs réactions qui font intervenir des composés d'Amadori ou de Heyns conduisent au 5-HMF, mais d'autres réactions y conduisent également : le 5-HMF [31] peut provenir de la déshydratation du D-fructose, du D-glucose, ou de la cellulose [32], et peut se décomposer en oximes [33], phénylhydrazones [34], p-nitro-phénylhydrazones [35], semioxazones [36], semicarbazones ou azines [37]. D'où la véritable question : combien de 5-HMF sont formés à partir de la base de Schiff initiale ?

Pour faire progresser la science chimique, dans cette occurrence, on pourrait se demander si la clé n'est pas dans la quantification des phénomènes, au lieu de leur simple description « naturaliste ».

Quelle est l'importance réelle des condensations de Maillard au cours de la cuisson des aliments ?

La couleur pourrait faire l'objet d'études, mais on pourrait aussi se focaliser sur l'odeur (qu'on évitera de nommer « arôme », puisque ce mot est réservé aux plantes aromatiques), ou encore sur les transformations chimiques de nutriments particuliers. Nous avons besoin de résultats expérimentaux afin de tenir un discours chimique plus précis et plus juste.

L'auteur remercie le Professeur Arnaud Haudrechy (Université de Reims-Champagne Ardennes) pour sa relecture compétente, attentive et amicale.

Références

- https://scholar.google.fr/scholar?q=%22maillard+reaction%22&btnG=&hl=fr&as_sdt=0%2C5, dernier accès 30/11/2015.
- www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/?term=%22maillard+reaction%22, dernier accès 30/11/2015.
- Ling A.R., Malting, *J. Inst. Brew.*, **1908**, *14*, p. 494.
- Maillard L.-C., Action des acides aminés sur les sucres ; formation des mélanoidines par voie méthodique, *C. R. Acad. Sci.*, **1912**, *154*, p. 66.
- Rivail J.L., Louis Camille Maillard, « bienfaiteur de l'humanité », Communication de l'Académie Stanislas, Nancy, 15 avril **2005**.
- The Maillard Reaction in Food and Medicine*, J. O'Brien, H.E. Nursten, M.J.C. Crabbe, J. Ames (eds), The Royal Society of Chemistry, **1998**. www.imars.org
- Hodge J.E., Chemistry of browning reactions in model systems, *J. Agric. Food Chem.*, **1953**, *1*, p. 928.
- Defaye J., Fernandez J.M., Protonic and thermal activation of sucrose and the oligosaccharide composition of caramel, *Carbohydr. Res.*, **1994**, *256*, p. C1.
- Schiff H., Eine neue Reihe organischer Diamine, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1866**, *140*, p. 92.
- Qin W., Long S., Panunzio M., Biondi S., Schiff bases: a short survey on an evergreen chemistry tool, *Molecules*, **2013**, *18*, p. 12264.
- Sachsse R., Über einige stickstoffhaltige Verbindungen des Milchsuckers, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1871**, *4*, p. 834.
- Fischer E., Verbindungen des Phenylhydrazins mit den Zuckerarten, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1884**, *17*, p. 579.
- Sorokin B., Ueber Anilide der Glycose, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1886**, *19*, p. 513.
- Wrodnigg T.M., Eder B., *The Amadori and Heyns Rearrangements: Landmarks in the History of Carbohydrate Chemistry or Unrecognized Synthetic Opportunities?*, Topics in Current Chemistry, vol. 215, Springer Verlag, **2001**, p. 115-152.
- Kawamura S., Seventy Years of the Maillard Reaction, in *The Maillard Reaction in Foods and Nutrition*, G. Waller *et al.* (eds), ACS Symposium Series, American Chemical Society, **1983**.
- Belitz H.D., Grosch W., Chapter 4. Carbohydrates, In *Food Chemistry*, 2nd ed., H.D. Belitz, W. Grosch (eds.), Springer, **1999**, p. 252-257.
- This H., Molecular gastronomy, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, p. 83.
- Eriksson C., *Maillard Reactions in Food: Chemical, Physiological, and Technological Aspects* (Progress in Food and Nutrition Science, vol. 5), **1891**, Permann Press.
- Yaylayan V., Classification of the Maillard reaction: a conceptual approach, *Trends Food Sci. Technol.*, **1997**, *8*, p. 13.
- This H., Molecular gastronomy, a chemical look to cooking, *Acc. Chem. Res.*, **2009**, *42*, p. 575.
- Hodge J.E., Chemistry of browning reactions in model systems, *J. Agric. Food Chem.*, **1953**, *1*, p. 928.
- Discoveries in Photosynthesis*, Govindjee, J.T. Beatty, H. Gest, J.F. Allen (eds), Advances in Photosynthesis and Respiration, Springer, **2005**, vol. 20, p. 67.
- Caventou J.-B., *Traité élémentaire de pharmacie théorique : d'après l'état actuel de la chimie*, L. Colas, Paris, **1819**, p. 206.
- Florin M., *Comparative Biochemistry V5 : A Comprehensive Treatise*, Academic Press Inc., **1963**, p. 367.
- Valverde J., This H., ¹H NMR quantitative determination of photosynthetic pigments from green beans (*Phaseolus vulgaris* L.), *J. Agric. Food Chem.*, **2008**, *56*, p. 314.
- Mottram D.S., Wedzicha B.L., Dodson A.T., Acrylamide is formed in the Maillard reaction, *Nature*, **2002**, *419*, p. 448.
- Rizzi G.P., Chemical structure of coloured Maillard reactions products, *Food Rev. Int.*, **1997**, *13*, p. 1.
- Hoffman T., Quantitative studies on the role of browning precursors in the Maillard reaction of pentoses and hexoses with L-alanine, *Eur. J. Food Technol.*, **1999**, *209*, p. 113.
- Smets K., Schreurs S., Carleer R., Yperman J., Valorization of raspberry seed cake by flash and slow pyrolysis: product yield and characterization of the liquid and solid fraction, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2014**, *107*, p. 289.
- Despax-Machefel S., Développement de méthodologies de synthèse d'hydroxyméthylfurfural à partir de biomasse lignocellulosique, Thèse Université Reims-Champagne Ardennes, **2013**.
- Lewkowski H., Synthesis, chemistry and applications of 5-hydroxymethylfurfural and its derivatives, *ARKIVOC*, **2001**, *1*, p. 17.
- Bonner W.A., Roth M., The conversion of D-xylose-1-C14 into 2-furaldehyde- α -C14, *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, *81*, p. 5454.
- Cottier L., Descotes G., Neyret C., Nigay H., Pyrolyse de sucres : analyse des vapeurs de caramels industriels, *Industries Alimentaires & Agricoles*, **1989**, p. 567.
- Bonner T.G., Bourne E.J., Ruszkiewicz M., The iodine-catalysed conversion of sucrose into 5-hydroxy-methylfurfuraldehyde, *J. Chem. Soc.*, **1960**, p. 787.
- Morikawa S., Synthesis of hydroxymethylfurfural and 2,5-furandicarboxaldehyde, *Noguchi Kenkyusho Jiho*, **1978**, *21*, p. 25.
- Mednick M.L., The acid-base-catalyzed conversion of aldohexose into 5-(hydroxymethyl)-2-furfural, *J. Org. Chem.*, **1962**, *27*, p. 398.



Hervé This

est directeur du Centre international de gastronomie moléculaire AgroParisTech-INRA*.

* Centre international de gastronomie moléculaire AgroParisTech-INRA, Groupe de Gastronomie moléculaire (Laboratoire de chimie analytique, UMR GENIAL, AgroParisTech-INRA, Université Paris-Saclay, F-91300 Massy), 16 rue Claude Bernard, F-75005 Paris.
Courriel : herve.this@paris.inra.fr

Les polymères codés

Une nouvelle propriété de la matière synthétique

Jean-François Lutz

Résumé Les polymères codés sont des macromolécules permettant de stocker de l'information à l'échelle moléculaire grâce à des séquences contrôlées de monomères. Cette nouvelle classe de macromolécules synthétiques est inspirée par l'ADN et sa capacité à stocker de grandes quantités d'information génétique. Mais dans ces polymères, l'alphabet moléculaire utilisé pour coder les séquences n'est pas nécessairement biologique. Par exemple, des séquences binaires peuvent être créées en utilisant deux monomères définis arbitrairement comme bit-0 et bit-1. Des procédés de synthèse multi-étapes accélérés sont utilisés pour écrire cette information, qui peut par la suite être lue à l'aide de techniques de séquençage. L'information moléculaire peut également être effacée dans certains cas. Ces polymères codés ouvrent de nouvelles perspectives technologiques, notamment dans les domaines du stockage de données à long terme, des communications sécurisées et des technologies anti-contrefaçons.

Mots-clés Chimie des polymères, codage moléculaire, séquences, séquençage, stockage de données.

Abstract **Information-containing macromolecules: a new property of synthetic matter**

Information-containing macromolecules are polymers that contain a message encoded by a defined sequence of monomers. Similarly to DNA in Nature, these polymers allow information storage at the molecular level. Different types of monomer-based alphabets can be used to code the sequences in such polymers. For instance, digital information can be implemented using two monomers defined as 0-bit and 1-bit. Accelerated iterative chemistry on solid supports is typically used to write information in the polymer chains. The coded sequences message can be afterwards read using a sequencing technique, and also erased in some cases. This new class of synthetic macromolecules opens up unprecedented technological options in the fields of long-term data storage, secure communications and anti-counterfeit technologies.

Keywords **Polymer chemistry, information-containing macromolecules, sequence-controlled polymers, sequencing, data storage.**

Les polymères synthétiques ont envahi notre vie quotidienne depuis la seconde moitié du XX^e siècle. Ce succès phénoménal est dû aux innombrables propriétés et avantages des matières plastiques. Par exemple, les propriétés mécaniques, rhéologiques, thermiques, optiques, électriques et auto-organisatrices des polymères ont été largement exploitées dans un grand nombre de produits industriels. Ces grandes propriétés sont connues depuis bien des années et l'on pourrait croire, à tort, que la science des polymères est une discipline figée. Pourtant, des propriétés majeures des macromolécules restent encore inexploitées. Par exemple, le fait que les polymères permettent de stocker de l'information à l'échelle moléculaire est une option qui a été largement sous-exploitée jusqu'ici dans le domaine des matériaux synthétiques [1]. Cette propriété est pourtant bien connue des biologistes puisque l'ADN permet de stocker l'information génétique dans tous les organismes vivants [2]. Dans ce polymère naturel, l'information est inscrite à l'échelle moléculaire par une séquence contrôlée de monomères, en l'occurrence les nucléotides A, T, G et C (*figure 1a*). À cet égard, l'ADN n'a pourtant rien d'unique. En effet, si certaines propriétés de l'ADN comme l'autoréplication sont loin d'avoir été recréées sur des macromolécules synthétiques, la formation de séquences codées de monomères est concevable sur des chaînes non naturelles (*figure 1b*).

La raison principale pour laquelle les polymères synthétiques codés n'ont pas été étudiés jusqu'à très récemment est que le contrôle des séquences de monomères n'est pas aussi facile à obtenir en chimie de synthèse qu'en biologie [3]. Les polymères synthétiques sont essentiellement préparés par deux grands procédés qui sont les polymérisations en chaîne et les polycondensations. Si ces méthodes sont très pratiques pour obtenir de gros tonnages de polymères, elles ne permettent qu'un contrôle très sommaire sur les séquences de monomères. Le plus souvent, les séquences formées dans ces procédés sont aléatoires, même si des copolymères un peu plus élaborés tels que des copolymères à blocs, alternés ou périodiques peuvent être obtenus dans certains cas [4]. Cependant, cette situation a considérablement évolué au cours de ces cinq dernières années. En effet, la synthèse de polymères à séquences contrôlées est devenue un domaine de recherche très populaire [3]. Par exemple, des solutions efficaces ont été proposées pour contrôler les séquences de monomères dans des polymérisations en chaîne [5-7]. Toutefois, ces approches restent insuffisantes pour préparer des polymères contenant de l'information codée car elles génèrent des structures qui ne sont pas parfaitement isomoléculaires [8]. Pour obtenir des copolymères plus finement contrôlés, de nouveaux procédés de synthèse doivent être développés. Ces méthodes peuvent être complètement nouvelles mais

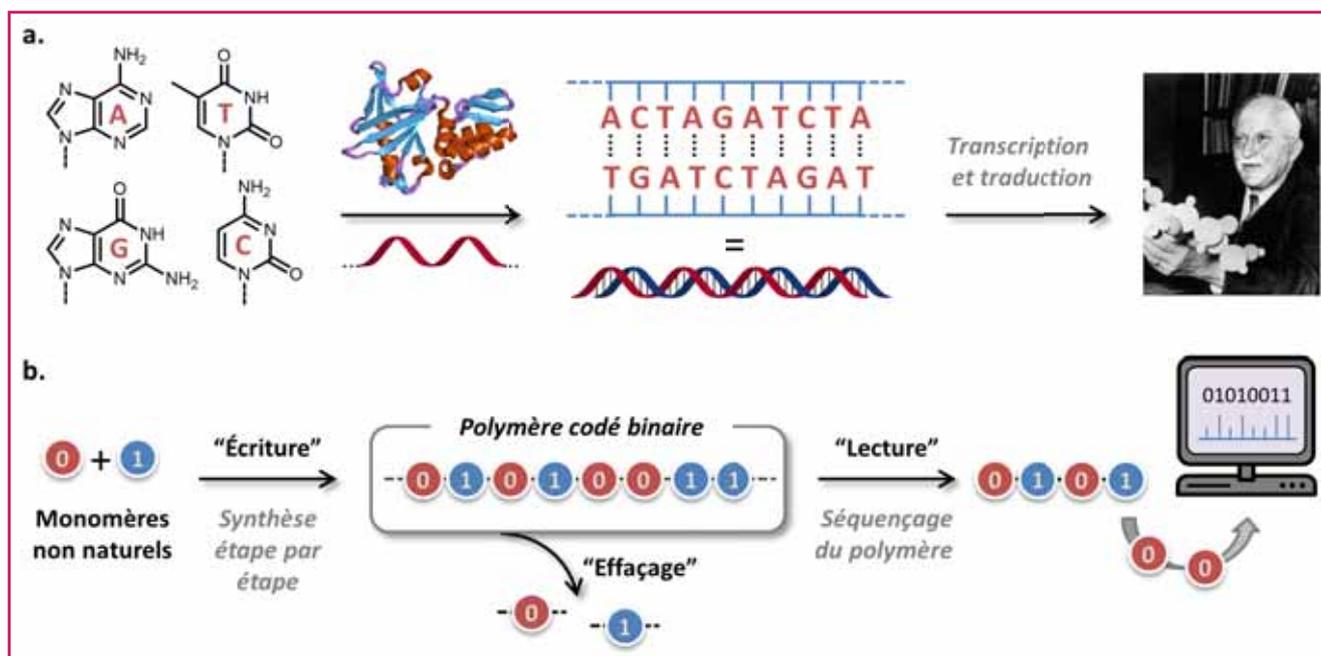


Figure 1 - Exemples de polymères contenant de l'information. L'ADN stocke l'information génétique à l'aide de séquences contrôlées de monomères A, T, G et C. Cette information peut être ensuite transcrite et traduite en protéines et constitue la base de toute matière vivante (Hermann Staudinger par exemple). (b) À l'instar de l'ADN, les polymères synthétiques peuvent aussi contenir de l'information (binaire par exemple) codée à l'échelle moléculaire par des séquences ordonnées de monomères.

peuvent aussi être importées d'autres disciplines comme la biologie moléculaire, la biochimie, la chimie supramoléculaire ou la chimie organique. Par exemple, des polymères non naturels isomoléculaires peuvent être synthétisés par ingénierie génétique, par polymérisation sur une matrice d'ADN [9], à l'aide de machines moléculaires catalytiques [10], ou par synthèse en phase solide [11].

Ces nouvelles voies de synthèse permettent désormais d'envisager des polymères synthétiques contenant de l'information [1]. Il est toutefois important de spécifier que la notion d'« information moléculaire » peut être interprétée de différentes façons. Pour beaucoup, cette notion est liée à la chimie des protéines, et dans ce cas, le contrôle des séquences de monomères est perçu comme une stratégie permettant de contrôler le repliement macromoléculaire [12]. En d'autres termes, le message moléculaire de la structure primaire « code » une structure secondaire, voire une structure plus complexe. Le domaine des foldamères est un bon exemple de ce type de stratégie, où de courtes séquences non naturelles sont transcrites en des structures fonctionnelles très élaborées [13-14]. La nouvelle famille des polymères codés est davantage inspirée par l'ADN et sa capacité à stocker des données que par les protéines [2]. Dans ces macromolécules, les unités monomères sont utilisées comme un langage pour « écrire » un message à l'échelle moléculaire. Ce message peut être de différentes natures, par exemple numérique (langage binaire), génétique (langage quaternaire), chiffré ou textuel. Un message binaire peut ainsi être écrit sur un polymère non naturel en utilisant deux monomères définis arbitrairement comme bit-0 et bit-1 (figure 1b). Quel que soit le type d'alphabet moléculaire utilisé, ces polymères permettent de stocker l'information à l'échelle moléculaire. Il est également possible de « lire » cette information à l'aide de techniques de séquençage, empruntées à la génomique ou à la protéomique [15]. Ainsi, les polymères codés ne sont pas conçus pour élaborer des structures moléculaires fonctionnelles mais comme des supports d'information. Parmi les

applications possibles de ces polymères, on peut évoquer le stockage de données à long terme, les communications sécurisées et les codes-barres moléculaires anti-contrefaçons [1]. Certaines de ces nouvelles applications ont déjà été étudiées avec de l'ADN artificiel [2]. Par exemple, il a été montré récemment qu'il est possible de stocker jusqu'à un mégaoctet d'information sur des chaînes d'ADN [16-17]. Il a aussi été proposé que l'ADN encapsulé dans des matrices de silice pourrait permettre de stocker des données pour des millions d'années [18]. Toutefois, l'ADN n'est peut-être pas une macromolécule idéale pour toutes ces nouvelles applications qui sont plus proches de la science des matériaux que de la biologie. Il semble donc raisonnable de penser que des polymères synthétiques, plus faciles à préparer, plus pratiques et moins coûteux pourraient être une alternative intéressante à l'ADN pour ces nouvelles applications. Dans ce contexte, notre équipe de recherche à l'Institut Charles Sadron a développé au cours de ces deux dernières années un certain nombre de polymères codés non naturels et démontré que ces nouvelles structures présentaient un grand nombre d'avantages par rapport aux biopolymères. Ces récentes découvertes ainsi que leurs implications technologiques sont décrites dans la suite de cet article.

Écriture : synthèse des polymères codés

Un polymère codé contient par définition un message moléculaire qui peut être lu par une technique de séquençage ou interprété par un autre biais, par exemple par association spécifique ou par reconnaissance moléculaire [1]. Dans tous les cas de figure, cela implique que le message écrit sur le polymère doit être « lisible » et donc que la séquence de monomères soit parfaitement contrôlée. En d'autres termes, ces polymères doivent être isomoléculaires, et de ce fait, la plupart des techniques classiques de polymérisation ne peuvent pas être utilisées pour les préparer. Même des méthodes très performantes comme la polymérisation anionique vivante

ou la polymérisation radicalaire contrôlée ne sont pas suffisantes pour fabriquer ces polymères car elles génèrent des défauts de composition [8]. Parmi les méthodes connues pour préparer des polymères isomoléculaires, la synthèse en phase solide est probablement l'approche la plus efficace. Cette technique a été à l'origine développée par Merrifield pour la synthèse peptidique et permet de créer des oligomères à séquences contrôlées en attachant les monomères un par un sur un support solide [19]. Toutefois, cette méthode est principalement utilisée pour la synthèse d'oligomères car les réactions de couplage sont longues et nécessitent des groupes protecteurs.

Au cours de ces dernières années, il a été montré que la chimie en phase solide peut être considérablement simplifiée [11]. En effet, si la synthèse des peptides requiert des conditions expérimentales bien précises imposées par la structure fonctionnelle de ces biopolymères, la synthèse de polymères non naturels est bien plus flexible et peut faire appel à des chimies beaucoup plus diversifiées. Par exemple, notre équipe a montré que des polymères codés peuvent être aisément synthétisés sans avoir recours à des chimies de protection et de déprotection. Pour ce faire, des processus chimiosélectifs sont employés [11]. Nous utilisons par exemple une stratégie nommée « AB + CD » dans laquelle deux monomères AB et CD portant des fonctions chimiques A, B, C et D sont attachés successivement l'un à l'autre. Dans ce procédé, la fonction A réagit uniquement avec la fonction C et la fonction B uniquement avec D. Par exemple, un monomère contenant un acide carboxylique (A) et un alcyne (B) et un

monomère contenant une amine primaire (C) et un azoture (D) permettent de synthétiser facilement des poly(triazoles amide)s isomoléculaires (figure 2a) [20]. De plus, un codage binaire peut être implémenté sur le polymère en utilisant deux monomères AB différents, l'un portant un méthyle (1) et l'autre pas (0) [21]. En d'autres termes, la séquence codée peut être créée en utilisant trois monomères : deux monomères codants de type AB (0 et 1) et un espaceur moléculaire de type CD. Il est important de spécifier que les groupes latéraux méthyle ou proton utilisés ici pour le codage n'ont rien de commun avec les codes moléculaires de la biologie comme les nucléobases ou les acides aminés. Le système binaire CH₃/H est un code simple qui facilite la synthèse mais reste viable pour un séquençage efficace (cf. paragraphe suivant). Toutefois, la synthèse des poly(triazole amide)s reste pour l'instant limitée à de courtes séquences car les deux réactions de couplages utilisées dans ce processus – la chimie de cycloaddition de Huisgen (étape (i) sur la figure 2a) et le couplage acide carboxylique-amine primaire (étape (ii) sur la figure 2a) – requièrent des temps de réaction relativement longs. Dans ce contexte, nous avons étudié plus récemment des chimies permettant d'accélérer ces processus de synthèse chimiosélectifs. Par exemple, l'utilisation successive d'un couplage amine-anhydride (étape (i) sur la figure 2b) et d'un couplage radicalaire (étape (ii) sur la figure 2b) permet de préparer facilement des poly(alcoxyamine amide)s isomoléculaires. Ces synthèses sont assez rapides et les macromolécules codées qui en résultent sont extrêmement intéressantes d'un point de vue applicatif (cf. paragraphes suivants).

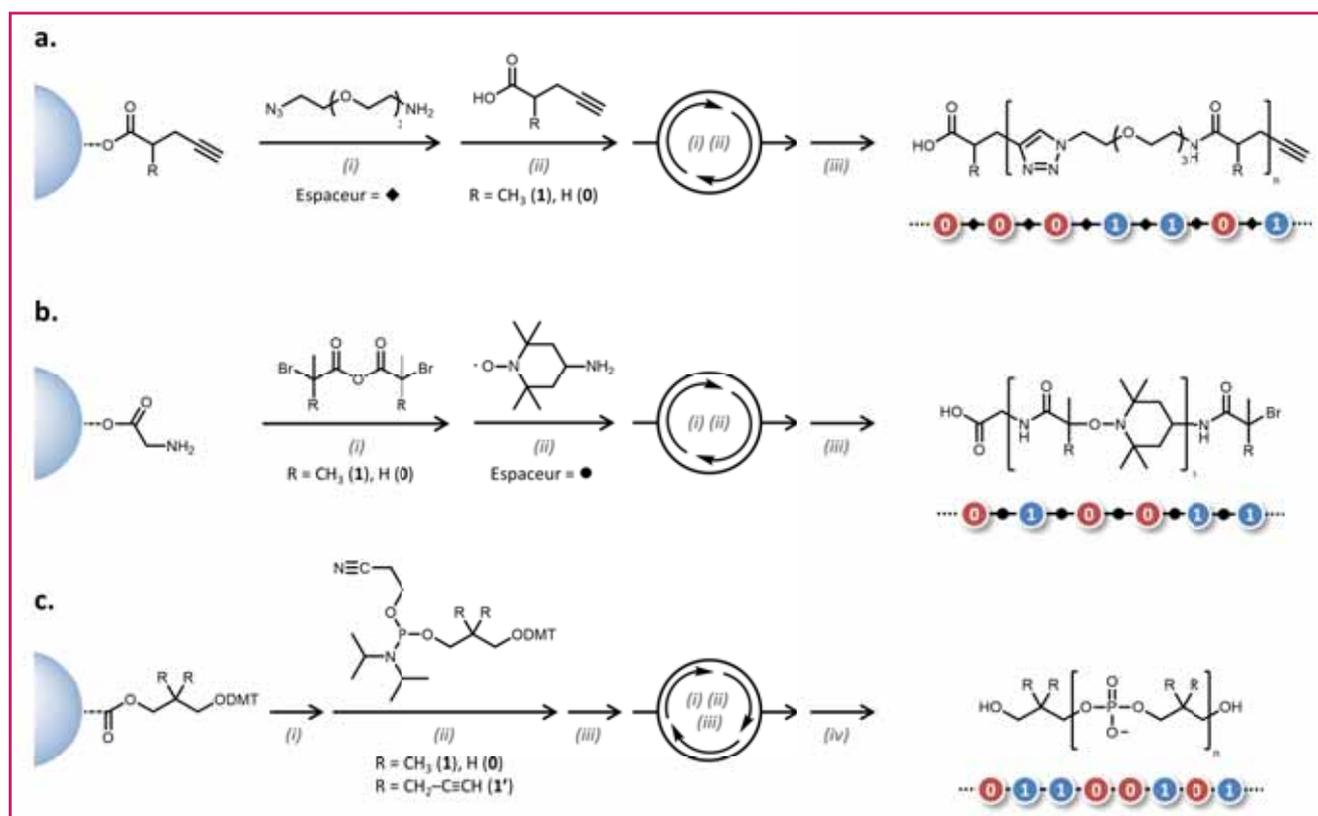


Figure 2 - Différentes voies de synthèse étudiées dans notre laboratoire pour la synthèse de polymères isomoléculaires codés. Les demi-sphères bleues représentent des supports solides. (a) Synthèse de poly(triazole amide)s codés obtenus par des cycles chimiosélectifs faisant intervenir (i) une cycloaddition alcyne-azoture de Huisgen et (ii) un couplage amine-acide carboxylique [20-22]. L'étape (iii) est le clivage. (b) Synthèse de poly(alcoxyamine amide)s codés obtenus par des cycles chimiosélectifs faisant intervenir (i) un couplage amine-anhydride et (ii) un couplage radicalaire [23-24]. Le polymère est détaché du support par une réaction de clivage (iii). (c) Synthèse de polyphosphodiester codés par couplage phosphoramidite [25-26]. Cette chimie implique des cycles de (i) déprotection, (ii) couplage, (iii) oxydation. Après la synthèse, les polymères sont détachés du support par une réaction de clivage (iv).

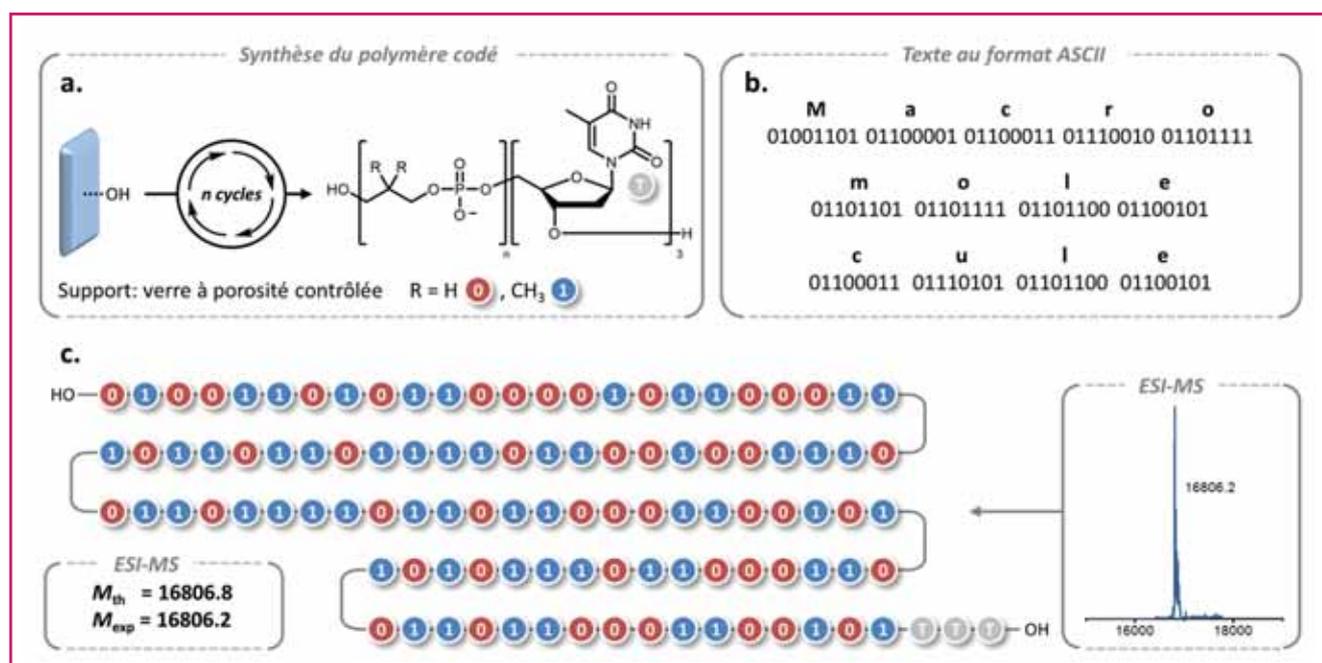


Figure 3 - Synthèse de longues chaînes codées contenant un message binaire interprétable [26]. (a) Ces polymères sont synthétisés par une chimie de type phosphoramidite (cf. figure 2c) sur un support en verre poreux (symbolisé par la surface bleue). La séquence a été préparée avec un synthétiseur d'ADN et est initiée par trois nucléotides de thymine. (b) Le message codé sur le polymère est de type ASCII étendu. Huit monomères consécutifs (1 octet) désignent un caractère. Le polymère contient 13 octets qui codent le mot « Macromolecule » en anglais. (c) Caractérisation de la séquence codée par spectrométrie de masse ESI. Le spectre montré sur la droite est un pic déconvolué obtenu par Laurence Charles à l'Université d'Aix-Marseille.

De plus, il n'est pas forcément nécessaire de synthétiser les polymères monomère par monomère dans une approche « AB + CD ». Ces processus peuvent être simplifiés, par exemple à l'aide de stratégies convergentes [22, 24]. En effet, il est possible d'utiliser des bibliothèques d'oligomères (dyades ou triades) pour former de longues séquences codées. Dans ce type d'approches, les polymères sont formés par couplages successifs d'oligomères sur un support solide [22, 24].

Les temps de synthèse des polymères codés peuvent également être réduits à l'aide de réactions de couplage très efficaces, empruntées à la biochimie. Par exemple, le couplage phosphoramidite, utilisé en général pour la synthèse d'oligonucléotides, permet d'obtenir de hauts rendements en des temps très courts [27]. Ce procédé n'est pas chimiosélectif et fait appel à des cycles de trois étapes déprotection/couplage/oxydation (étapes (i), (ii) et (iii) sur la figure 2c). Toutefois, cette chimie a été si optimisée pour la synthèse d'ADN que chaque cycle peut être effectué en quelques minutes. Nous avons montré très récemment que les couplages phosphoramidites sont très pratiques pour synthétiser des polymères codés non naturels [25]. Dans ce cas, il est important de préciser que les monomères utilisés n'ont rien en commun au niveau structurel avec les nucléotides d'ADN. Ces polymères codés peuvent être synthétisés manuellement sur des résines de polystyrène réticulé [25] ou de manière automatisée sur un support de verre poreux [26]. Dans ce dernier cas, de longues chaînes codées peuvent être obtenues en quelques heures. Dans l'exemple montré sur la figure 3, un polymère codé isomoléculaire contenant 107 unités monomères (104 unités codées et trois nucléotides de thymine) a été préparé. La structure primaire de ce polymère contient un message écrit en ASCII étendu, à savoir que huit unités monomères (soit 1 octet moléculaire) représentent un caractère. En l'occurrence, le mot « Macromolecule » en anglais est inscrit sur la chaîne codée. Cette macromolécule est le premier

exemple de polymère non naturel contenant un message textuel stocké à l'échelle moléculaire.

Lecture : séquençage des polymères codés

Différentes techniques analytiques peuvent être utilisées pour lire l'information inscrite sur des polymères codés. Ici encore, le domaine des polymères synthétiques peut s'inspirer de la biologie moderne, et en particulier de la génomique et de la protéomique [15]. En effet, les outils analytiques utilisés pour caractériser les séquences de copolymères classiques, tels que des copolymères statistiques ou alternés, ne sont pas suffisants pour déchiffrer intégralement des séquences codées. Il est donc nécessaire de développer de vraies méthodes de séquençage pouvant s'appliquer aux polymères codés non naturels. Différentes approches semblent viables ; par exemple des séquençages par dégradation macromoléculaire, par analyse dans des nanopores biologiques ou synthétiques, par microscopie à effet tunnel ou par spectrométrie de masse tandem (MS/MS) peuvent être envisagés. Cette dernière méthode s'est avérée, pour l'instant, la plus efficace pour lire des séquences binaires codées. En étroite collaboration avec l'équipe de Laurence Charles de l'Université d'Aix-Marseille, nous avons étudié les séquençages des poly(triazole amide)s et des poly(alcoxyamine amide)s [23, 28-29]. Cette dernière classe de macromolécules s'est révélée particulièrement prometteuse. En effet, les poly(alcoxyamine amide)s sont très faciles à lire par spectrométrie de masse tandem (figure 4). Ceci est dû au fait que les liaisons alkoxyamines fragiles se fragmentent préférentiellement en MS/MS. Il est ainsi aisé de corréler ces fragments à une structure primaire codée. Le séquençage se fait d'ores et déjà en quelques minutes mais il est même envisageable de réduire les temps de mesure à l'aide de programmes

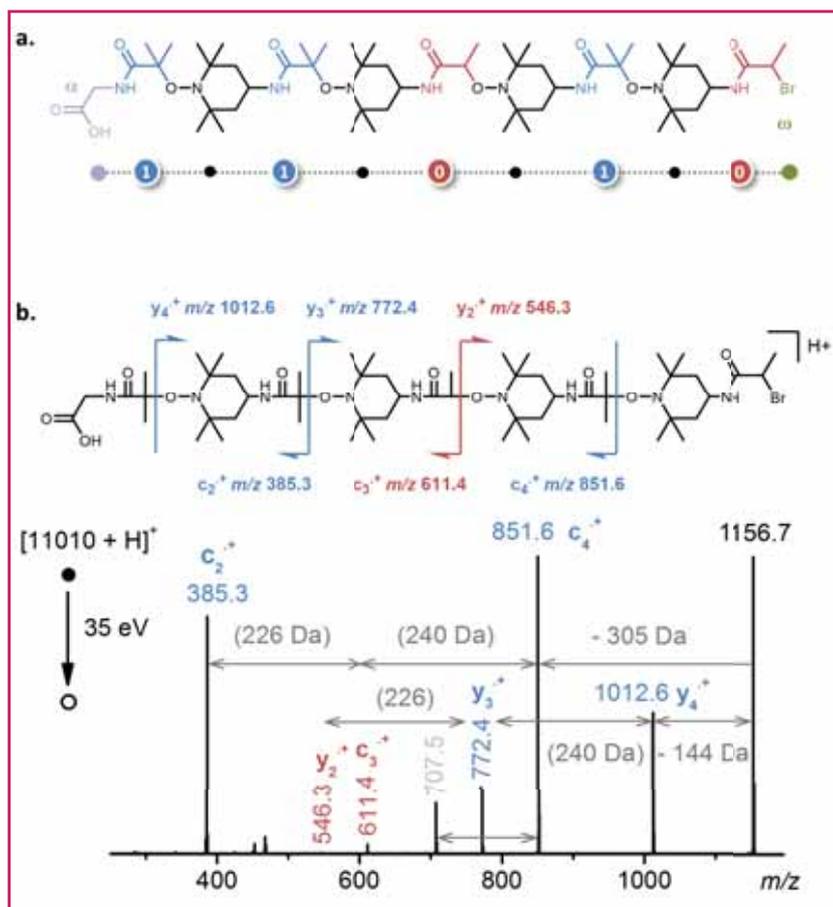


Figure 4 - Séquençage d'un polymère binaire par spectrométrie de masse tandem [23]. (a) Structure développée du polymère codé possédant des bouts de chaînes α - et ω -définis. Ce polymère est un poly(alcoxyamine amide) (cf. figure 2b) qui contient la séquence binaire 11010. (b) Spectre de masse MS/MS obtenu pour ce polymère. L'analyse des fragments permet de lire facilement la séquence. Cette mesure a été effectuée par Laurence Charles à l'Université d'Aix-Marseille.

informatiques permettant un traitement automatisé des spectres de fragmentation. Dans l'absolu, le séquençage MS/MS des poly(alcoxyamine amide)s est probablement plus facile que celui de l'ADN ou des protéines [23]. Cela est dû au fait que la structure moléculaire de ces polymères peut être adaptée pour faciliter la lecture (par exemple en changeant la nature des liaisons alcoxyamines). Cela n'est bien sûr pas possible avec des macromolécules naturelles puisque leurs structures moléculaires sont imposées par l'évolution et la biologie. En ce sens, les polymères codés synthétiques sont probablement bien plus prometteurs que les biopolymères pour des applications dans les domaines du stockage de données ou de l'étiquetage moléculaire (cf. paragraphe suivant).

Propriétés et applications

Les polymères codés ouvrent un tout nouveau champ d'applications pour les polymères synthétiques. Parmi les applications envisageables, le stockage moléculaire de données est, bien sûr, une possibilité évidente. Toutefois, il est important de préciser que ce type de polymères est bien loin de conduire à la création d'un « disque dur en plastique » comme cela a parfois été évoqué dans la presse. Il semble en effet très difficile d'envisager des mémoires vives fonctionnant avec de tels polymères, sachant que leurs modes d'écriture

et de lecture sont loin d'être compatibles avec les exigences de l'informatique moderne. Par contre, les polymères codés sont très prometteurs pour stocker de l'information sur de très longues échelles de temps. En effet, il est désormais bien établi qu'un certain nombre de matières plastiques se dégradent très lentement, même lorsqu'elles sont abandonnées dans le sol ou les océans où les conditions physiques, chimiques, bactériologiques et mécaniques sont pourtant propices à la dégradation. Mais ce qui est un grave problème pour notre environnement pourrait être un grand avantage dans un autre contexte technologique. Ainsi, des polymères codés peu dégradables pourraient permettre de stocker des messages importants (par exemple des banques de données génétiques) pour des milliers d'années, ce qui est clairement inenvisageable sur des supports de stockage classiques. Il semble même possible de stocker des données pour des millions d'années en encapsulant ces polymères dans des matrices inorganiques [18]. Il est très important de préciser que ce type d'application ne requiert pas de très longues chaînes macromoléculaires. Il a déjà été montré dans le cas du stockage sur ADN [16-17] que de grandes quantités d'information peuvent être stockées à l'aide de bibliothèques de chaînes relativement courtes, par exemple contenant autour de 100 à 150 unités monomères codées. Dans ce cas, chaque chaîne contient un fragment du message codé et une courte séquence de type « code-barres » permettant de localiser le polymère dans la bibliothèque. Si ce type d'application est concevable avec l'ADN comme avec les polymères codés synthétiques, ces derniers présentent un certain nombre d'avantages comme une lecture facilitée (cf. paragraphe précédent), des temps de stockage plus longs, mais aussi la possibilité de créer de nouvelles propriétés, telles que l'effacement sur demande [23], qui sont moins facilement atteignables avec des biopolymères.

Outre le stockage de données à long terme, les polymères codés pourraient être utilisés dans un grand nombre d'autres applications, par exemple pour développer des codes-barres moléculaires anti-contrefaçons [1]. Ces étiquettes moléculaires pourraient être mélangées en toute petite quantité ou attachées de manière covalente à des produits industriels à haute valeur ajoutée, comme des produits de luxe, des composants électroniques ou des médicaments coûteux. Il serait ainsi possible de distinguer aisément par séquençage, ou même à l'aide de méthodes de reconnaissance moléculaire plus directes, ces produits industriels de leurs contrefaçons. Pour aller encore plus loin, il est tout à fait possible d'envisager de passer de simples séquences codées à des séquences cryptées. En effet, des algorithmes cryptographiques pourraient être utilisés pour rendre les séquences de monomères difficilement compréhensibles sans une clé de chiffrement. Ces polymères cryptés pourraient être intéressants pour des applications anti-contrefaçons mais aussi dans le domaine des transmissions sécurisées.

Conclusion et perspectives

Les polymères codés annoncent probablement une nouvelle ère dans la science des polymères. En effet, ce nouveau

type de macromolécules crée un pont entre les domaines trop longtemps séparés des « plastiques » synthétiques et des biopolymères. Toutefois, ces polymères n'ont pas plus pour vocation de remplacer les gros tonnages de polymères de commodité que de se substituer aux polymères biologiques. En effet, ils ouvrent de tous nouveaux horizons applicatifs et technologiques, par exemple dans les domaines du stockage de données et de l'étiquetage moléculaire. Comme cela a été montré dans cet article, la structure primaire de ces polymères peut être écrite intentionnellement, lue et même effacée. En outre, leur synthèse et leur lecture sont de plus en plus aisées et il est raisonnable de penser que ces aspects seront encore améliorés à l'avenir. À cet égard, il est important de rappeler que ce domaine de recherche n'a que deux ans. Les performances des polymères codés sont souvent comparées à celles de l'ADN artificiel mais la recherche qui a été consacrée à ces deux domaines est incomparable. À ce titre, les progrès très significatifs qui ont été réalisés au cours de ces deux dernières années pour le développement des polymères synthétiques codés semblent indiquer que ce sujet est en pleine expansion. Ainsi, les copolymères du XXI^e siècle ne seront peut-être plus seulement des séquences aléatoires mais aussi des structures codées de haute précision.

Références

- [1] Lutz J.-F., Coding macromolecules: inputting information in polymers using monomer-based alphabets, *Macromolecules*, **2015**, *48*, p. 4759.
- [2] Colquhoun H., Lutz J.-F., Information-containing macromolecules, *Nat. Chem.*, **2014**, *6*, p. 455.
- [3] Lutz J.-F., Ouchi M., Liu D.R., Sawamoto M., Sequence-controlled polymers, *Science*, **2013**, *341*, p. 1238149.
- [4] Lutz J.-F., Sequence-controlled polymerizations: the next Holy Grail in polymer science?, *Polym. Chem.*, **2010**, *1*, p. 55.
- [5] Pfeifer S., Lutz J.-F., A facile procedure for controlling monomer sequence distribution in radical chain polymerizations, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, p. 9542.
- [6] Satoh K., Matsuda M., Nagai K., Kamigaito M., AAB-sequence living radical chain copolymerization of naturally occurring limonene with maleimide: an end-to-end sequence-regulated copolymer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, p. 10003.
- [7] Hibi Y., Ouchi M., Sawamoto M., Sequence-regulated radical polymerization with a metal-templated monomer: repetitive ABA sequence by double cyclopolymerization, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, p. 7434.
- [8] Lutz J.-F., Writing on polymer chains, *Acc. Chem. Res.*, **2013**, *46*, p. 2696.
- [9] Niu J., Hili R., Liu D.R., Enzyme-free translation of DNA into sequence-defined synthetic polymers structurally unrelated to nucleic acids, *Nat. Chem.*, **2013**, *5*, p. 282.
- [10] Lewandowski B. *et al.*, Sequence-specific peptide synthesis by an artificial small-molecule machine, *Science*, **2013**, *339*, p. 189.
- [11] Trinh T.T., Laure C., Lutz J.-F., Synthesis of monodisperse sequence-defined polymers using protecting-group-free iterative strategies, *Macromol. Chem. Phys.*, **2015**, *216*, p. 1498.
- [12] Anfinsen C.B., Principles that govern the folding of protein chains, *Science*, **1973**, *181*, p. 223.
- [13] Chandramouli N. *et al.*, Iterative design of a helically folded aromatic oligoamide sequence for the selective encapsulation of fructose, *Nat. Chem.*, **2015**, *7*, p. 334.
- [14] Collie G.W. *et al.*, Shaping quaternary assemblies of water-soluble non-peptide helical foldamers by sequence manipulation, *Nat. Chem.*, **2015**, *7*, p. 871.
- [15] Mutlu H., Lutz J.-F., Reading polymers: Sequencing of natural and synthetic macromolecules, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, p. 13010.
- [16] Church G.M., Gao Y., Kosuri S., Next-generation digital information storage in DNA, *Science*, **2012**, *337*, p. 1628.
- [17] Goldman N. *et al.*, Towards practical, high-capacity, low-maintenance information storage in synthesized DNA, *Nature*, **2013**, *494*, p. 77.
- [18] Grass R.N., Heckel R., Puddu M., Paunescu D., Stark W.J., Robust chemical preservation of digital information on DNA in silica with error-correcting codes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, p. 2552.
- [19] Merrifield R.B., Solid phase synthesis (Nobel lecture), *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1985**, *24*, p. 799.
- [20] Pfeifer S., Zarafshani Z., Badi N., Lutz J.-F., Liquid-phase synthesis of block copolymers containing sequence-ordered segments, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, p. 9195.
- [21] Trinh T.T., Oswald L., Chan-Seng D., Lutz J.-F., Synthesis of molecularly encoded oligomers using a chemoselective "AB + CD" iterative approach, *Macromol. Rapid Commun.*, **2014**, *35*, p. 141.
- [22] Trinh T.T., Oswald L., Chan-Seng D., Charles L., Lutz J.-F., Preparation of information-containing macromolecules by ligation of dyad-encoded oligomers, *Chem. Eur. J.*, **2015**, *21*, p. 11961.
- [23] Roy R.K. *et al.*, Design and synthesis of digitally encoded polymers that can be decoded and erased, *Nat. Commun.*, **2015**, *6*, p. 7237.
- [24] Roy R.K., Laure C., Fischer-Krauser D., Charles L., Lutz J.-F., Convergent synthesis of digitally-encoded poly(alkoxyamine amide)s, *Chem. Commun.*, **2015**, *51*, p. 15677.
- [25] Al Ouahabi A., Charles L., Lutz J.-F., Synthesis of non-natural sequence-encoded polymers using phosphoramidite chemistry, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, p. 5629.
- [26] Al Ouahabi A., Kotera M., Charles L., Lutz J.-F., Synthesis of monodisperse sequence-coded polymers with chain lengths above DP100, *ACS Macro Lett.*, **2015**, *4*, p. 1077.
- [27] Beaucage S.L., Caruthers M.H., Deoxyribose phosphoramidites: a new class of key intermediates for deoxypolynucleotide synthesis, *Tetrahedron Lett.*, **1981**, *22*, p. 1859.
- [28] Charles L., Laure C., Lutz J.-F., Roy R.K., MS/MS sequencing of digitally encoded poly(alkoxyamine amide)s, *Macromolecules*, **2015**, *48*, p. 4319.
- [29] Charles L., Laure C., Lutz J.-F., Roy R.K., Tandem mass spectrometry sequencing in the negative ion mode to read binary information encoded in sequence-defined poly(alkoxyamine amide)s, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **2016**, *30*, p. 22.



Jean-François Lutz

est directeur de recherche au CNRS et directeur adjoint de l'Institut Charles Sadron*.

* Precision Macromolecular Chemistry, Institut Charles Sadron, UPR 22 CNRS, BP 84047, 23 rue du Loess, F-67034 Strasbourg Cedex 2. Courriel : jflutz@unistra.fr

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

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

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

Alors vite à vos souris !



Les mouvements des molécules

Des outils en développement pour explorer la matière

Attila G. Császár, Gilberte Chambaud, Roberto Linguerri et Majdi Hochlaf

Résumé	Les mouvements intra- ou intermoléculaires peuvent être identifiés par les expériences, en particulier la spectroscopie, et par les outils de la chimie quantique. L'analyse des mesures spectroscopiques ou les calculs correspondants renseignent sur la structure des systèmes moléculaires. Les développements actuels et à venir, tant expérimentaux que théoriques, permettent d'augmenter la sensibilité et la précision, et de ce fait d'améliorer la compréhension des structures et de la réactivité des systèmes moléculaires. Cet article s'attache à montrer les avancées dans ce domaine et un certain nombre de défis pour le futur.
Mots-clés	Dynamique nucléaire, spectroscopie, réactivité, nouveaux outils théoriques.
Abstract	Molecules in motion: development of new tools to explore molecular structure Intra- and intermolecular motions can be identified and investigated in detail by experimental techniques, in particular high-resolution spectroscopic measurements. The measurements should be complemented by quantum chemical computations. The measured spectroscopic data and the corresponding computations provide a detailed account about the molecular structure and the dynamics of the systems investigated. The past and especially the future developments, in the experiments as well as in the theory, allow improving the accuracy and the sensitivity of the measurements. Consequently, these developments help to improve our general understanding of molecular structures and reactivity of molecular systems. This article presents the progress in this field of research and some of the remaining challenges.
Keywords	Nuclear motion theory, spectroscopy, reactivity, new theoretical tools.

Une revue des différents domaines de la chimie théorique a été présentée dans un récent numéro de *L'Actualité Chimique* [1] ; nous voulons dans cet article montrer les perspectives dans le domaine de l'étude des mouvements des molécules concernant en particulier les mouvements internes (et la spectroscopie) et les ruptures de liaisons (et la réactivité). Les spectroscopies moléculaires rotationnelles, vibrationnelles et électroniques ainsi que les spectroscopies de photoélectrons sont construites à l'aide d'outils analytiques de haute performance développés pour obtenir des informations détaillées sur des systèmes naturels complexes.

Ces systèmes complexes incluent l'atmosphère de la Terre, où la spectroscopie nous aide à quantifier et comprendre par exemple l'effet de serre et la photochimie sur des surfaces, et celle de corps célestes de notre Univers, où les observations spectroscopiques astronomiques permettent de répondre aux grandes questions sur la structure de l'Univers et sa composition chimique, sur les conditions liées à l'existence de la vie ou encore sur la recherche d'exoplanètes. D'autres applications importantes des expériences à haute sensibilité concernent la recherche médicale, ou encore l'étude des caractéristiques qui rendent les combustions plus efficaces et écologiques. Dans le domaine de la réactivité, la recherche s'attache à décrire les actes élémentaires dont l'ensemble définit les mécanismes réactionnels. Ces processus chimiques élémentaires peuvent dans certains cas être maintenant révélés par l'utilisation de sources d'excitations de courtes durées.

Avancer dans la compréhension des mouvements moléculaires complexes impose de recourir à des théories sophis-

tiquées et souvent complexes qui nécessitent de mutualiser les efforts d'équipes de spécialistes afin d'intégrer les différentes compétences, puis de valider et de vérifier de très grands ensembles de données.

État de l'art actuel

Une grande majorité des développements actuels de la chimie théorique se concentre sur la description de systèmes de plus en plus complexes. C'est ainsi que le prix Nobel de chimie 2013 a été décerné à Martin Karplus, Michael Levitt et Arieh Warshel pour les avancées théoriques dans la description, par le calcul, des biomolécules qui sont naturellement des systèmes complexes. Dès qu'ils sont étudiés de manière suffisamment détaillée, de nombreux systèmes et processus moléculaires peuvent aussi être considérés comme complexes. C'est déjà le cas de l'étude du mouvement nucléaire de petits systèmes moléculaires étudiés en haute résolution dans les formalismes dépendant du temps ou stationnaires. Il est maintenant admis que les caractéristiques complexes ne peuvent pas être comprises si on ne considère pas la nature quantique des noyaux atomiques, ce qui nécessite des développements d'une importance exceptionnelle pour la modélisation et l'ingénierie des applications.

On répartit généralement la chimie quantique en deux sous-domaines : la théorie de la structure électronique d'une part et celle des mouvements nucléaires d'autre part. Cette séparation résulte de l'approximation de Born-Oppenheimer [2] qui permet en première approximation de séparer le mouvement des électrons de celui des noyaux, mais, de fait, ces

mouvements ne peuvent pas être véritablement séparés. Les efforts investis par la communauté scientifique pour développer des techniques de détermination des structures électroniques sont considérables et le résultat est que nous disposons de magnifiques outils pour comprendre dans le détail le comportement des électrons dans les molécules, sur des surfaces ou à l'état solide [2]. On peut sans conteste considérer que les théories des mouvements nucléaires sont en retard par rapport aux théories électroniques tant dans leur portée, leur généralité, que dans leur accessibilité.

Les traitements de dynamique nucléaire ont été développés en parallèle, principalement par les spectroscopistes pour étudier les états liés, et par les dynamiciens en utilisant la théorie de la diffusion pour étudier la réactivité et les phénomènes connexes. Les spectroscopistes ont généralement abordé ces problèmes à l'aide d'hamiltoniens phénoménologiques (hamiltoniens empiriques ou semi-empiriques dont les paramètres sont issus de données expérimentales), alors que la théorie de la diffusion utilise un hamiltonien purement quantique. Ceci nécessite la génération de surfaces d'énergie potentielle électronique appropriées (SEP) qui peuvent être obtenues ainsi que d'autres propriétés électroniques avec les outils de la théorie de la structure électronique. Les calculs de spectroscopie, relatifs à la dynamique interne des systèmes, peuvent s'appliquer à de nombreux systèmes, mais les modèles les plus employés sont souvent basés sur des approximations telles que celle du rotateur rigide ou semi-rigide (aucun mouvement interne des molécules), ou encore l'approximation d'oscillations harmoniques ou faiblement anharmoniques [3] au sein des molécules. Ces approximations sont le point de départ de simplifications très utiles mais qui ne s'appliquent avec succès que pour des systèmes relativement rigides, ou lorsque le mouvement de vibration n'est que faiblement excité. Par contre, elles échouent lorsque l'on veut travailler avec une résolution spectrale élevée telle que celle que peuvent fournir les expériences actuelles. La théorie de la diffusion quantique réactive, en revanche, traite la gamme complète des mouvements avec précision, mais elle est en général limitée aux systèmes à trois et quatre atomes [4]. En outre, les processus chimiques élémentaires ne sont généralement pas décrits par les techniques dépendant du temps (en suivant l'évolution d'un paquet d'ondes), alors que pour nombre d'entre eux, il a été prouvé que les effets quantiques sont importants et qu'il faut traiter simultanément les électrons et les noyaux. Ces dernières années, les spectroscopistes et les dynamiciens ont commencé à se rapprocher, poussés par les demandes d'expériences très performantes utilisant par exemple la spectroscopie ultrarapide résolue en temps.

L'interprétation d'expériences complexes nécessite généralement d'avoir recours à des théories avancées. Or il n'existe pas encore d'ensembles cohérents d'outils conviviaux pour un traitement précis des mouvements nucléaires de systèmes microscopiques. Il y a donc un réel besoin d'élaborer un tel ensemble de traitements *ab initio* incluant les effets quantiques des électrons et des noyaux en développant les théories, les algorithmes et les logiciels. Les versions pilotes de ces nouveaux outils conviviaux pourraient être mises à la disposition des expérimentateurs qui les testeraient sur des problèmes concrets en collaboration avec les théoriciens. La demande actuelle de données précises *ab initio* pour interpréter les expériences est énorme car elles sont indispensables pour faire avancer la science et les technologies ; or il n'existe que très peu de codes capables de satisfaire aux normes strictes des conditions expérimentales.

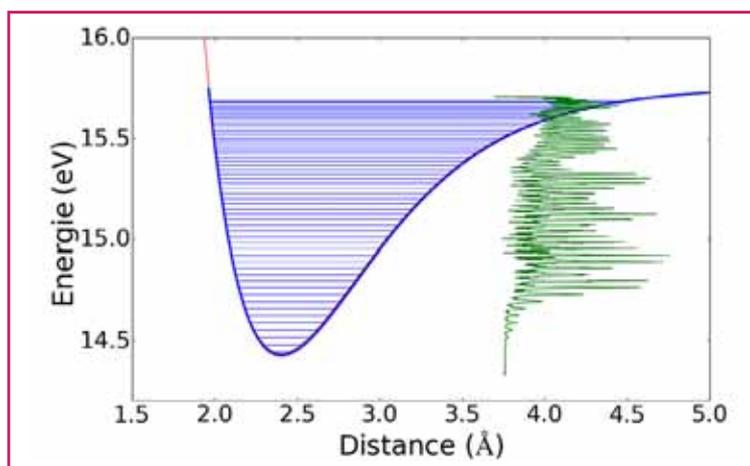


Figure 1 - Spectroscopie photoélectronique de Ar_2 via des états auto-ionisants. Courbe d'énergie potentielle électronique (PES) de Ar_2^+ et niveaux vibrationnels calculés dans ce potentiel [6].

En outre, les codes sophistiqués existants ne peuvent s'appliquer que dans des cas très particuliers et ils ne peuvent être utilisés que par des spécialistes. Leur extension à l'ensemble des systèmes moléculaires constitue un défi et ne peut être réalisée qu'à travers un travail collaboratif dans lequel les échanges entre théoriciens et expérimentateurs sont constants.

Dans le domaine expérimental, nous bénéficions du développement de produits innovants tels que de nouvelles sources de lumière en laboratoire ou associées au rayonnement synchrotron [5], qui ont fait progresser de façon spectaculaire le développement de la haute résolution et celui des instruments de haute sensibilité. Il existe des formes de spectroscopie laser qui peuvent mettre en évidence les concepts les plus fondamentaux de la physique et la chimie quantique. Dans la gamme spectrale de l'ultraviolet lointain, le couplage de la spectroscopie et de la photochimie permet l'étude de photoréactions élémentaires au-dessous et au-dessus du seuil d'ionisation. La chimie quantique et l'expérience contribuent alors à fournir les rapports de branchement des réactions connexes. On peut voir sur la *figure 1* un spectre photoélectronique du système Ar_2 au seuil d'ionisation [6]. Les bandes mesurées correspondent à la population des états vibrationnels les plus bas de Ar_2^+ , alors qu'ils sont *a priori* inatteignables en vertu du principe de Franck-Condon – pour lequel les transitions les plus efficaces se font entre des états dont les fonctions d'onde présentent un fort recouvrement spatial. La comparaison des courbes d'énergie potentielle de l'ion Ar_2^+ obtenues avec les méthodes de calculs *ab initio* actuelles à celles obtenues par reconstruction (selon la méthode RKR, Rydberg-Klein-Rees) ouvre la voie vers de nouvelles investigations théoriques. La spectroscopie VUV (vacuum ultraviolet) conduit également à d'importantes études photodynamiques d'intérêt pour la planétologie et l'astrophysique. Dans l'infrarouge et l'infrarouge lointain (gamme THz), la combinaison d'expériences à haute définition et de la théorie a conduit aux enregistrements de bandes de rotation-vibration correspondant à des mouvements de grande amplitude, résultant par exemple de liaisons hydrogène. Ceci permet une compréhension plus profonde, par exemple, de la structure tridimensionnelle de l'ADN et des protéines, ce qui a très bien été illustré par L. Pray [7].

Les mouvements de grande amplitude exigent des études minutieuses avec des techniques théoriques et instrumentales spéciales. Dans ces études, une combinaison de techniques

spectroscopiques à haute résolution en phase gazeuse et de calculs de chimie quantique de haut niveau permet d'atteindre une bonne connaissance physico-chimique des molécules. Ces mouvements de grande amplitude résultent généralement d'interactions non covalentes et de forces de van der Waals entre molécules ou au sein de grandes molécules flexibles. Ici, l'application de théories avancées de la mécanique quantique du mouvement nucléaire, combinées à la spectroscopie à haute résolution, permet de tester et d'améliorer les potentiels intermoléculaires et, simultanément, de comprendre la nature des forces intermoléculaires mises en jeu et les mouvements dans ces systèmes faiblement liés. La compréhension des forces intermoléculaires et des mouvements de grande amplitude est essentielle pour l'étude des molécules biologiques qui sont des systèmes flexibles de grande dimension. Il en va de même pour de nombreuses molécules présentes dans notre environnement, dans l'atmosphère terrestre et dans le milieu interstellaire (ISM). Les forces intermoléculaires interviennent dans les collisions entre particules à l'état gazeux et elles y induisent des effets tels que l'élargissement et le déplacement des raies spectrales ; c'est ainsi que les spectres de O₂ et N₂, établis à différentes températures et pressions, servent à étalonner les instruments embarqués dans les satellites pour sonder et caractériser l'atmosphère terrestre.

Dans le domaine de la réactivité, on peut souvent considérer qu'une réaction chimique est constituée d'une suite de réactions « élémentaires » qui peuvent chacune être décrite en utilisant la théorie des collisions bimoléculaires, puisqu'elles correspondent à des rencontres entre deux espèces chimiques. La compréhension de la dynamique d'un système au niveau moléculaire est la clé de l'interprétation de la cinétique chimique au niveau macroscopique, notamment pour calculer les taux de réaction thermique, $k(T)$. Le développement de méthodes de jets moléculaires en faisceaux croisés permet aux expérimentateurs d'obtenir toujours plus d'informations détaillées sur les collisions, en particulier les sections efficaces d'état à état. Comprendre tous ces processus élémentaires par la mécanique quantique reste une tâche très difficile, mais qui peut avoir une importance pratique considérable, notamment pour des applications industrielles. Aujourd'hui, il est possible d'aller encore plus loin en prédisant de nouveaux processus et des interactions physiques et chimiques qui pourraient être sondés par spectroscopie. Par exemple, la réactivité sous rayonnement ionisant dans les atmosphères planétaires et le milieu interstellaire ou l'influence de la structure moléculaire sur la réactivité et la composition de ces milieux ne sont pas encore suffisamment comprises.

Comprendre les propriétés de la matière est un objectif essentiel, mais il est encore plus important d'être en mesure de manipuler et de contrôler ces propriétés. En chimie, on sait contrôler les réactions en ajustant des paramètres externes tels que la température, la pression, la concentration, le solvant, ou par addition de catalyseurs. On peut aussi obtenir une sélectivité et une précision plus élevées par une utilisation systématique des lasers qui peuvent offrir la possibilité de contrôler les effets quantiques tels que la cohérence quantique. En chimie traditionnelle, les états quantiques impliqués dans les processus chimiques sont en général peuplés d'une manière non cohérente que l'on décrit comme un « état mixte ». L'utilisation systématique d'impulsions laser pour induire des processus chimiques ouvre la possibilité de créer des superpositions cohérentes de ces mêmes états quantiques, ce qu'on appelle alors des « états purs ». Ces super-

positions cohérentes pourraient considérablement accroître l'efficacité et le contrôle des processus chimiques correspondants et à un coût bien moindre que par des tâtonnements expérimentaux. L'exploitation de cette cohérence quantique dans les processus moléculaires est considérée comme l'un des principaux défis dans les sciences de l'énergie. Le contrôle des réactions chimiques et des mouvements intramoléculaires par des champs électromagnétiques externes ouvre également de nombreuses applications de la chimie et de la physique quantique.

Voies de développement

Afin de pouvoir étudier la plus grande partie des phénomènes moléculaires complexes, y compris dans les conditions les plus extrêmes de températures et de pressions, les principaux axes de développement doivent prendre en compte conjointement les mouvements électroniques et les mouvements nucléaires ; ils doivent les étudier théoriquement, par le calcul et expérimentalement, et considérer les systèmes en phase gazeuse ou condensée, ainsi qu'adsorbés sur des surfaces ou aux interfaces.

Une voie de développement concerne la création de nouvelles stratégies dans les formalismes temporel et stationnaire pour suivre les mouvements nucléaires de systèmes moléculaires de plus en plus complexes (quasi-périodiques ou non) *via* des approches semi-classiques, quantiques ou mixtes. Ces développements de nouveaux modèles théoriques doivent chercher à intégrer de nouvelles méthodes numériques, mathématiques et de calcul dans la théorie du mouvement nucléaire, comme par exemple la théorie des clusters couplés vibrationnels, la décomposition tensorielle, la différentiation automatique, et les techniques de génération automatique de codes. Les méthodologies dans le domaine temporel sont importantes pour de nombreux aspects de la cinétique et de la dynamique chimique et peuvent être combinées avec les technologies classiques ou semi-classiques, telles que QM/MM (mécanique quantique/mécanique moléculaire) [8], la dynamique *ab initio* et les nombreuses variantes des techniques Car-Parrinello. L'aspect expérimental de cet axe repose notamment sur la spectroscopie pompe-sonde et des expériences de contrôle par des lasers. Pour modéliser et comprendre ces expériences, différents volets de la théorie comme la dynamique de paquet d'ondes, les trajectoires de saut de surface (« surface hopping ») et la propagation de la matrice densité seront développés. Cela va de pair avec l'émergence de codes efficaces, nettement plus performants que ceux existant, pour suivre les progrès expérimentaux, en particulier ceux liés à l'utilisation d'équipements modernes, comme le laser à électrons libres européens (XFEL), qui permettra de largement repousser les limites dans ce domaine. Les nouveaux développements de sources lasers ultrarapides (femto- ou attosecondes) permettent de corrélérer les mouvements des électrons et des ions au-delà de l'approximation de Born-Oppenheimer [9-10]. Des développements théoriques dans ce domaine sont nécessaires, et ces développements doivent se faire sous une forme facilement accessible pour les non-experts.

Une autre voie de développement concerne le traitement spectroscopique de grands systèmes par des outils et des interfaces logicielles ouvertes et modulaires. En spectroscopie électronique, l'approche usuelle pour l'étude des grands systèmes consiste simplement à calculer les énergies d'excitation verticales à partir de la configuration géométrique d'équilibre du complexe, puis d'« habiller » la raie d'absorption

avec une certaine fonction (gaussienne, lorentzienne, etc.), dont les paramètres dépendent de la pente locale du potentiel électronique. Aller au-delà de cette simple approximation est encore un défi. Dans certains systèmes intermédiaires, il est possible d'utiliser l'approche MCTDH (« multi-configuration-time-dependent-hartree ») [4] pour étudier la spectroscopie. Le problème est alors la représentation de la surface d'énergie potentielle (SEP) multidimensionnelle. Bien que des progrès aient été réalisés, cette approche est encore limitée à des systèmes relativement petits. Une possibilité pour surmonter le problème de dimensionnalité est de calculer le potentiel « au vol », c'est-à-dire lorsqu'on en a besoin. Ceci nécessite cependant l'utilisation de méthodes dynamiques qui dépendent localement du potentiel, telles que les trajectoires quasi-classiques (QCT). À cet égard, il existe de nombreuses méthodes semi-classiques prometteuses qui doivent être testées et développées, telles que celles basées sur les formalismes de l'intégrale de chemin (« path-integral », PI). Une autre technique en plein développement est la modélisation multi-échelle, y compris les approches QM/MM ou des méthodes similaires. Ces approches divisent l'ensemble du système en sous-systèmes en les connectant par des potentiels d'environnement [8] qui représentent l'interaction mutuelle entre les sous-systèmes. Il y a encore beaucoup à faire pour intégrer ces potentiels dans les études quantiques des sous-systèmes. Cette recherche aidera à étudier la spectroscopie de chromophores immergés dans de grands systèmes ou encore celle de molécules adsorbées sur des surfaces ou enchâssées dans des agrégats ou des matrices.

Des algorithmes efficaces doivent être élaborés pour permettre aux utilisateurs de traiter des systèmes moléculaires toujours plus gros et plus complexes. La stratégie adoptée pour la mise au point des ensembles de codes de structure électronique est un bon exemple à suivre dans cette quête. Pour construire des codes efficaces on peut s'appuyer sur l'utilisation d'architectures informatiques modernes, telles que les GPU (« graphics processing units ») et les machines massivement parallèles, et développer des algorithmes pour profiter des propriétés de ces ordinateurs. L'objectif est d'écrire des codes parallélisés fonctionnant efficacement dans un large éventail d'environnements informatiques, y compris les supercalculateurs Tier-0 et Tier-1 de la communauté européenne.

Une troisième voie de développement concerne le contrôle de la réactivité et de la sélectivité des processus. Ces problèmes se rencontrent par exemple lorsque les systèmes évoluent sous les contraintes de potentiels possédant des barrières qui peuvent être franchies par effet tunnel, ou en abaissant les barrières par des processus catalytiques, ou encore en jouant sur la température. Le contrôle des mouvements nucléaires peut être réalisé par des lasers ou par d'autres champs externes, avec potentiellement des applications dans le développement de l'information quantique. L'interaction du champ laser avec le système doit être traitée par la mécanique quantique parce que le principe même du contrôle réside dans l'interférence (constructive ou destructive) de la phase de l'impulsion laser avec la phase quantique de la matière. Ceci est un test important de notre capacité à

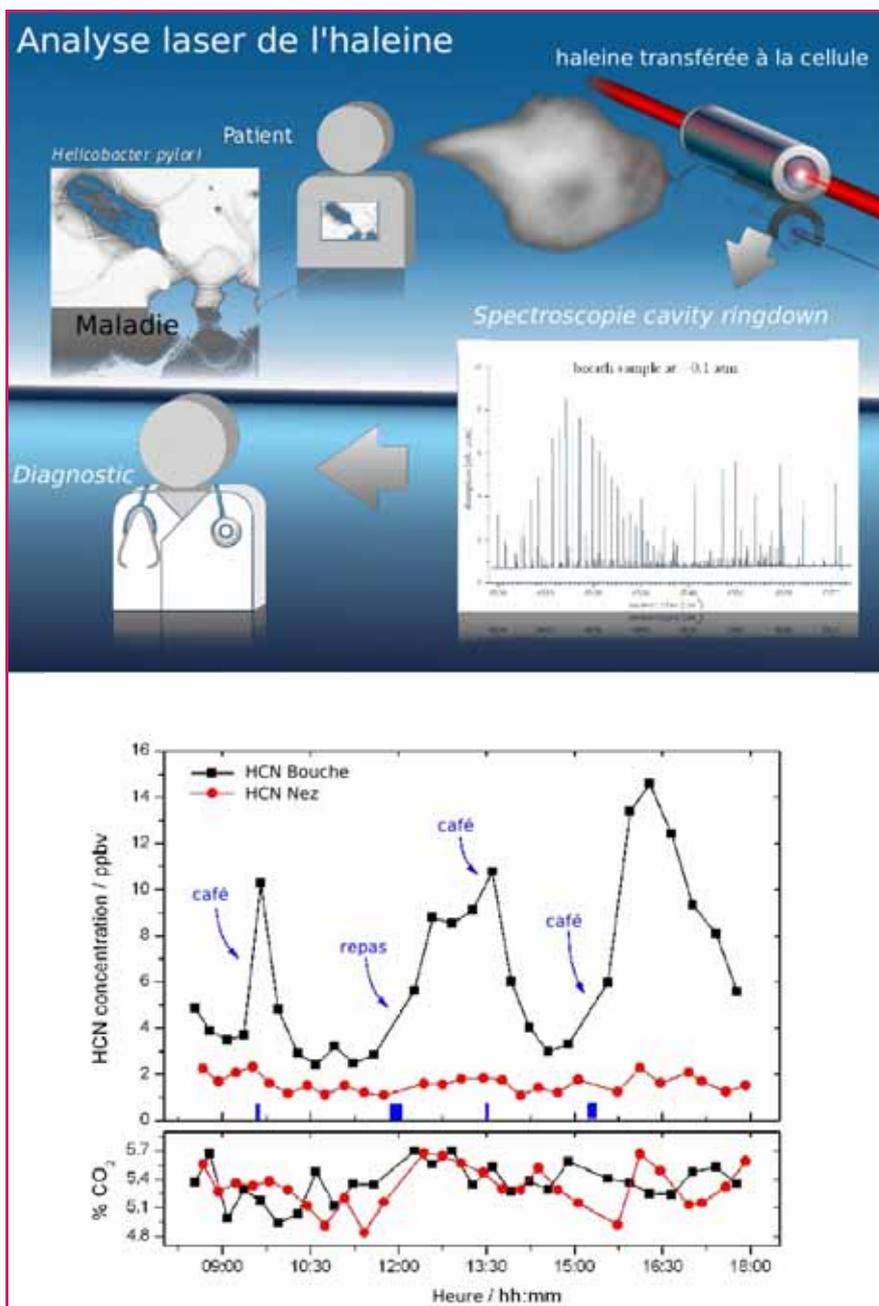


Figure 2 - Détection des molécules exhalées par un individu, comme outil de diagnostic médical. Le gaz contenu dans l'haleine est analysé par spectroscopie « cavity ringdown » à différents moments de la journée. On en déduit l'évolution des concentrations (figure du bas) et on peut établir un diagnostic [11].

comprendre et à prédire l'interaction entre le rayonnement et les molécules. Les simulations d'expériences de contrôle sont extrêmement exigeantes et leurs calculs nécessitent de développer de nouveaux algorithmes (par exemple, la méthodologie SHARC, « super Harvard architecture single-chip computers »).

Une quatrième voie concerne la mise en place de plates-formes de nouveaux instruments pour des applications dans divers domaines. Pour la recherche médicale par exemple, on peut concevoir un ensemble comportant un spectromètre « cavity ringdown » pour analyser à différents moments de la journée la composition du gaz exhalé par un patient afin d'en tirer un diagnostic de maladie des poumons (voir figure 2). On peut aussi construire de telles plates-formes pour des applications dans les domaines de l'air, de la combustion,

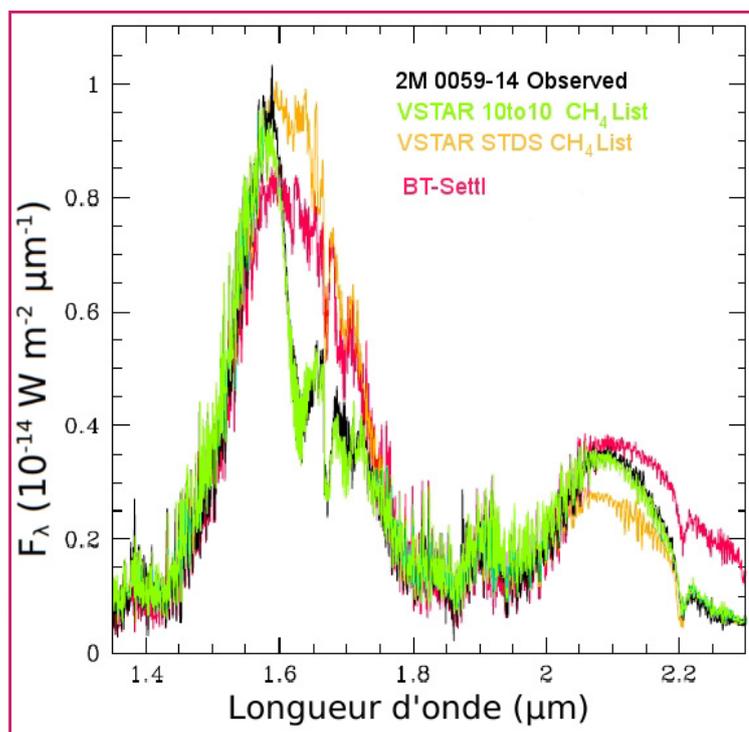


Figure 3 - Spectre du méthane chaud observé dans des objets astronomiques, comparaison entre observations et données compilées à partir des énergies calculées *ab initio* (9,8 millions de transitions calculées pour des températures allant jusqu'à 1 500 K) [12].

des matériaux et de la chimie atmosphérique et astrochimique, ainsi que la femto- et attochimie, la photochimie, l'astronomie (par exemple, la recherche d'exoplanètes). L'analyse de spectres à haute température peut être réalisée en exploitant des bases de données comportant un très grand nombre de raies, comme par exemple celui du méthane chaud dans des objets astronomiques (voir figure 3). Le but est aussi d'identifier de nouvelles espèces moléculaires exotiques, de sonder de nouveaux mécanismes chimiques, en particulier à des temps courts. L'application à différents types de systèmes et d'environnements moléculaires complexes nécessite l'adaptation des codes actuels pour le traitement des propriétés de symétrie, les mouvements de grande amplitude (LAM) et les structures électroniques et rovibroniques (structure du spectre incluant les transitions entre niveaux de rotation, de vibration et d'état électronique), comme cela est requis pour la manipulation d'espèces isolées, de systèmes van der Waals, et en phase condensée. La plupart des systèmes complexes, en particulier les agrégats atomiques et moléculaires, ont des structures qui ne peuvent pas être obtenues facilement « à la main » car elles résultent en grande partie d'interactions faibles et non covalentes qui ne sont pas décrites par des modèles chimiques simples. L'utilisation d'algorithmes de recherche globaux sera très utile pour localiser efficacement les configurations nucléaires les plus importantes. Pour décrire correctement les mouvements de grande amplitude de ces systèmes, l'accent sera mis sur les méthodes en cours de développement telles que l'approche des orbitales nucléaires (NO), ou les traitements par diffusion Monte Carlo (DMC) ou par les intégrales de chemin (« path integrals », PI).

Un outil qu'il sera important de développer est le système d'information basé sur le principe des bases de données interactives sur des molécules d'extrême importance, comme par

exemple la molécule d'eau, H_2O , qui constitue de loin le gaz le plus important pour l'effet de serre, comme débattu dans la COP21. Dans le cas des petites molécules, que l'on appelle aussi « essentielles », comme O_2 , O_3 , N_2 , CO , CH_4 , H_2O et CO_2 , la complexité ne réside pas dans la taille mais dans la très grande précision que l'on cherche à atteindre pour leur caractérisation sous tous types de conditions. Pour la molécule d'eau, nous avons besoin de connaître son spectre sur un grand domaine (des micro-ondes aux rayons X). De plus, la molécule H_2O comporte plusieurs isotopomères (dont D_2O) et son spectre est extrêmement complexe. Elle est numéro 1 dans la base de données canonique HITRAN, mais les données y sont incomplètes et elles sont constituées d'un mélange de données expérimentales et calculées ; de plus les intensités des raies et leur profil sont des éléments importants qui sont inégalement décrits. Un travail considérable doit être fait dans l'amélioration de telles bases de données. Les nouveaux systèmes d'information devront aussi posséder de nouvelles façons d'estimer les incertitudes comme illustré par l'approche « unified Monte Carlo » (UMC) pour l'estimation de l'incertitude et des covariances d'incertitude. Ce dernier utilise le langage de l'analyse bayésienne et peut procéder comme suit. On utilise une surface d'énergie potentielle (SEP) paramétrée comme vecteur d'essai et on en tire une loi modèle de départ à partir des estimations plausibles des erreurs extraites d'une SEP plus précise. Pour toute SEP paramétrée, on peut faire des calculs variationnels du mouvement nucléaire afin de calculer un spectre rovibrationnel. Cela donne alors la fiabilité *a posteriori* par un échantillonnage aléatoire de type Metropolis. Pour les molécules diatomiques, d'intérêt à l'Agence internationale de l'énergie atomique (AIEA), le but n'est pas d'avoir un bon ajustement analytique de la SEP et une bonne résolution de l'équation de Schrödinger nucléaire, mais c'est de savoir coupler le spectre d'excitation électronique aux mouvements rovibrationnels.

Afin d'étudier les surfaces d'énergie potentielle (SEP) loin de l'équilibre ou pour des états électroniques excités et pour comprendre la photodynamique et les chemins de réaction pour des molécules, des ions ou des radicaux jouant un rôle particulier dans des atmosphères et/ou dans le milieu interstellaire, il est nécessaire de développer des expériences et des outils de laboratoire ou de synchrotron en les combinant à des méthodes *ab initio* ou QM/MM avec des simulations par dynamique moléculaire. Les fonctionnalités clés requises pour les expériences spectroscopiques qui sondent les mouvements nucléaires sont une très haute sensibilité, une large couverture spectrale, une haute résolution en temps et fréquence, et la simplicité instrumentale. On pourra pour cela s'appuyer par exemple sur une expérience de deux spectromètres à peigne laser ayant des taux de redoublement légèrement différents et travaillant dans les régions d'infrarouge moyen ou lointain pour résoudre un grand nombre de problèmes de vibration et de rotation, fondamentaux et/ou appliqués dans les gaz, les liquides, les phases solides ou au niveau des interfaces.

Le calcul des contributions rovibrationnelles moyennées aux propriétés moléculaires à une température donnée constitue un domaine où les théories du mouvement nucléaire sont relativement simples, mais les calculs correspondants très lourds. Pour les propriétés d'optique linéaire et non linéaire, il est envisageable de développer la théorie de la réponse de la contribution vibrationnelle à des ordres supérieurs pour gagner en précision. Cela pourra s'appliquer à de nouvelles propriétés, en liaison avec de nouvelles techniques et mesures de spectroscopie. La chimie atmosphérique,

l'astrochimie, la combustion et la chimie des matériaux sont des domaines pour lesquels les expérimentateurs et les théoriciens travaillant dans le formalisme stationnaire en femto- et attochimie peuvent activement collaborer. En effet, la spectroscopie à haute résolution apporte des informations détaillées sur les états d'un système dynamique et les codes sophistiqués visant à attribuer les spectres complexes donnent une image moléculaire de ce qui est observé. Pour améliorer ces codes, de nouvelles techniques pourront être développées, par exemple les clusters couplés vibrationnels et les techniques de matrice creuse pour les solveurs d'états propres.

Un programme européen pour soutenir ces avancées

Cet ensemble d'axes de recherche ayant pour objectif de fournir des logiciels ouverts, modulaires et conviviaux, fait l'objet d'un programme européen H2020 de collaborations COST*, dénommé MOLIM (MOLEcules In Motion, 2015-2019) [13]. Il réunit les chercheurs de plus de 25 pays européens et nord-africains. La coordination en est assurée par Attila G. Császár (Hongrie) et le projet est géré par Majdi Hochlaf (France). Les contacts en France sont Philippe Carbonnière (Université de Pau et des Pays de l'Adour), Majdi Hochlaf (Université Paris-Est Marne-la-Vallée), Isabelle Kleiner (Université Paris-Est Créteil) et Lionel Poisson (CEA Saclay).

Les travaux de A.G. Császár ont été soutenus par le Hungarian Scientific Research Fund (OTKA, grant no. NK83583). Majdi Hochlaf remercie l'action COST-MOLIM (CM1405) et le LABEX Modélisation & Expérimentation pour la Construction Durable (MMCD, Université Paris-Est) pour leurs soutiens.

Note et références

- * COST : European Cooperation in Science and Technology.
- [1] N° spécial « Modéliser et simuler la chimie. Le défi de la chimie théorique », G. Chambaud (coord.), *L'Act. Chim.*, **2014**, 382-383.
- [2] Leininger T., Toulouse J., Relever le défi de la résolution de l'équation de Schrödinger, *L'Act. Chim.*, **2014**, 382-383, p. 13.
- [3] Léonard C., Carbonnière P., Boudon V., Gabard T., Talbi D., La modélisation des vibrations des molécules : enjeux et applications, *L'Act. Chim.*, **2014**, 382-383, p. 49.
- [4] Marquardt R., Hénin J., Dehez F., Chipot C., Dynamiques moléculaires quantiques et classiques, *L'Act. Chim.*, **2014**, 382-383, p. 56.

- [5] N° spécial « Le rayonnement synchrotron, une lumière pour comprendre la chimie », M. Simon (coord.), *L'Act. Chim.*, **2011**, 356-357.
- [6] Briant M., Poisson L., Hochlaf M., de Pujo P., Gaveau M.-A., Soep B., Ar₂ photoelectron spectroscopy mediated by autoionizing states, *Phys. Rev. Lett.*, **2012**, 109, p. 193401.
- [7] Pray L., Discovery of DNA structure and function: Watson and Crick, *Nature Education*, 2008, 1(1), p. 100.
- [8] Ferré N., Assfeld X., Les méthodes hybrides : comment modéliser les phénomènes électroniques dans les systèmes complexes de grande taille, *L'Act. Chim.*, **2014**, 382-383, p. 43.
- [9] Calegari F., Ayuso D., Trabattoni A., Belshaw L., De Camillis S., Anumula S., Frassetto F., Poletto L., Palacios A., Decleva P., Greenwood J.B., Martin F., Nisoli M., Ultrafast electron dynamics in phenylalanine initiated by attosecond pulses, *Science*, **2014**, 346, p. 336.
- [10] Trabattoni A., Klinker M., González-Vázquez J., Liu C., Sansone G., Linguerrì R., Hochlaf M., Klei J., Vrakking M.J.J., Martin F., Nisoli M., Calegari F., Mapping the dissociative ionization dynamics of molecular nitrogen with attosecond time resolution, *Phys. Rev. X*, **2015**, X5, p. 041053.
- [11] Guss J. (Department of Physical Chemistry, University of Helsinki), communication privée, **2015**.
- [12] Yurchenko S.N., Tennyson J., Bailey J., Hollis M.D.J., Tinetti G., Spectrum of hot methane in astronomical objects using a comprehensive computed line list, *PNAS*, 2014, 111(26), p. 9379.
- [13] <http://cost-molim.eu>



A.G. Császár



G. Chambaud



R. Linguerrì



M. Hochlaf

Attila G. Császár

est professeur au MTA-ELTE, Budapest (Hongrie)*.

Gilberte Chambaud (auteur correspondant) est professeur émérite, **Roberto Linguerrì**, maître de conférences, et **Majdi Hochlaf**, professeur, à l'Université Paris-Est Marne-la-Vallée**.

* MTA-ELTE Complex Chemical Systems Research Group, Pázmány Péter sétány 1/A, Budapest (Hongrie).

** Université Paris-Est Marne-la-Vallée, Laboratoire Modélisation et Simulation Multi-Échelle (MSME), UMR 8208 CNRS, 5 bd Descartes, Champs-sur-Marne, F-77454 Marne-la-Vallée Cedex.
Courriel : gilberte.chambaud@u-pem.fr



Les aléas physico-chimiques de l'activité de séquestration du CO₂

État de l'art et retours d'expériences du site pilote de Krechba (In Salah)

Hakima Hamida, Aziz Belkhatir et Nouredine Tchouar

Résumé	Le piégeage du CO ₂ industriel pour réduire son rejet dans l'atmosphère et contribuer ainsi à la diminution de l'effet de serre est encore au stade expérimental. Les procédés industriels qui entourent les techniques de séquestration géologique du CO ₂ ne sont pas totalement maîtrisés et posent la problématique des aléas technologiques, environnementaux, humains et organisationnels et de leurs effets sur la santé humaine, l'environnement et l'économie. Du captage du CO ₂ à son transport, puis à son injection dans les réservoirs naturels souterrains où il est piégé, les risques géochimiques, géophysiques et technico-industriels, encore mal connus, se posent avec acuité. Le comportement réactif et interactif du CO ₂ dans des milieux géologiques non encore parfaitement identifiés est loin d'être complètement maîtrisé. Il est par conséquent nécessaire de construire, en appui à ce processus industriel de piégeage, une démarche proactive d'analyse du risque plus transverse et globale permettant de mieux maîtriser en amont le processus technologique de toute la chaîne logistique de captage, transport et stockage du CO ₂ (CTSC).
Mots-clés	Séquestration du CO₂, chaîne CTSC, aléas technologiques, fuites de CO₂.
Abstract	Physic-chemical hazards of CO₂ sequestration activity: state of the art and experience feedback of Krechba (In Salah) pilot site In order to reduce the CO ₂ release into atmosphere and thus contribute to reducing the greenhouse effect, the industrial process of CO ₂ sequestration is still at an experimental stage. This technique of CO ₂ geological sequestration are not fully controlled and raise issue of technological, environmental, human and organizational hazards and their effects on human health, environment and economy. From CO ₂ capture to transportation then injecting it into underground natural reservoirs where it is stored, geochemical, geophysical and generally industrial risks are still not very well recognized and identified. The behaviour of CO ₂ is not yet fully identified in deep geological environment. It is therefore necessary to build, in support of this industrial storage process, proactive analysis of more transversal and overall risk for better control, technological processes of capture, transport and storage of CO ₂ (CTSC).
Keywords	CO₂ sequestration, CTSC chain, technological hazards, CO₂ leakage.

Le piégeage du dioxyde de carbone (CO₂) industriel pour réduire son rejet dans l'atmosphère et contribuer ainsi à la diminution de l'effet de serre est encore au stade de l'expérimentation. Un tel procédé industriel de captage et de stockage du CO₂ dans le sous-sol est testé et mis en œuvre à l'échelle mondiale sur des sites pilotes en Europe (Norvège, France...), en Afrique du nord (Algérie), en Amérique du nord et du sud (États-Unis, Canada, Brésil...), en Asie (Chine, Japon...), et en Australie. Selon le Global CCS Institute australien, 75 projets de captage-stockage sont en cours de mise en œuvre dans le monde et 59 autres sont en cours de développement. Avec cette technique, il serait possible de réduire globalement, à l'échelle mondiale, de jusqu'à 19 % les émissions de gaz à effet de serre (GES) d'ici 2050.

L'utilisation d'anciens réservoirs souterrains naturels de gisement de pétrole et de gaz épuisés est l'une des solutions techniques avancées permettant le stockage de quelques 500 à 2 000 Gt (milliards de tonnes) de CO₂ pour un coût assez attractif de quelques euros par tonne. Plus encore, le

stockage dans les réservoirs géologiques constitués par les aquifères salins profonds permet, quant à lui, d'enfouir entre 320 et 10 000 Gt, soit dix fois plus que les autres réservoirs géologiques retenus, les veines de charbon inexploitées et les roches basiques et ultrabasiques. Cette grande capacité des aquifères salins est due aux interactions physico-chimiques, de nature thermo-hydro-mécano-chimique (THMC) entre le CO₂, la saumure et la roche qui piègent le CO₂ par des phénomènes de dissolution et de précipitation. Cette solution est très recherchée par les industriels en raison de sa grande capacité de piégeage du CO₂, de sa structure étanche et de sa bonne répartition à l'échelle de la planète. Mais c'est sans compter avec les risques d'accidents industriels, physico-chimiques et géologiques avérés mettant en jeu le CO₂ dans ses états gazeux et supercritiques et son comportement réactif et interactif dans des milieux souterrains encore méconnus. Ainsi, l'intérêt et l'efficacité de la filière de séquestration du CO₂ sont contrebalancés par les risques qu'elle génère, qui ne sont pas toujours pris assez en compte. Les retours

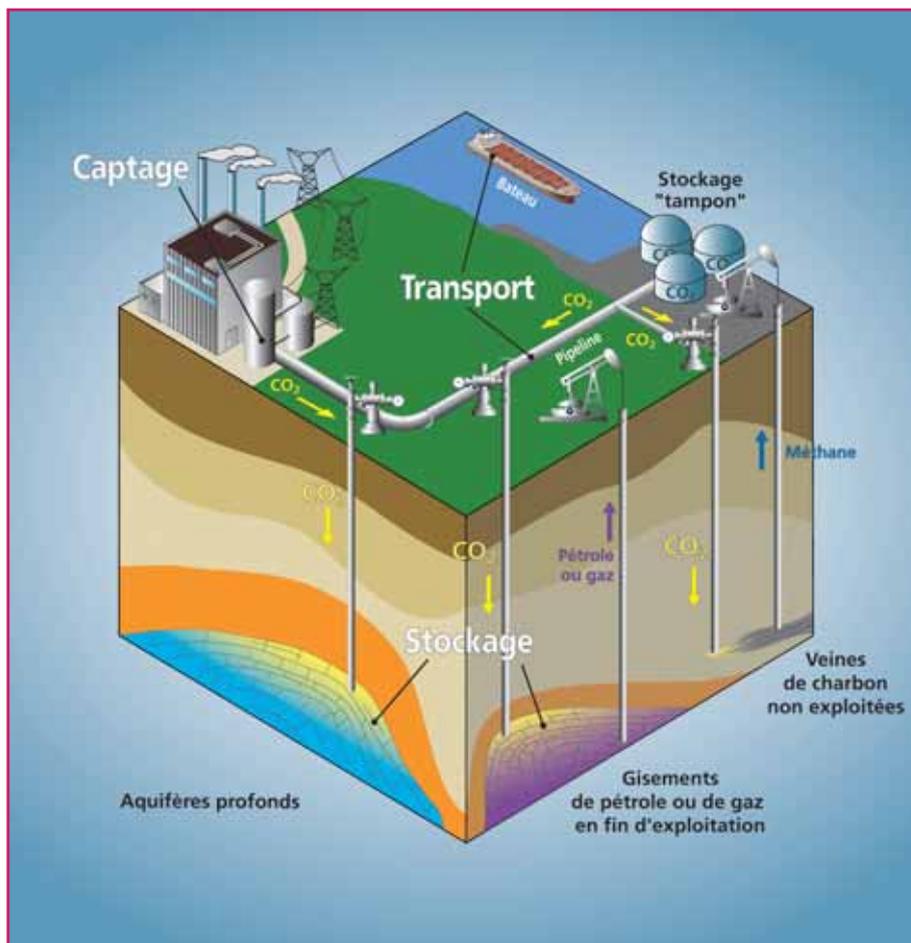


Figure 1 - **Captage, transport et stockage géologique du CO₂**. Le CO₂ est capté par séparation des autres gaz pour être comprimé et transporté par pipeline ou bateau sur plusieurs kilomètres jusqu'au lieu de stockage géologique, à au moins 800 m sous terre : aquifères profonds, gisements de pétrole ou de gaz en voie d'épuisement ou veines de charbon non exploitées. © BRGM-BLCom.

d'expériences capitalisés de l'activité de stockage à In Salah en Algérie et sur d'autres sites pilotes à l'échelle mondiale révèlent les aléas d'une telle technologie au regard des vulnérabilités et des enjeux environnementaux et de santé humaine.

Risques physico-chimiques liés à la séquestration du CO₂

Le CO₂ est tout d'abord séparé et extrait des gaz entrant dans la composition de divers procédés industriels (pétrochimie et raffinage, cimenterie, centrale électrique...) avant d'être capté à son point d'émission. Il est ensuite comprimé et déshydraté à l'état supercritique pour être transporté (gazoducs, camions, bateaux) vers un site adéquat où il est injecté dans des formations géologiques – aquifères salins, gisements pétroliers et gaziers en voie d'épuisement, ou veines de charbon – d'au moins 800 mètres de profondeur pour un stockage pérenne (figure 1). Dans le sous-sol, en conditions hydrostatiques, le CO₂ passera spontanément à l'état supercritique à partir de 800 à 1 000 m de profondeur.

Les risques de fuites diffuses ou massives de CO₂ dans l'atmosphère ou dans les sous-sols géologiques sont les principaux événements accidentels qui peuvent survenir au cours de la chaîne CTSC (captage, transport et stockage du CO₂). Différents effets toxiques, thermiques (comme le BLEVE :

« boiling liquid expanding vapor explosion ») ou d'explosion peuvent être observés, portant atteinte à la santé humaine (jusqu'à la mort par asphyxie) et à l'environnement (pollution des milieux aquifères salins). Dans certains scénarios de fuite ou d'éruption massive de CO₂, ou en cas de tremblement de terre et selon la configuration des sites et du relief environnant, compte tenu de la vitesse et de la direction des vents, le CO₂ ainsi libéré pourrait se déployer dans l'atmosphère en une chape de gaz irrespirable, avec des conséquences humaines et environnementales graves, notamment si les sites impactés concernent des zones urbanisées. Un tel scénario de fuite massive de CO₂, via des failles inconnues ou des puits anciens, dégradés et abandonnés, induit *de facto* sa migration vers les formations voisines, voire vers les différents milieux, jusqu'aux aquifères d'eau potable, la surface et l'atmosphère. Ce scénario s'est déjà déroulé en 1986 dans les lacs Monoun et Nyos au Cameroun, où l'émission soudaine d'un nuage de CO₂ a entraîné la mort par asphyxie de 1 700 personnes et de milliers d'animaux.

Selon les phases, les processus et les procédés technologiques complexes de la chaîne CTSC en aquifère salin profond, et sur la base des retours d'expériences et du monitoring réalisé sur les différents sites pilotes, nous avons élaboré une cartographie des risques en nous appuyant sur le modèle conceptuel d'identification et d'analyse systémique des risques MADMOSAR (méthode d'analyse des dysfonctionnements dans les systèmes-méthode organisée systémique d'analyse des risques) proposé par Pierre Perilhon (1996).

Phases souterraines d'injection et de stockage en aquifère salin profond

Deux contextes, souterrain et aérien, conditionnent la problématique des risques liés à la séquestration du CO₂ : la phase à l'air libre de captage-transport, relativement mieux connue et maîtrisée (que nous n'aborderons pas ici), et la phase souterraine d'injection-stockage, avec des horizons géophysiques et géochimiques plus délicats et difficiles à prospecter et à appréhender, mais non moins importants. Lors de la phase d'injection du CO₂ supercritique, à au moins 800 m sous terre, les puits sont soumis à d'importants écarts de température entre fluide et roche ainsi qu'à la dissolution de matières.

Pour la partie stockage, le schéma « géoindustriel » comporte trois zones spécifiques : le réservoir géologique contenant du CO₂ piégé, avec la zone de « proche puits » stockant le CO₂ à l'état supercritique ; la roche couverture, sorte de toit au-dessus du réservoir ; et la roche-hôte sur laquelle repose le réservoir. Les principaux phénomènes concourant à la séquestration du CO₂ sont de types mécaniques, d'adsorption dans la roche réservoir étanche, et de types physico-chimiques faisant interagir le CO₂, la saumure et la roche

réservoir et générant des phénomènes de dissolution (phase liquide) et de précipitation (phase solide).

Les risques d'accidents de la phase souterraine peuvent se manifester par des fuites diffuses ou massives de CO₂, voire éruptives (de CO₂ ou de gaz natif), circulant à travers des puits abandonnés ou en activité et pouvant contaminer les aquifères superficiels (par le CO₂ ou par la saumure toxique). En dehors des causes techniques liées aux procédés industriels (exploitation, maintenance), nous notons le caractère corrosif du CO₂ attaquant les tubages en acier, le cuvelage et les ciments des puits mais aussi les roches souterraines remobilisant ainsi des micropolluants minéraux ou organiques, la dégradation de l'étanchéité de la roche-couverture du gisement due à l'apparition de failles ou suite à des tremblements de terre, la mauvaise étanchéité des puits injecteurs, les processus de détente brutale des fluides supercritiques ou les phénomènes de fuite massive et éruptive suivis du processus de formation et de dispersion de nuages de CO₂ très denses, multiphasiques. Ces processus chimiques du CO₂ à l'état supercritique restent encore un mystère et ne peuvent être assimilés au CO₂ gazeux ou liquide.

Perturbations de nature thermo-hydro-mécano-chimique et risques associés

La séquestration du CO₂ induit des perturbations de nature thermo-hydro-mécano-chimique (THMC), voire bactériologique, qui mettent en jeu le milieu géochimique et sa dynamique d'évolution à travers les différents fluides en présence dans le réservoir de stockage et les impuretés (éléments organiques et/ou métalliques) dont ils sont chargés.

• Réactions de précipitation et risques associés

L'injection de CO₂ sec provoquera rapidement un assèchement du milieu dans le champ proche-puits. Après la phase d'acidification, l'eau qui est restée coincée autour des puits d'injection s'évapore dans le gaz sec injecté, ce qui augmente les espèces chimiques dans l'eau. Cela peut se traduire par la précipitation des sels et donc par une diminution de la porosité, à l'instar de ce qui se produira avec certains types de ciments. Ce phénomène risque de diminuer l'injectivité, ce qui réduit d'une manière très significative la capacité de stockage.

• Risques de pollution

En se dissolvant progressivement dans l'eau (la saumure), le CO₂ forme l'acide carbonique, susceptible de dissoudre la roche hôte (notamment carbonatée) ou de la transformer (néoformation de carbonates dans les roches silicatées). Par ce phénomène naturel de dissolution, la saumure est ainsi polluée et chargée de minéraux nocifs (zinc, arsenic, uranium, plomb, oxydes de soufre, d'azote...). Ainsi, ce risque de pollution devient réel et aggravant dès que l'étanchéité du réservoir n'est plus absolue, entamée par les perturbations THMC décrites ci-dessus et induites par l'injection du CO₂ à l'état supercritique (c'est un excellent solvant de la matière organique), accélérant une dissolution de la roche réservoir, accroissant sa porosité et sa fissuration, et impliquant la migration de la saumure ainsi polluée vers des nappes phréatiques et la nappe albienne (Sahara algérien) par exemple.

L'injection de CO₂ dans des réservoirs contenant du méthane et/ou des alcanes légers (gisements pétroliers épuisés, veines de charbon) peut entraîner la désorption des gaz qu'ils contiennent et provoquer ainsi leur fuite avec des conséquences graves (contamination des nappes d'eau

potable, danger d'accumulation dans les zones confinées telles que des caves, risque explosif, fuite de méthane, un gaz à effet de serre également...). Les fuites de méthane doivent donc être prises en compte dans le bilan d'un site de stockage de CO₂ afin d'en déterminer l'impact réel sur la limitation des rejets anthropiques de gaz à effet de serre.

• Risques sismiques et mouvement de la surface du sol

L'injection du CO₂ induit une élévation de la pression du fluide dans le réservoir, ce qui peut conduire à un déséquilibre du champ des contraintes mécaniques, principalement à proximité du puits d'injection (champ proche-puits). Cette situation peut entraîner des fracturations ou même l'activation de failles, voire la compaction de la roche réservoir sous le jeu de la dissolution chimique provoquée par l'injection du CO₂, et donc engendrer des mouvements de la surface du sol, de l'ordre du millimètre ou du centimètre, allant dans le sens d'une remontée du sol (surrection) ou de son enfoncement (subsidence). Ces secousses sismiques et les déformations terrestres qui en découlent peuvent dégrader la roche couverture (« the cap rock ») ou l'étanchéité des puits (en particulier les anciens puits abandonnés). Les dégâts ainsi occasionnés peuvent altérer la capacité de confinement du réservoir de stockage, fragiliser éventuellement les installations en surface et conduire à une contamination des aquifères superficiels d'eau potable, voire à la fuite massive de CO₂.

Recherches en perspective pour fiabiliser le processus de séquestration du carbone

Les aléas technologiques, physico-chimiques et naturels liés à la séquestration du CO₂ sont multiples et complexes, et le retour d'expériences, jusqu'ici capitalisé, est encore insuffisant. Il nécessite de progresser par exemple dans la connaissance plus précise du comportement du CO₂ à l'état supercritique, de son évolution et son confinement dans des milieux souterrains mal connus, de mieux appréhender les caractéristiques géologiques, géochimiques et mécaniques des sites de stockage, et notamment les critères d'étanchéité, de porosité, de perméabilité de la roche réservoir, son épaisseur, sa capacité de piégeage, les conditions tectoniques et sismiques. Autant de contraintes et d'impondérables techniques et physico-chimiques qui orientent par exemple le Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM), avec son projet SINGE-CO₂ (Sensibilité des Incertitudes dans les modèles à Grande Échelle pour l'évaluation des risques liés au stockage de CO₂), à développer des métamodèles numériques à grande échelle, fondés sur la géostatistique, pour mieux déduire une approximation fiable du modèle original, approcher ainsi la sensibilité des incertitudes et identifier plus efficacement les risques de stockage du CO₂ adaptables aux besoins de l'utilisateur. La directive européenne sur le stockage du CO₂ 2009/31/EC préconise bien que soit pris en compte « la sensibilité des hypothèses et des choix des paramètres sur lesquelles ces modélisations reposent, pour identifier les sources majeures d'incertitudes impactant le plus les résultats de simulations. » D'autres projets du BRGM sont en cours, comme ULTimeCO₂, qui s'attèle à comprendre les processus à long terme du stockage du CO₂, ou encore CIPRES, dont le but est de caractériser les impacts potentiels du stockage géologique du CO₂ sur la qualité des ressources en eau souterraine.

L'INERIS, pour sa part, continue de prospecter et d'analyser l'accidentologie et les scénarios de risques liés à la chaîne de CTSC, autant sur le plan des procédés technologiques mis

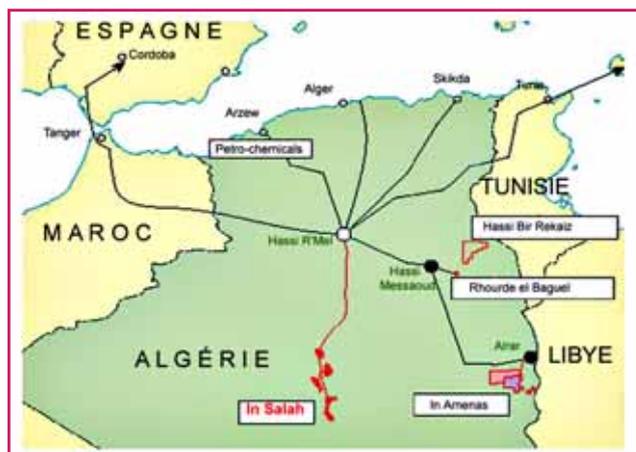


Figure 2 - Localisation du site gazier In Salah. Source : In Salah Gas JV.

en œuvre que sur celui des études de sols et de sous-sols, pour mieux appréhender le comportement du CO₂ à l'état supercritique, mieux explorer les milieux géochimique, géophysique et bactériologique dans la roche réservoir et dans son environnement immédiat et lointain, d'en identifier ainsi les substances toxiques qui présenteraient un risque pour la santé humaine, l'environnement et l'écosystème en général, en cas de fuite, de transfert et de migration vers d'autres milieux, en surface, dans l'atmosphère ou vers d'autres horizons géologiques.

Retour d'expériences du site de Krechba à In Salah

En Algérie, le site pilote de Krechba à In Salah avait été choisi comme test grandeur nature par les pouvoirs publics pour enfouir 20 millions de tonnes (Mt) de CO₂. Il est l'aval-pendage de la zone de production du gaz, situé à 200 km de la ville d'In Salah (figure 2). La région est en limite sud de la nappe albienne d'où part le grand projet hydraulique de son exploitation pour irriguer les vastes territoires urbains et ruraux situés entre In Salah et Tamanrasset. Il est exploité par un groupement pétrolier composé de la société pétrolière algérienne Sonatrach, de la britannique BP et de la norvégienne Statoil. Le site en question est un ancien champ gazier déclassé, offert à l'expérimentation de la séquestration du CO₂ sans véritable « filet sécuritaire » spécifique sur les plans technique, juridique et réglementaire, sans véritable mémoire sur ses caractéristiques géologiques, géophysiques, géochimiques et environnementales, et sans véritable connaissance sur son état et sa capacité à répondre à un tel enjeu industriel permettant d'appréhender la maîtrise de ce procédé et de ses risques, sur les plans aussi bien technique, qu'humain, environnemental et économique. C'est ainsi que sur les 20 Mt de CO₂ prévus à l'enfouissement, seuls 3,8 Mt ont été séquestrés entre 2004 et 2011 selon les sources du Massachusetts Institute of Technology (MIT), avant que cette séquestration géologique ne s'interrompt en juin 2011 en raison des complications et des désordres observés dans la croûte terrestre, à la surface du sol avec une déformation de 5 mm par an, sous l'effet de la pression du gaz stocké dans les sous-sols.

Description du projet In Salah-JIP

Le gaz exploité à In Salah est chargé en CO₂ (5 à 10 %). Une fois « purifié » sur place, il est acheminé par pipeline vers Hassi R'Mel à 450 km au nord, d'où il sera commercialisé.

Après avoir été comprimé à 180 bars, le CO₂ est quant à lui envoyé dans une réserve d'eau souterraine à 2 km de profondeur, située à la périphérie de la zone d'extraction du gaz du gisement d'In Salah, à Krechba. Trois puits horizontaux (KB-501, KB-502 et KB-503) y assurent l'injection du CO₂. Leur longueur horizontale est de 1 800 m, la formation de stockage est à 1 950 m sous le sol avec 20 m d'épaisseur, 13 % de porosité et 10 mD (D : Darcy*) de perméabilité. La réserve est surmontée par 900 m de couche imperméable.

Effets géochimiques et géophysiques du stockage de CO₂ dans le sous-sol de Krechba

• Fracture, faille et mouvement de terrain

Quelles soient naturelles ou artificielles, les fractures influencent grandement la séquestration.

Les données sismiques de 2006 ont confirmé l'existence de fractures et de failles mineures dans l'horizon carbonifère et dans des couches en dessous de cet horizon, en référence aux images de logging et aux pertes de boue pendant le forage. L'injection d'un gaz traceur avec le CO₂ au puits KB-502 a été réalisée afin de suivre son cheminement et sa réapparition au puits KB-5 et de modéliser ainsi le comportement des fractures. La migration du CO₂ à l'intérieur du carbonifère devrait suivre l'orientation nord-ouest et sud-est de ces fractures. Les résultats de la surveillance satellitaire assistée d'une modélisation du réservoir et une « history matching » de la migration de CO₂, des données de pression et des données de déformation par satellite ont permis de construire une image détaillée de la distribution de CO₂ autour du puits KB-502. Ils ont montré la présence de failles en juin 2007. Une modélisation de la courbe de restitution a permis d'estimer la perméabilité du couloir faillé entre 1 et 4 D, avec une fuite détectée libérant presque 0,1 tonne de CO₂. Leurs ouvertures à proximité des puits, estimées d'après les données de diagraphie, sont de l'ordre de 10⁻⁴ à 10⁻³ m. Au puits d'injection KB-502, les pertes totales de boue pendant le forage ont été corrélées à des fractures de 1 mm d'ouverture alors que les pertes partielles correspondent à des fractures de 0,5 mm d'ouverture. Contrairement à la roche encaissante, une fracture a une forte perméabilité et un faible emmagasinement, ce qui – si elle est ouverte – autorise une migration rapide des fluides qui la parcourent. À In Salah, les failles qui affectent les grès du carbonifère, profonds de 1 880 m, sont difficiles à détecter en étude sismique.

L'analyse typo-morphologique des fractures permet de mettre en évidence plusieurs types de failles, selon leur origine ou leur histoire polyphasée : failles normales ou inverses, ouvertes ou fermées, à rejet ancien ou récent, etc. Cette variété et cette complexité dans la typologie des failles associées à la difficulté de leur localisation géophysique rendent très difficiles leur prise en compte et leur représentation dans les différents modèles de réservoir géologique, qui permettent de valider et de justifier les sites de stockage de CO₂.

Des mouvements de la surface du sol avec une augmentation de pression de 10 MPa au point d'injection ont été détectés impliquant une déformation de la surface du sol de 5 mm par an, atteignant un cumul de 10 à 20 mm, sur une zone de 4 x 5 km excentrée par rapport aux puits d'injection (figure 3).

Après ces résultats de soulèvement du sol, de fractures, de déplacement du panache de CO₂ et des fuites répétitives avec migration du CO₂ vers d'autres compartiments non prévus à l'avance, le groupement Sonatrach-BP-Statoil a pris la décision en juin 2011 de suspendre les travaux d'injection de CO₂, tout en renforçant le monitoring technique.

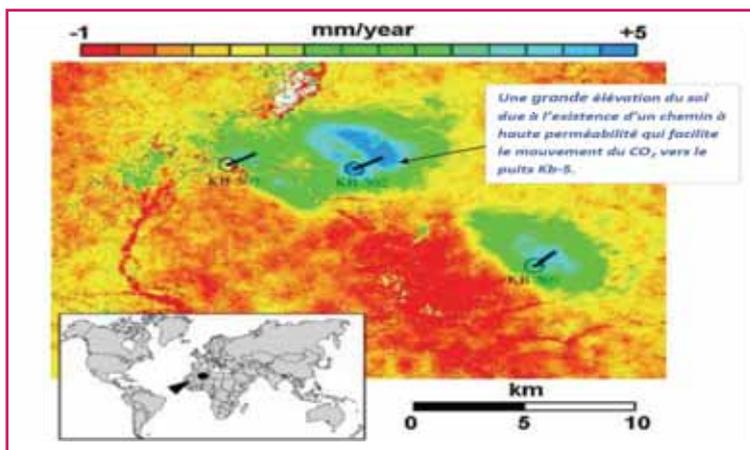


Figure 3 - Image satellite InSAR illustrant la déformation de la surface à Krechba (d'après Iding et Ringrose, 2008).

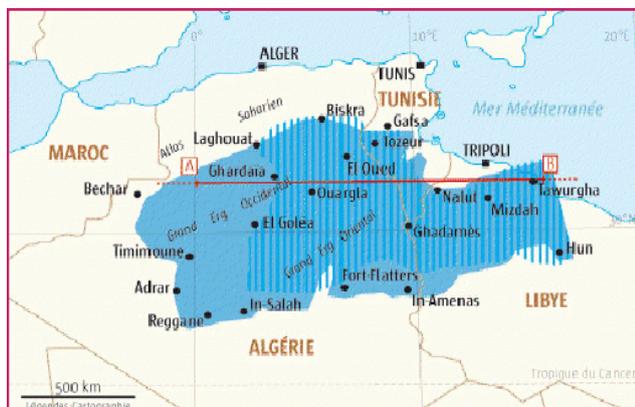


Figure 4 - Localisation de la nappe albienne.

• Contamination des aquifères superficiels et autres réservoirs avoisinants

La région d'In Salah dispose d'une importante nappe phréatique : la nappe albienne (figure 4), qui est la plus grande réserve d'eau douce souterraine au monde (plus de 50 000 milliards de m³) et alimente la Tunisie, la Libye et l'Algérie. En 2011, l'Algérie a lancé un mégaprojet d'exploitation hydraulique de la nappe albienne d'In Salah à Tamanrasset desservant l'ensemble des agglomérations situées le long

du projet. Conséquence du stockage réalisé de CO₂, le risque de perturbation des écoulements hydrauliques en sous-sol est grand, causé par le jeu des modifications de pression, pouvant induire aussi la modification du niveau de certaines nappes proches de la surface. Des produits toxiques en provenance du CO₂ injecté (impuretés) ou du réservoir profond initialement visé (métaux lourds) pourraient ainsi être entraînés et remonter dans le sous-sol par le biais de zones de faiblesses du recouvrement (failles, changement de faciès) ou de puits abandonnés. De même, des saumures pourraient être déplacées et augmenter la salinité des aquifères plus superficiels, utilisables pour l'alimentation en eau potable, ou même du CO₂ libre qui peut se frayer un ou plusieurs chemins (« leakpaths ») à travers les anciens puits ou des fissures (ou fractures) pour entrer en contact avec d'autres aquifères plus superficiels ou avec des réservoirs voisins exploités à d'autres fins.

En juin 2012, le BRGM a réalisé une étude (analyse des sols, des roches, des eaux, des gaz...) sur les risque de fuite de CO₂ stocké et des possibilités de contamination de l'immense nappe albienne d'eau douce du Sahara septentrional, au voisinage immédiat du site de Krechba. Les premières investigations ont conclu à un risque de fuite très marginal. D'autres analyses plus approfondies, *in situ*, prévues par le BRGM sont attendues.

La catastrophe géologique du site pétrolier de Berkaoui, dans la wilaya d'Ouargla en Algérie, est encore dans les mémoires. Un affaissement de terrain a créé un cratère de 200 m de diamètre et de 80 m de profondeur sur le champ pétrolier de Haoud Berkaoui, au sud-ouest de la ville d'Ouargla (figure 5). À l'origine de cet accident majeur, un mauvais forage suite à la fois à une « manœuvre accidentelle », à une cimentation et à un équipement inadéquats sur le puits de pétrole OKN 32 qui fut du coup englouti. Quelques mois plus tard, au printemps 1987, le cratère s'est étendu au puits pétrolier voisin OKN 32 bis et s'est élargi à 320 m de diamètre. L'effondrement a contribué à une salinisation des nappes supérieures, créant un risque certain pour l'existence même de la ville d'Ouargla et la disparition de ses jardins et de sa palmeraie. Le cratère continue inexorablement de s'étendre, avec des conséquences écologiques majeures sur la région d'Ouargla.

Conclusion

Selon le groupe d'experts intergouvernemental sur le climat (GIEC), la technologie CTSC ne sera maîtrisée et disponible à grande échelle qu'en 2030 et fiable qu'en 2050. Il est nécessaire d'étoffer les études d'élaboration et de mise en œuvre de la filière de séquestration du carbone par des démarches proactives d'analyse des risques transverses et systémiques – technologiques, naturels et humains – afin de mieux appréhender et de mettre en exergue les phénomènes accidentels de la chaîne logistique de CTSC et leurs effets sur l'homme et l'écosystème en général.

* Le Darcy (D) est l'unité de perméabilité en hydraulique : 1 D = 0,9869233 x 10⁻¹² m².

Références

- Belkhatir A., Systémie, complexité, lois du chaos et MCR : nouveaux concepts et construits pour une science du danger en devenir, *El-Makhter*, 2010-2011.
- Belkhatir A., Secure gas transportation and distribution in urban area: safety system of gas network and urban planning, World gas conference (WGC-2012), 2-6 juin 2012.



Figure 5 - Cratère OKN 32, le 26 octobre 1986, Ouargla.

- Belkhatir A., Hamida H., Une ingénierie système relativisée dédiée à la sécurisation du processus de piégeage du CO₂ industriel, in *Gestion des risques naturels, technologiques*, ouvrage collectif, Éditions Cépaduès, **2014**.
- Davies E., MacDonald B., McColpin G., CO₂ sequestration InSAR monitoring phase I: archival analysis of well KB-502 In Salah/Krechba field, Algeria, *Pinnacle-MDA Report for JIP*, mars **2009** (et autres).
- BRGM, www.brgm.fr/activites/stockage-geologique-co2/stockage-geologique-co2, **2015**.
- Dodds K., "In Salah CO₂ JIP: status and overview", présenté lors du 5th IEA GHG R&D Programme Monitoring Meeting, Tokyo (Japon), **2009**.
- Iding M., Ringrose P., Evaluating the impact of fractures on the long-term performance of the In Salah CO₂ storage site, *Energy Procedia*, **2009**, 1(1), p. 2021 ; Proc. GHGT-9, 16-20 nov. 2008, Washington DC, États-Unis, **2009**.
- INERIS, État des connaissances sur les risques liés au stockage géologique du CO₂, Rapport d'étude DRS-08-95145-11842B du 19/03/ **2010**, Rapport n° 1 : les risques en phase d'injection.
- INERIS, État de l'art sur l'évaluation des impacts sanitaires et environnementaux du stockage géologique de CO₂, Rapport d'étude DRS-10-100825-02286D, EUREKA, 23 avril **2010**.
- INERIS, État de l'art et analyse des risques pour un stockage de CO₂ en aquifère salin, Rapport d'étude DRS-10-100887-12619a du 01/12/**2010**.
- INERIS, Retours d'expériences des incidents et accidents sur des sites d'exploitation ou de stockage en milieu souterrain : application au stockage géologique du CO₂, Rapport d'étude DRS-12-126009-13866-unique-1397139450 du 30/05/**2013**.
- International Energy Agency (IEA), In Salah CO₂ Storage JIP: site selection management, field development plan and monitoring overview, Wright I.W., Mathieson A.S., Riddiford F., Bishop, *Energy Procedia*, **2010**, p. 614.
- Mathieson A., Midgley J., Dodds K., Wright I., Ringrose P., Saoula N., CO₂ sequestration monitoring and verification technologies applied at Krechba, Algeria, *The Leading Edge*, **2010**.
- Mason D., Taylor M., Espinassous M., Zinner C., Keddami M., Ridouh D., Hamdani M., In Salah gas joint venture: operating experience for the CO₂ carbon capture and storage project in the Krechba field, Algeria, International conference on greenhouse gas technologies (GHGT-10), Amsterdam, sept. **2010**.
- Perilhon P., Réflexion sur les modèles de la science du danger, École d'été « Gestion scientifique du risque », Albi (France), 6-10 sept. **1999**.
- Ringrose P., Atbi M., Mason D., Espinassous M., Myhrer O., Riding M., Mathieson A., Wright I., Plume development around well KB-502 at the In Salah CO₂ storage site, *First Break*, **2009**, 27, p. 49.
- Rutqvist J., Vasco D.W., Myer L., Coupled reservoir-geomechanical analysis of CO₂ injection at In Salah, Algeria, *Energy Procedia*, **2009**, 1(1), p. 1847 ; Proc. International conference on greenhouse gas technologies (GHGT-9), 16-20 nov. 2008, Washington DC, États-Unis, **2009**.
- Smith J., Durucan S., Korre A., Ji-Quan S., Caglar S., Assessment of fracture connectivity and potential for CO₂ migration through the reservoir and lower caprock at the In Salah storage site, International conference on greenhouse gas control technologies (GHGT-10), *Energy Procedia*, **2011**, 4, p. 5299.



H. Hamida



N. Tchouar



A. Belkhatir

Hakima Hamida est doctorante en génie du risque et **Nouredine Tchouar** est professeur de chimie à l'Université des sciences et de la technologie (USTO), Oran*.

Aziz Belkhatir (*auteur correspondant*) est professeur associé en génie du risque à l'IFREI (Institut de recherche en environnement informationnel), Paris**, et à l'USTO, Oran*.

* Université des sciences et de la technologie (USTO), Laboratoire Lamosi, El Mnaouar, BP 1505, Bir El Djir, 31000 Oran (Algérie).
Courriels : ajp.bel@sfr.fr ; lamosi2002@yahoo.fr

** IFREI, 2 rue Edmond Gondinet, 75013 Paris (France).

ChemistryViews

Videos & Blogs

News & Articles

Alerts & Events

Join - register - benefit
with 300.000+ users on the platform!

Easy - fast - exciting
updated every day for you and your work!

Spot your favorite content:
www.ChemistryViews.org

ChemPubSoc Europe

WILEY-VCH

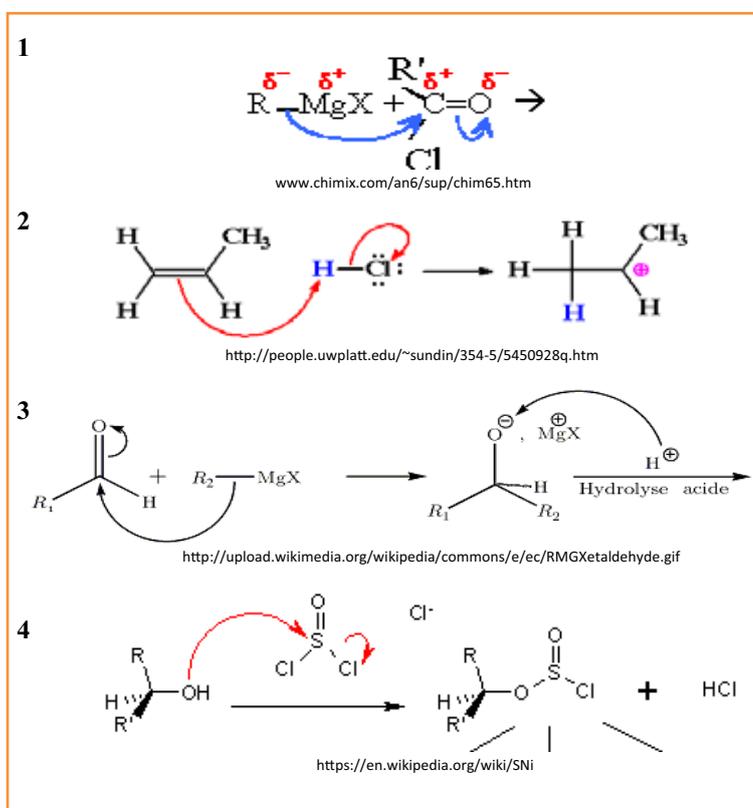
Les flèches ont-elles du sens ?

Quelques réflexions sur l'écriture des mécanismes réactionnels en chimie organique

Jean-Pierre Foulon et Xavier Bataille

Mots-clés
Keywords

Mécanismes, flèches, symboles, pédagogie, enseignement.
Mechanism, arrows, symbol, pedagogy, teaching.



Commençons par rappeler que les mécanismes réactionnels traduisent le mouvement d'électrons (et des groupes d'atomes auxquels ils peuvent être liés) au cours des différentes étapes d'une réaction chimique.

Il s'agit d'un langage graphique, symbolique et normalisé, ne représentant qu'une version très simplifiée de la réalité. Ces conventions permettent aux scientifiques de communiquer dans un langage universel, mais permettent aussi aux enseignants d'utiliser des outils pédagogiques simplifiant l'apprentissage de la chimie par l'utilisation d'un langage graphique codé et riche de sens.

L'article s'appuie sur des remarques anciennes formulées dans une conférence faite à Strasbourg dans les années 1980 par Claude Benezra, alors professeur à l'Institut de Chimie et tragiquement décédé en 1992 dans la catastrophe aérienne du mont Sainte-Odile dans les Vosges alsaciennes et se voudrait modestement lui rendre hommage. Quelques exemples vont illustrer notre propos.

Premier cas : addition électrophile sur les alcènes

Envisageons l'addition électrophile d'un hydracide tel que le bromure d'hydrogène en phase anhydre, dans le dichlorométhane par exemple, sur un alcène qui conduirait majoritairement au 2-bromo-2-méthylpropane. La première étape du mécanisme couramment admis consiste en la formation d'un carbocation tertiaire qui peut s'écrire selon le schéma 1a ou le schéma 1b.



Schéma 1a.

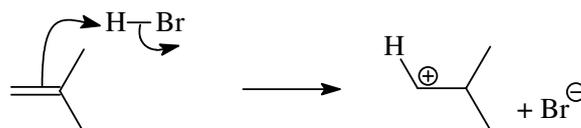


Schéma 1b.

Il faut remarquer dans le schéma 1a que la flèche part vers la droite, ce qui correspond à l'endroit où se crée la liaison C-H. Le schéma 1b donne l'illusion que la liaison C-H est formée vers la droite, ce qui n'est pas le cas !

Figure 1 - Quelques exemples de représentations fantaisistes trouvées sur Internet.

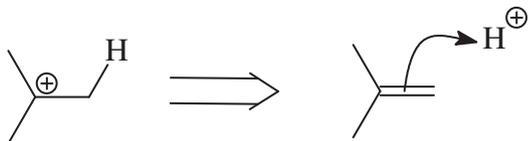
Internet est plein de surprises... Si vous effectuez une recherche en « mode image » de « mécanisme réactionnel » ou « mechanism chemistry » sur votre moteur de recherche préféré, celui-ci vous affiche nombre de représentations fantaisistes. Quelques exemples sont donnés sur la figure 1.

Nous vous invitons à lister pour chacun d'entre eux le nombre d'erreurs que vous voyez. Les réponses seront fournies à la fin de l'article. Vous n'avez pas trouvé toutes les erreurs ? Nous vous invitons alors à lire ce qui suit.

Ce court article cherche à compléter celui publié dans *L'Actualité Chimique* [1] sur un aspect souvent négligé et néanmoins pédagogiquement important, particulièrement pour les étudiants qui commencent à étudier la chimie organique.

Encadré 1**La préorientation des réactifs, ou réfléchissez avant de dessiner...**

De façon à éviter des flèches trop longues ne représentant pas le mouvement des électrons, il peut être judicieux, par une analyse « rétrosynthétique » du dessin du mécanisme, de positionner les atomes des réactifs au bon endroit. Ainsi, toujours dans l'exemple de la protonation du 2-méthylpropène :



Les encadrés 1 et 2 précisent le choix de représentations en insistant sur la présentation et la bonne écriture des formules.

Second cas : addition radicalaire sur les alcènes

Envisageons la polymérisation radicalaire du styrène en présence d'un amorceur tel que le bis azobisisobutyronitrile (AIBN). L'étape initiale du processus en chaîne conduit à la formation de l'entité radicalaire d'amorçage notée ici A[•] pour simplifier. La seconde étape permet d'obtenir le carboradical substitué secondaire R^{1•} qui se combine au monomère selon la réaction de propagation. Ceci est illustré par le schéma 2a qui utilise les flèches à simples pointes ou « hameçons ».

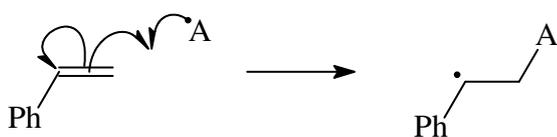


Schéma 2a.

L'écriture suivante du schéma 2b serait bien entendu illogique : le carboradical écrit ne serait pas celui attendu.

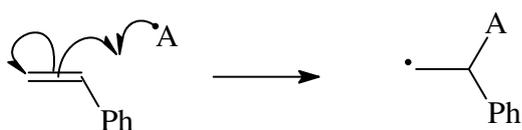


Schéma 2b.

Troisième cas : addition nucléophile sur le groupe carbonyle

Envisageons l'action d'un dérivé organométallique noté RM sur une cétone. Le schéma 3 parle de lui-même :

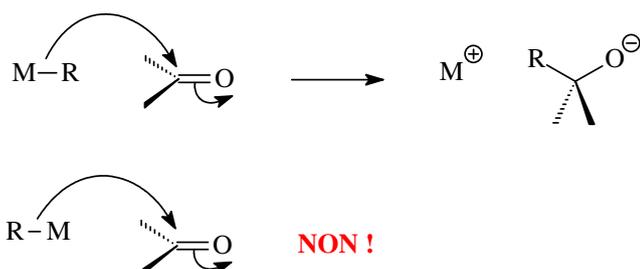
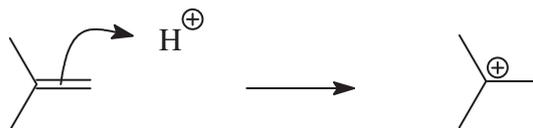


Schéma 3.

Encadré 2**Le choix de la représentation : tout dépend de la finalité...**

Le mécanisme réactionnel à flèches courbes est un outil graphique destiné à rendre compte du mouvement des électrons. C'est donc un outil adapté à la description des mécanismes ioniques et radicalaires. Selon le mode de représentation choisi, certaines informations peuvent être perdues. La version la plus simple de l'addition d'un ion hydrogène sur le 2-méthylpropène s'écrit en écriture dite topologique ainsi :



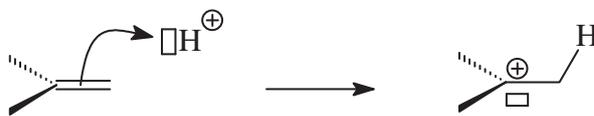
Mais elle fait disparaître l'atome d'hydrogène impliqué dans l'addition. On peut donc proposer :



Cependant cette écriture ne fait pas figurer la lacune, indispensable dans certaines phases d'apprentissage (et surtout pour souligner le fait que l'atome ne suit pas toujours, comme on le lit trop souvent, la bien curieuse règle de l'octet) :



Mais cette représentation ne laisse pas apparaître la stéréochimie de l'addition. On peut nous opposer que dans ce cas, cela ne sert à rien ; mais autant donner, en phase d'apprentissage, les bons réflexes dès le départ. On peut donc écrire :



D'autres souligneront que la lacune n'existe pas et qu'il est préférable de la remplacer par une orbitale atomique vide. Qu'ils soient satisfaits :



On pourrait encore dissenter longuement sur d'autres modes de représentation, mais nous nous arrêterons là.

Il s'agit ici de montrer aux étudiants que l'alcoolate tétraédrique intermédiaire résulte de l'addition du groupe R sur le « pôle carbone » du groupe carbonyle et non celle du métal...

Quatrième cas : exemple de la réaction de Brown, l'hydroboration des alcènes

Prenons l'exemple de l'hydroboration du propène. L'écriture de la première étape suppose d'abord une préorientation des réactifs pour expliquer la régiosélectivité, mais aussi la stéréosélectivité observée à l'issue de l'action de l'eau oxygénée en présence de soude, aboutissant à la formation du propanol :

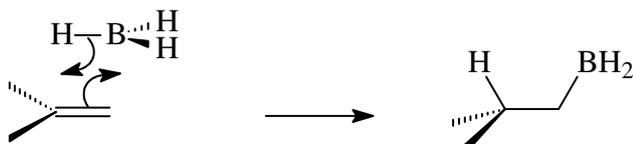


Schéma 4.

Cinquième cas : exemple d'une réaction en chimie de coordination

L'exemple choisi s'inspire des récents travaux publiés au printemps 2015 [2]. La réactivité d'une molécule organique polaire peut être modifiée par l'introduction d'un métal de transition et même conduire à une inversion de polarité (« umpolung »), et par conséquent à une régiosélectivité totalement différente. Ainsi l'ion phosphonium du schéma 5a est le siège de l'addition d'un nucléophile sur l'atome de phosphore, tandis que si l'ion phosphonium est complexé par un complexe du manganèse, l'attaque du nucléophile aura lieu sur l'atome de carbone, comme le montre le schéma 5b.

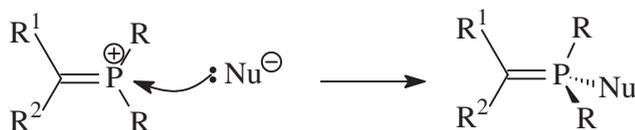


Schéma 5a.

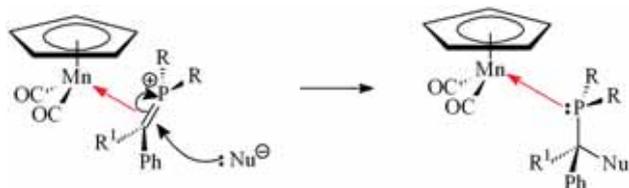


Schéma 5b.

En guise de conclusion

La rigueur dans l'écriture des mécanismes électroniques permet aux étudiants de mieux se familiariser à la logique de l'utilisation des flèches courbes. L'écriture « propre » d'un mécanisme réactionnel en chimie organique repose sur les points suivants :

- le choix du mode de représentation (modèle de Lewis, représentation des doublets non liants, utilisation ou non

des orbitales atomiques ou orbitales moléculaires, version 2D ou 3D) ;

- la préorientation des réactifs (voir encadré 1) ;
- le bon positionnement des points de départ et d'arrivée des flèches courbes ;
- le bon positionnement des produits.

Pour terminer, rappelons que ces flèches courbes sont un modèle qui a ses limites. Une approche orbitale [3] peut être proposée aussi aux étudiants, notamment grâce à l'aide de logiciels faciles d'accès et d'utilisation [4], qui évitent les longs calculs de chimie quantique.

Réponses

1. Mauvaise orientation de l'organomagnésien laissant penser que la liaison qui va être formée le sera entre l'atome de magnésium et l'atome de carbone du groupe carbonyle.
2. Mauvaise orientation de l'alcène laissant penser que la liaison qui va être formée le sera entre l'atome de carbone le plus substitué et l'atome d'hydrogène.
3. Dans la deuxième étape, la flèche part de l'ion hydrogène.
4. Le mécanisme est de type addition-élimination, et il est décrit ici comme une substitution.

De façon générale, on rencontre des erreurs de type :

- erreur du point de départ de la flèche : départ d'une charge, ou d'un atome, oubli des doublets non liants, mauvais mode de représentation des espèces impliquées ;
- flèche manquante ;
- mauvais positionnement des réactifs ;
- excès de flèches ou mauvais positionnement des flèches ;
- faute de mécanisme.

Références

- [1] Bataille X., Mauhourat M.-B., Vigneron M., Du « bon usage » de la flèche comme symbole de la transformation chimique, *L'Act. Chim.*, **2015**, 399, p. 44.
- [2] Valyaev D.A., Filippov O.A., Lugan N., Lavigne G., Ustyynyuk N., Umpolung of methylenephosphonium ions in their manganese half-sandwich complexes and application to the synthesis of chiral phosphorus-containing ligand scaffolds, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2015**, 54, p. 6315.
- [3] Voir notamment Chaquin P., Volatron F., *Chimie organique : une approche orbitale*, Éditions de Boeck supérieur, **2015**.
- [4] Voir le site Orbimol de Patrick Chaquin et Franck Fuster sur www.lct.jussieu.fr/pagesperso/orbimol



J.-P. Foulon

Jean-Pierre Foulon

est retraité, ancien professeur de chimie en PC* au lycée Henri IV à Paris*.

Xavier Bataille

est professeur de chimie en BTS au lycée Pierre-Gilles de Gennes-ENCPB, Paris**.

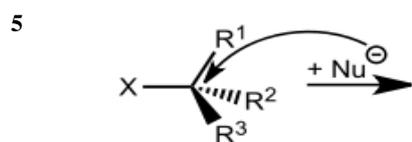


X. Bataille

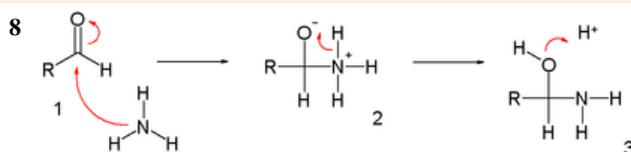
* Courriel : jpfoulon@wanadoo.fr

** ENCPB, 11 rue Pirandello, F-75013 Paris.
Courriel : xavierbataille@free.fr

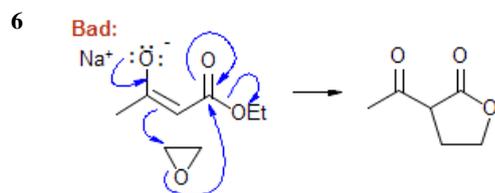
Vous pensez avoir compris ? Alors testez-vous !



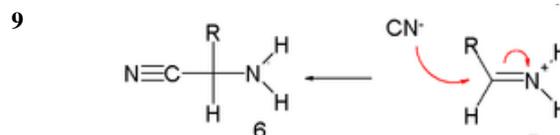
http://en.wikipedia.org/wiki/Arrow_pushing



https://fr.wikipedia.org/wiki/Synth%C3%A8se_de_Strecker



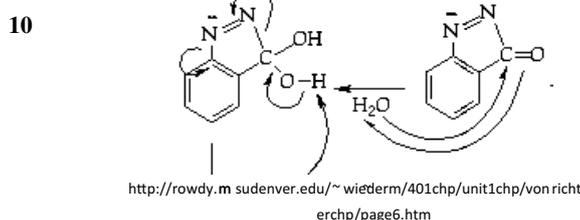
<http://www.chem.wisc.edu>



https://fr.wikipedia.org/wiki/Synth%C3%A8se_de_Strecker



www.chemistry-blog.com



http://rowdy.m.sudenver.edu/~wiederm/401chp/unit1chp/vonricht_erchp/page6.htm

Réponses

5. Départ de la flèche à partir d'une charge et non d'un doublet et absence de la flèche mettant en évidence le départ du nucléofuge.
6. Cinq flèches simultanément sur le mécanisme, ce qui laisse penser que celui-ci s'effectue en une seule opération. Heureusement les auteurs ont indiqué que ce mécanisme était inexact.
7. Oubli des doublets non liants. Les flèches sont trop longues : la préorientation des réactifs n'a pas été réfléchie avant d'entamer le dessin.
8. Dans la deuxième étape, la flèche part de la liaison N-H.
9. Non utilisation de la représentation de Lewis du réactif. La flèche part de l'atome d'azote.
10. Les flèches mettant en évidence l'hydratation du groupe carbonyle ne sont pas des flèches de mécanisme.



L'Union des professeurs de physique et de chimie

Une association d'enseignants au service des enseignants

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

Publication numérique mensuelle
avec impression papier trimestrielle



Consultation du Bup en ligne
par articles et par numéro avec BupDoc

- ◆ Pour tous : 1907 → 2008
- ◆ Pour les abonnés : 2009 → 2015



Un congrès organisé chaque année
par une académie différente



Le site : <http://www.udppc.asso.fr>

<p>Espace Labo</p> <p>Textes statutaires et documents Gestion du laboratoire...</p>	<p>Espace Collège</p> <p>Programmes Liens intéressants</p>	<p>Espace Lycée</p> <p>Enquêtes Programmes...</p>	<p>Documents thématiques</p> <p>Autour de la classification périodique Météorologie...</p>
--	---	--	---

Siège social et courrier : 42 rue Saint-Jacques - 75005 PARIS
Tél : 01 40 46 83 80 - Fax : 01 46 34 76 61 - secretariat.national@udppc.asso.fr

Edouard Filhol (1814-1883), un scientifique régional

Catherine Paquot-Marchal

- Résumé** Edouard Filhol est né et mort à Toulouse et sa carrière professionnelle s'est déroulée dans la ville rose qu'il n'a pas souhaité quitter. Professeur à l'École de médecine et de pharmacie ainsi qu'à la Faculté des sciences, il a aussi été membre de nombreuses sociétés savantes. Il s'est intéressé aux affaires de la cité et a occupé le poste de maire de 1867 à 1870. Ses recherches se placent dans un contexte régional puisqu'il a principalement étudié la chimie hydrologique avec les eaux des Pyrénées afin de développer le thermalisme, et ceci en relation avec l'Académie de médecine qui l'accueillera en 1865 comme membre associé national. Il a aussi participé à des travaux de paléontologie ; c'est pourquoi après avoir initié la création du musée d'histoire naturelle, ce dernier comportait une salle des cavernes, la première au monde.
- Mots-clés** **Edouard Filhol (1814-1883), professeur, sociétés savantes, chimie hydrologique, paléontologie, musée d'histoire naturelle.**
- Abstract** **Edouard Filhol, a regional scientific**
Edouard Filhol was born and died in Toulouse. His career took place in the « Pink City » which he never desired to leave. He was a professor at the Medical and Pharmaceutical School and at the Science Faculty, and also a member of numerous learned societies. He took an interest in the affairs of the city and was mayor of the city from 1867 to 1870. His academic researches were deeply connected to the regional context, for he mostly studied hydrological chemistry in the Pyrenees, so as to develop hydrotherapy jointly with the Medical Academy who welcomed him as a national associated member in 1865. He also took part to paleontological works, so that the Natural History Museum, he contributed to create, housed the first gallery dedicated to prehistoric times, the Gallery of Caves.
- Keywords** **Edouard Filhol (1814-1883), professor, learned societies, hydrologic chemistry, paleontology, Natural History Museum.**



© Musée d'histoire de la médecine, Toulouse.

Edouard Filhol (1814-1883), comme d'autres scientifiques du XIX^e siècle, a préféré la vie provinciale aux honneurs de la capitale. Cette vie lui a permis de s'ouvrir à de nombreux domaines et de mettre ses connaissances ainsi que ses compétences au service de sa ville natale et de sa région.

La jeunesse

Jean Pierre Bernard Edouard naît le 7 octobre 1814 à Toulouse [1]. Il effectue des études au Collège royal de Toulouse, puis se rend à Paris où il est reçu 16^e sur 24 à l'internat en pharmacie en 1835 [1]. Lors du concours du 9 décembre 1837 [2], il obtient deux médailles d'or, une en chimie et l'autre en botanique, ainsi qu'un second prix en pharmacie. Il est nommé pharmacien en chef à l'hôpital Beaujon le 8 août 1838 [3]. Le 15 juin 1839, il présente et soutient une thèse en pharmacie intitulée « Des phénomènes qui se manifestent lors de l'action de l'acide chlorhydrique sur les iodates alcalins, du chlore sur les iodures et des bases alcalines sur le chlorure d'iode » [4]. Il obtiendra le doctorat en médecine le 17 août 1848 ; le sujet de sa thèse portait sur l'arsenic.

Même avec l'amitié et le soutien de Louis Jacques Thénard (1777-1857), de Michel Eugène Chevreul (1786-1889), de Jean-Baptiste Dumas (1800-1884) et de Mathieu Orfila (1787-1853), il préfère revenir à Toulouse. Le 31 mars 1841, une dispense d'âge est demandée au roi Louis-Philippe (1773-1850). À l'époque, il faut avoir 30 ans minimum pour

obtenir un poste de professeur à l'université. Il obtient cette dispense et enseignera à Toulouse jusqu'à sa mort, occupant la chaire de chimie et de pharmacie à l'École préparatoire de médecine et de pharmacie.

Le retour à Toulouse

L'École préparatoire de médecine et de pharmacie

En 1855, le règlement de l'École de médecine et de pharmacie est modifié. Les élèves doivent suivre les cours de chimie et d'histoire naturelle à la Faculté des sciences, les enseignants faisant le lien avec la science médicale [5] ; c'est pourquoi la chaire à l'École de médecine prend le nom de Pharmacie et toxicologie. Filhol deviendra le directeur de cette école le 14 août 1858 en remplacement d'Augustin Dassier (1805-1858), décédé le 1^{er} août. Le 13 août 1870, la chaire qu'il occupe prend le nom de Chimie appliquée à la médecine et à la pharmacie, puis le 10 mai 1879, celui de Chimie et toxicologie car les programmes évoluent. Filhol précise en 1879 : « *Qui oserait prétendre qu'on peut bien étudier la respiration ou la digestion sans le secours de la chimie ? [...]* Plus la médecine progresse, plus l'utilité de la physique et de la chimie se fait sentir ; aussi, est-ce avec raison que M. le ministre de l'instruction publique vient de rendre les travaux pratiques de physique et de chimie obligatoires pour MM. les étudiants en médecine » [6].

Les appréciations portées sur Edouard Filhol par ses supérieurs sont toujours élogieuses ; ainsi en 1854 : « *Parmi les hommes qui, par leur élocution facile, leur savoir et le succès de leur enseignement contribuent à rehausser l'école de Toulouse, nous citerons, Monsieur Filhol, professeur hors ligne dont il a déjà été question à propos de la faculté des sciences et qui occupe en qualité de titulaire la chaire de chimie et de pharmacie de l'école préparatoire [...]* » [7], et en 1881, le recteur écrit : « *Malgré son âge, M. Filhol s'acquitte parfaitement de toutes ses fonctions. C'est un fonctionnaire sous tous les rapports des plus méritants, et son éloge n'est plus à faire. Il joint à ses autres qualités une extrême modestie et une grande aménité de caractère* » [3].

Les professeurs et les représentants de la ville de Toulouse se battent depuis de nombreuses années afin de réobtenir une Faculté de médecine ; l'école devient ainsi par décret Faculté mixte de médecine et de pharmacie le 28 novembre 1878 [8].

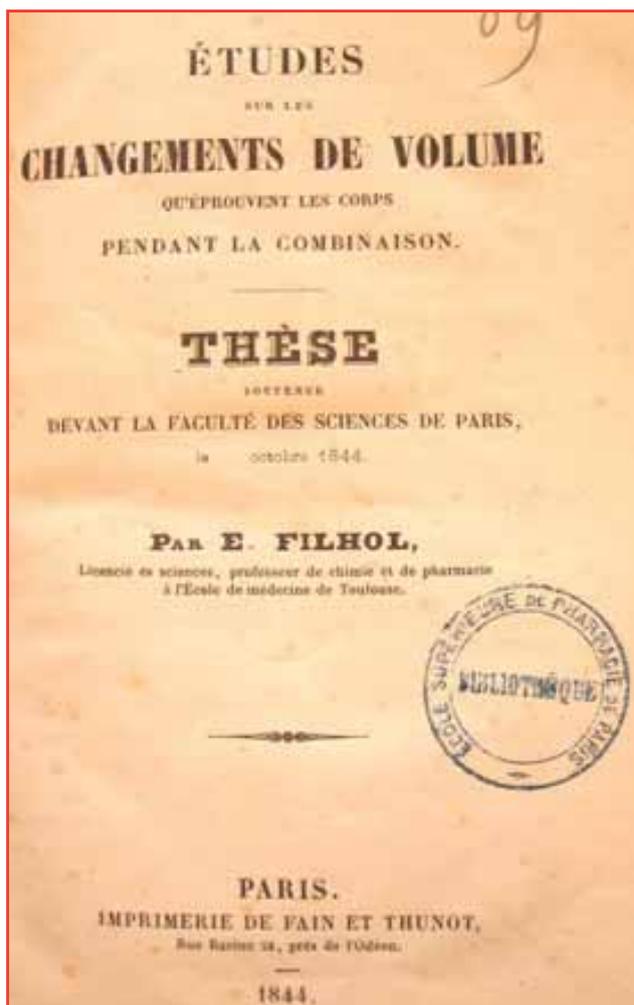
À son décès, le 25 juin 1883, c'est Cyrille Caubet, professeur de pathologie interne, qui est nommé le 9 juillet directeur de l'école pour trois ans ; Aristide Frébault (1842-1929), professeur de pharmacie, est transféré sur le poste de Filhol le 25 octobre.

Le 6 mars 1891, un peu moins de cent ans après le décret de la Convention qui supprimait toutes les facultés de France, la Faculté de médecine de Toulouse renaît, non pas de ses cendres mais de son enfant naturel, l'École de médecine, que Toulouse n'avait jamais cessé d'entourer de mille soins [9].

La Faculté des sciences

À la Faculté des sciences, il est d'abord remplaçant de Jean-Pierre Thomas Boisgiraud (1793-1879), puis professeur suppléant le 8 novembre 1852 et chargé de cours le 8 septembre 1853. En juillet 1854, Filhol s'adresse encore à Dumas ; il l'informe qu'il est classé premier par la Faculté et par le Conseil académique de Toulouse. Sur cette lettre,

Signature de la lettre envoyée par Filhol à Dumas le 15 juillet 1854, Archives nationales.



Dumas écrit dans la marge : « *M. Filhol sera un très bon professeur de faculté. Il est connu par des recherches très bien conduites et par une rare persévérance dans ses travaux* » [10]. Il devient professeur de chimie en 1854 [3]. Dumas a participé au jury lors de la soutenance, en octobre 1844, de la thèse de chimie de Filhol qui a pour titre : « *Études sur les changements de volume qu'éprouvent les corps pendant la combinaison* » [11].

Filhol est sollicité par l'inspecteur général Louis-Firmin Laferrière (1798-1861) qui souhaite mettre en place un cours de chimie appliquée à l'agriculture et il accepte de prendre en charge cet enseignement. Les cours ont lieu le vendredi et l'amphithéâtre de la Faculté des sciences est à peine suffisant pour accueillir tous ceux qui souhaitent l'entendre [12]. Le cours est inséré dans le *Journal de Toulouse*, et c'est

Edouard Timbal-Lagrave (1819-1888) qui en signe le compte rendu. Casimir Baillet (1820-1900) rappelle dans la notice nécrologique qu'il consacre à Timbal-Lagrave à l'Académie des sciences, inscriptions et belles lettres de Toulouse le rôle qu'il a joué : « *Enfin, on lui doit encore de nous avoir conservé le souvenir des leçons de chimie appliquée à l'agriculture que Filhol a faites en 1855, et dont il a publié, sous forme de brochure, un résumé fidèle* » [13]. Il y a aussi des cours du soir qui sont particulièrement suivis, donnés par Nicolas Joly (1812-1885), Pierre Adolphe Daguin (1814-1884) et Filhol : « *L'éclat de l'enseignement, l'affluence vraiment incroyable d'auditeurs aussi assidus que nombreux, peuvent évidemment être égalés, mais ne seront certainement jamais dépassés. Les trois cours que Joly, Ed. Filhol, Daguin faisaient à sept heures et demie du soir étaient particulièrement suivis* » [14]. Ses supérieurs l'apprécient et l'écrivent : « *Excellent professeur, d'un zèle infatigable, Professeur à la Faculté des Sciences et à l'École de Médecine, Directeur de ce dernier établissement, Maire de la Ville, Membre de plus de dix Commissions qui se réunissent assez fréquemment, M. Filhol toujours présent partout, fait face à ses nombreuses occupations et l'on ne peut assez louer son dévouement et la manière dont il remplit ses devoirs* » [3], tandis que le doyen de la Faculté des sciences note : « *M. Filhol, âgé de 67 ans est encore plein d'autorité et d'ardeur. C'est assurément un des professeurs qui honorent le plus la Faculté des sciences* » [3].

Si Filhol n'a pas eu à proprement parler d'élèves, Paul Sabatier (1854-1941), en 1868, est élève au lycée de Toulouse et il suit les cours de physique de Daguin et ceux de chimie de Filhol à la Faculté [15] ; c'est là, dit-il, qu'il a pris goût aux sciences. D'autre part, Jean-Baptiste Senderens (1856-1937) vient à Toulouse poursuivre sa formation scientifique ; il est remarqué par Filhol et ils collaborent et publient ensemble de 1881 à la mort de Filhol en 1883. Senderens est prêtre, et en 1883, il devient directeur de l'École supérieure des sciences à l'Institut catholique de Toulouse. Sabatier succède à Filhol dans la chaire de chimie en 1884 ; il permet à Senderens de terminer le travail commencé avec Filhol et de soutenir sa thèse en 1892. Ils découvrirent ensemble l'hydrogénation des composés insaturés, et en 1905, ils recevront le prix Jecker de l'Académie des sciences. Sabatier obtiendra le prix Nobel de chimie en 1912 qu'il partagera avec Victor Grignard (1871-1935).

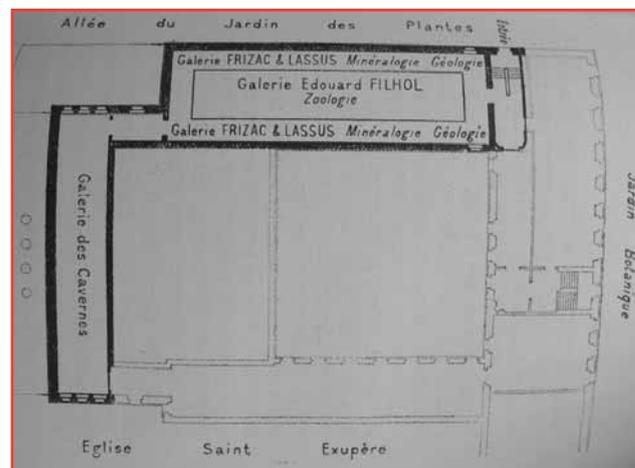
En novembre 1883, Edouard Benjamin Baillaud (1848-1934) parle de Filhol qui, comme professeur, « *atteignit la perfection* » et qui était un « *savant de premier ordre, également versé dans toutes les branches des sciences physiques et naturelles, professeur attentif à tous les progrès de la science, soucieux d'en faire immédiatement profiter ses élèves* » [16].

Les sociétés savantes

Edouard Filhol est membre de nombreuses sociétés régionales et de commissions locales.

Académie des sciences, inscriptions et belles lettres de Toulouse

Dès 1843, il est membre associé ordinaire de cette Académie. Il en sera plusieurs fois président et aura l'occasion de prononcer le discours d'ouverture de la séance publique annuelle. Le 7 juin 1857, il plaide pour le désintéressement du savant, parle de Thénard et de la société qu'il a fondée ainsi que de la grandeur de la science : « *Celui qui aime réellement la science la cultive pour elle-même, en dehors de toute*



Plan du Musée d'histoire naturelle de Toulouse (Astre G., *Le museum d'histoire naturelle de Toulouse, son histoire*, Imp. Douladoure, Toulouse, 1949, p. 53).

pensée d'intérêt personnel ; le seul but qu'il se propose est d'acquérir des connaissances nouvelles et de les livrer à la société qui en fera son profit : la seule récompense qu'il ambitionne, est de voir le fruit de ses travaux contribuer au bien-être de tous » [17]. Le 30 mai 1858, son discours porte sur les scientifiques en province : « *Serait-il donc vrai que celui qui n'habite pas Paris est fatalement condamné à n'occuper qu'une position secondaire dans le monde savant, quelle que soit d'ailleurs son aptitude au travail et quelque supérieure que soit son intelligence ?* », et il ajoute : « *Pour réussir à se créer un nom dans la science, il faut surtout, quand on habite en province, apporter un soin scrupuleux dans le choix des sujets d'étude qu'on se propose de poursuivre* » [18], mais le manque de bibliothèques, de matériel ne doit pas empêcher la recherche ; il faut, comme le préconise le ministre de l'Instruction publique, que les recherches intéressent les localités.

C'est dans ce cercle qu'il propose, le 8 mai 1861, la création d'un musée dans des salles de l'ancien couvent des Carmes Déchaussés où est installée l'École de médecine [19]. Cette idée est reprise par la municipalité propriétaire des lieux. Le premier étage peut être installé en musée. Des crédits importants sont votés et le musée ouvre au public le 16 juillet 1865, avec deux galeries au premier étage où figurent les trois règnes : animal, végétal et minéral. Une galerie des cavernes fondée par Filhol est présentée ; c'est la première dans le monde. La création du musée donne naissance à la Société d'histoire naturelle de Toulouse qui voit le jour le 24 juillet 1866, ceci à l'initiative de Filhol avec l'accord de Dominique Clos (1821-1908), Jean-Baptiste Noulet (1802-1890) et Joly. En 1867, elle compte déjà 96 membres. Elle crée un bulletin qui existe toujours. Filhol y contribue avec des articles sur les plantes, les fruits, les cavernes et la chimie. En 1872, il est réélu président de cette société, mais donne sa démission le 3 février [20]. Il entraîne avec lui une quinzaine de membres et fonde une nouvelle société, la Société des sciences physiques et naturelles de Toulouse, dont la première réunion a lieu le 24 avril 1872. Elle édite un bulletin dans lequel il écrit plusieurs articles, mais elle disparaît en 1895, n'ayant jamais réussi à s'imposer vis-à-vis de la Société d'histoire naturelle.

Société de médecine, chirurgie et pharmacie de Toulouse

Filhol est aussi élu membre résident de la Société de médecine, chirurgie et pharmacie de Toulouse dans la section

de pharmacie le 15 décembre 1843. Il en est le président pour deux années, une première fois en 1857 [21], une seconde en 1865. Cette société décide de la création d'un journal, la *Revue médicale de Toulouse*, qui paraît à partir de 1867. Voici ce qu'en pense Filhol : « *Je m'en suis réjoui, car la création de ce journal était depuis longtemps un de mes rêves, et je la considérais comme le moyen le plus sûr de maintenir et d'étendre le prestige de la Société de médecine [...] On a généralement le tort de penser que tout journal qui ne vient pas de la capitale, ne peut avoir ni une grande valeur, ni un grand succès. Cette erreur déplorable arrête en province l'esprit d'initiative et ralentit le progrès* » [22]. Bien que malade, il participe le 21 juin 1883 à une réunion de cette société et prend la parole afin de soutenir la candidature de Frébault ; la *Revue médicale* en rend compte : « *Dans la séance du 21 juin 1883, M. le professeur Filhol prit la parole après la lecture du travail de M. Frébault et je ne crois pas trahir le secret de vos délibérations en rappelant ici l'éloge que le regretté directeur de l'École de médecine fit de son collaborateur et de son collègue. Cet éloge fut tellement significatif, il y avait dans son expression un tel caractère d'ardente conviction, que la Société s'en montra vivement impressionnée* » [23].

Autres sociétés

Il est membre de la Société des pharmaciens du département de Haute-Garonne fondée en 1849, administrateur des hospices en 1864, membre du Conseil d'hygiène publique et de salubrité du département de la Haute-Garonne, inspecteur des pharmacies – le décret du 23 mars 1859 institue l'inspection des officines des pharmaciens et des magasins des droguistes à trois membres des Conseils d'hygiène publique et de salubrité nommés tous les ans par le préfet. Il est également membre de la Société d'agriculture de Haute-Garonne [24] ainsi que de la Société d'horticulture qui a été fondée en août 1853.

Académie de médecine de Paris

À Paris, il sollicite dès 1847 l'Académie de médecine afin de devenir correspondant [25] ; il ne sera élu qu'à la séance du 16 octobre 1860, puis deviendra membre associé national le 11 juillet 1865 [26]. Lors de son décès en 1883, le président mentionne : « *Ses travaux importants en chimie, et principalement en chimie hydrologique, lui ont promptement donné une grande et légitime notoriété* » [27].

Un rôle politique

Dès 1860, Filhol est membre du conseil municipal. En 1862, il fait partie de la commission composée d'Adolphe Caze (1798-1868) et de A. Fourcade qui étudie le projet d'extension de l'éclairage au gaz dans certains quartiers.

Le mandat du conseil municipal se termine le 17 juillet 1865 et de nouvelles élections ont lieu. Filhol figure sur la liste officielle, obtient 7 140 suffrages au premier tour et est élu. L'opposition gagne cette élection car l'ancienne municipalité est rejetée à cause des travaux prévus qui sont ruineux pour la ville. Il devient adjoint au maire. Le 9 août 1866, le conseil municipal est suspendu puis un décret le supprime. Enfin, le 15 septembre, c'est une commission municipale qui est nommée sous la direction de Filhol. Des boulevards et des rues nouvelles sont ouvertes, des rues et des places existantes sont élargies. De nouveaux égouts sont réalisés ainsi qu'une nouvelle distribution d'eau. Ceci donne à Toulouse de l'air,

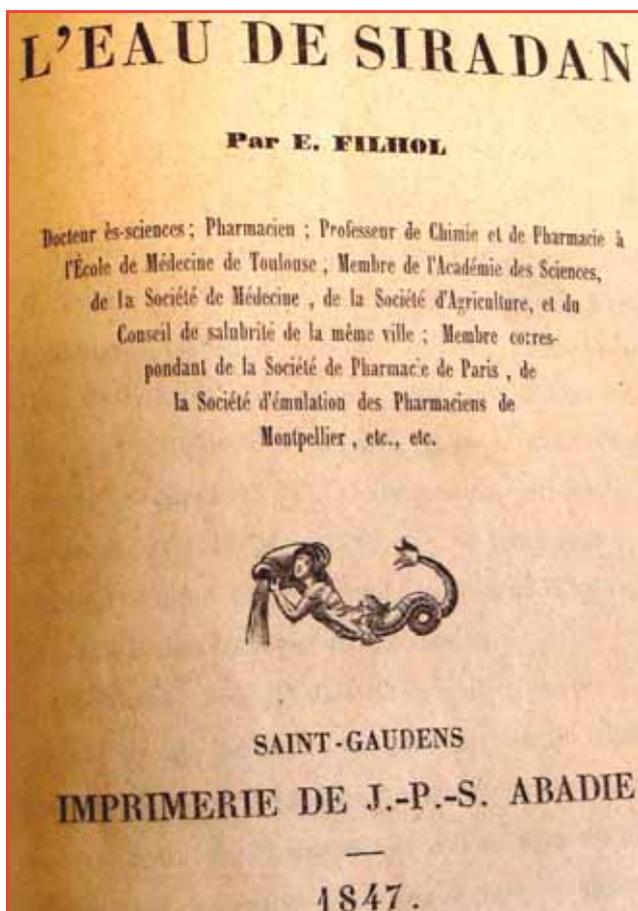
de l'eau et de la lumière [28]. À la chute du Second Empire, Filhol, considéré comme bonapartiste, est démis de ses fonctions par la commission municipale qui proclame la République le 5 septembre 1870 ; Adolphe Félix Gatiennou (1800-1886) fait fonction de maire jusqu'en mai [29].

Dans deux rapports, il est indiqué que « *M. Filhol était l'un des hommes les plus populaires de Toulouse lorsqu'il accepta la fonction de maire avec la mission de faire exécuter l'ouverture des grandes rues et les reconstructions pour lesquelles l'État accorde deux millions de subvention à la ville. C'était un grand dévouement de sa part ; il savait que malgré leur utilité ces projets étaient combattus par une forte opposition ; il n'hésita pas à braver les colères que leur exécution devait soulever ; entre les vrais intérêts de la Ville et la faveur populaire, il se dévoua aux uns au risque de perdre l'autre* » [3], et dans l'autre : « *Il y a quatre ou cinq ans que M. Filhol était le fonctionnaire le plus populaire de la ville. Il y est aujourd'hui l'objet des rancunes les plus acharnées et l'on peut ajouter des plus injustes. Il y a eu à Toulouse deux opinions sur les grands travaux à exécuter ; la moins forte par le nombre des adhérents et la plus raisonnable peut-être, bien qu'elle paraisse avoir commis quelques fautes l'a emporté quelques temps par l'appui de la Préfecture, et M. Filhol s'est dévoué avec autant de courage que de persistance à faire prévaloir les vues de cette opinion ; l'opinion contraire triomphante aux élections et qui semble devoir longtemps conserver l'avantage ne peut lui pardonner l'échec dans lequel il l'a longtemps tenue* » [3].

Les travaux scientifiques

Sur les eaux

Ses travaux portent sur les propriétés organoleptiques, physiques et chimiques ainsi que sur l'analyse quantitative



afin de montrer ou non l'intérêt pour le thermalisme. Il est d'ailleurs sollicité par l'Académie de médecine pour donner un avis sur le bien-fondé thérapeutique de telle ou telle source. De 1847 à 1883, il publie régulièrement des analyses dans différentes revues. Il étudie principalement de nombreuses eaux de la région car le thermalisme est en plein essor avec le développement du réseau ferré et le soutien de l'Empereur et de l'Impératrice.

Filhol reçoit de nombreuses récompenses suite à ses recherches. En 1852, l'Académie de médecine lui accorde une médaille d'argent pour ses travaux sur les eaux de Bagnères-de-Luchon ; cette médaille est décernée pour encourager les médecins qui s'intéressent aux eaux minérales et aux épidémies [30]. En 1853, à la question posée par la même Académie – « *Trouver une méthode d'expérimentation chimique propre à faire connaître dans les eaux minérales les corps simples ou composés, tels qu'ils existent réellement à l'état normal* » –, il obtient une médaille d'encouragement de 300 francs [31]. Puis l'Académie des sciences le récompense pour son recueil sur les eaux minérales des Pyrénées en 1854 [32], et en 1856 pour les résultats concernant les eaux minérales sulfureuses des Pyrénées. Enfin, le 23 avril 1870, il obtient une médaille d'or pour ses travaux d'analyse des eaux minérales des Pyrénées, récompense décernée aux sociétés savantes des départements et aux personnes dont les travaux scientifiques ont paru le plus intéressant [33] ; ce prix lui est remis à la Sorbonne.

Sur le lait

Filhol et Nicolas Joly, zoologiste et professeur à la Faculté des sciences de Toulouse depuis 1843, proposent un mémoire à l'Académie royale de médecine de Belgique suite au concours proposé pour les années 1851-1853. La question posée est « *Exposer l'état de nos connaissances sur le lait. Déterminer par des expériences nouvelles l'influence qu'exercent sur la composition et sur la sécrétion de ce liquide animal, les divers genres d'alimentation et l'ingestion de matières médicamenteuses* ». Le mémoire de 180 pages a pour titre « *Recherches sur le lait* » ; ils reçoivent le Grand Prix [34], soit une somme de 600 francs.

En chimie végétale

Filhol et Casimir Baillet, professeur à l'École vétérinaire de Toulouse, réalisent une étude sur l'ivraie enivrante ainsi que sur quelques autres espèces du genre *Lolium*. La première partie de leur travail [35] concerne principalement le *Lolium temulentum* qui possède des propriétés toxiques connues depuis l'Antiquité – les autres *Lolium* sont moins toxiques (*Lolium linicola* Sond., *Lolium perenne* L., *Lolium italicum*). Ils réalisent environ 150 expériences avec les quatre, mais plus particulièrement avec le premier qui est le plus fréquemment mélangé aux grains de céréales. Ils demandent que leur travail soit retenu pour le prix de médecine et de chirurgie de l'Académie des sciences [36]. Ils obtiendront le prix Barbier qu'ils partageront avec Amédée Vée (1834-1897) et M. Leven. Ce prix est décerné « *à celui qui fera une découverte précieuse pour la science chirurgicale, médicale, pharmaceutique et dans la botanique ayant rapport avec l'art de guérir* ». L'étude n'est pas terminée mais les premiers résultats sont importants et c'est pourquoi le prix leur a été décerné. Ils font paraître la seconde partie de leur travail en 1864.

Dans une étude sur les cépages cultivés dans les départements de la Haute-Garonne, du Lot, du Tarn et Garonne,

de l'Aube, de l'Hérault et des Pyrénées orientales [37], faite avec Edouard Timbal-Lagrange, il présente les résultats des analyses concernant la richesse en sucre et en acide des différents cépages. Il dose le sucre à l'aide de la liqueur de Fehling et l'acide à l'aide d'une solution titrée de soude en présence de tournesol comme indicateur coloré.

À partir de 1853 et jusqu'en 1881, il s'intéresse aux matières colorantes des fleurs [38]. En 1854, dans les *Comptes rendus* de l'Académie des sciences, il indique les expériences réalisées sur l'action de l'ammoniac sur les fleurs blanches, rouges et roses.

En anthropologie

C'est la période où l'on continue à découvrir puis à interpréter les fouilles dans les grottes et les cavernes. Sur la région toulousaine, Noulet a été un précurseur qui, dès 1851, a émis des hypothèses ; malheureusement celles-ci sont restées au stade régional [39]. De nouvelles recherches sont entreprises et Filhol participe aux fouilles avec son fils Henri (1843-1902), Félix Garrigou (1835-1920) et Jean-Baptiste Ramès (1832-1894) dans les cavernes de Lombrive et de Lherm [40], ainsi que dans la grotte du mas d'Azil [41].

Sur le pouvoir décolorant de quelques corps

Filhol a démontré que le charbon n'est pas le seul corps qui possède la propriété d'absorber les substances dissoutes dans les liquides [42]. De nombreux composés sont décolorants plus par l'état de division que par les qualités chimiques, la décoloration étant un phénomène physique [43].

En toxicologie

Avec Jean Couseran (1797-1883), Filhol publie en 1851 un rapport sur un cas d'empoisonnement par le phosphore [44]. Il s'intéressera aussi à la strychnine, à l'antimoine, aux alcaloïdes ainsi qu'aux falsifications des farines animales. Comme expert auprès des tribunaux, il intervient dans les cas d'empoisonnement. Par exemple, il est sollicité en juin 1868 par la cour d'assises du Tarn et Garonne lors du procès de deux femmes soupçonnées d'avoir empoisonné leurs maris. Chargés de l'expertise chimique, Filhol et Joseph Millières-Lacroix (1825-1891), pharmacien à Montauban, constatent que messieurs Fraysse et Ratier sont morts à la suite d'empoisonnement par le phosphore et l'antimoine [45]. La cour condamne les deux femmes aux travaux forcés à perpétuité [46].

Lors d'une inspection des pharmacies, Filhol est victime d'un refroidissement. Le 23 juin 1883, il est pris d'un malaise dû à une fluxion de poitrine lors d'un cours à la Faculté des sciences qu'il ne peut pas terminer et meurt le 25 juin à son domicile. Le docteur Joseph Jouglu indique que Filhol avait repris les travaux sur les eaux afin de faire paraître un nouvel ouvrage. Ce livre paraîtra en 1888 grâce à Léon Joulin (1838-1928), un de ses anciens élèves et son successeur à l'Académie des sciences, inscriptions et belles lettres de Toulouse.

Maitre incontesté de la chimie toulousaine sous le Second Empire, Edouard Filhol fut aussi minéralogiste, hydrologue, paléontologue et défenseur de l'homme fossile. Ses recherches ont toujours un lien avec l'intérêt local. Il a joué un rôle capital pour l'École de médecine et la Faculté des sciences. C'est un organisateur de qualité qui a occupé des fonctions municipales, a créé le musée d'histoire naturelle et a participé à la

vie des associations locales ainsi qu'à celle de l'Académie de médecine dont il a été membre associé. La Société des sciences physiques et naturelles qu'il a fondée en 1872 lui rend ainsi hommage : « *Cet homme de bien [...] s'était dévoué à la science et à sa ville natale, sacrifiant tout pour servir la première et refusant les postes les plus élevés pour se consacrer plus étroitement à la seconde* » [47].

Références

- [1] Goris A., *Centenaire de l'internat en pharmacie*, imp. de la Cour d'Appel, Paris, **1920**, annuaire CXV.
- [2] Dillemann G., Les prix de l'école de pharmacie de Paris (1804-1841), *Rev. Hist. Pharm.*, **1985**, 265, p. 180.
- [3] *Archives nationales*, Dossier de fonctionnaire F/17/22864B.
- [4] Filhol E., Des phénomènes qui se manifestent lors de l'action de l'acide chlorhydrique sur les iodates alcalins, du chlore sur les iodures et des bases alcalines sur le chlorure d'iode, *Thèse de pharmacie*, Fain et Thunot, Paris, **1839**.
- [5] Conseil Général de la Haute-Garonne, *Rapport de Monsieur Achille Delorme, Préfet du département*, Douladoure, Toulouse, **1855**, p. 26.
- [6] Filhol E., *Compte-rendu des travaux de l'école de médecine pendant l'année scolaire 1878-1879*, Privat, Toulouse, 27 nov. **1879**, p. 51.
- [7] *Archives nationales*, F/17/13070.
- [8] *Journal de Toulouse*, 2 déc. **1878**.
- [9] Arlet J., *L'école de médecine de Toulouse (1801-1891)*, cehm.toulouse.free.fr/fichier/T101.fr.
- [10] Fuster, *Revue thérapeutique du midi journal des sciences médicales pratiques*, **1854**, sér. 2, t. 3, p. 64.
- [11] Filhol E., Études sur les changements de volume qu'éprouvent les corps pendant la combinaison, Thèse de chimie, Fain et Thunot, Paris, **1844**.
- [12] *Journal de Toulouse*, Bonnal et Gibrac, Toulouse, 1^{er} mars **1855**, p. 4.
- [13] Baillet, Notice sur la vie et les travaux d'Edouard Timbal-Lagrange, *Mémoires de l'Académie des sciences, inscriptions et belles lettres de Toulouse*, Douladoure-Privat, Toulouse, **1889**, sér. 9, t. 1, p. 514.
- [14] *Revue des Pyrénées et de la France méridionale*, **1910**, t. 22, p. 290.
- [15] Camichel C., *Centenaire de Sabatier (1854-1864)*, Privat, Toulouse, **1956**.
- [16] Baillaud B., *Rapport sur les travaux de la faculté des sciences de Toulouse pendant l'année scolaire 1882-1883 présenté en décembre 1883 en séance solennelle de rentrée des facultés*, Privat, Toulouse, **1883**.
- [17] Filhol E., *Mémoires de l'Académie des sciences, inscriptions et belles lettres de Toulouse*, Douladoure, Toulouse, **1857**, sér. 5, t. 1, p. 370.
- [18] Filhol E., *Mémoires de l'Académie des sciences, inscriptions et belles lettres de Toulouse*, Douladoure, Toulouse, **1858**, sér. 5, t. 2, p. 313.
- [19] Filhol E., *Mémoires de l'Académie des sciences, inscriptions et belles lettres de Toulouse*, Douladoure, Toulouse, **1861**, sér. 5, t. 5, p. 456.
- [20] *Bulletin de la Société d'histoire naturelle*, volume du centenaire, Toulouse, **1966**.
- [21] *Revue des sociétés savantes de France et de l'étranger*, Paris, **1857**, p. 603.
- [22] Filhol E., *Revue médicale de Toulouse*, A. Armaing, Toulouse, **1867**, 1^{ère} année, p. 8.
- [23] *Revue médicale*, Douladoure-Privat, Toulouse, **1884**, t. XVIII, p. 402.
- [24] *Revue des sociétés savantes de France et de l'étranger*, Paris, **1857**, p. 628.
- [25] *Bulletin de l'Académie royale de médecine*, Baillièrre, Paris, **1847-1848**, A12, T13, p. 467.
- [26] *Bulletin de l'Académie impériale de médecine*, Baillièrre, Paris, **1864-1865**, A29, T30, p. 969.
- [27] *Bulletin de l'Académie de médecine*, Masson, Paris, **1883**, A 47, sér. 2, t. 12, p. 828.
- [28] Filhol E., *Compte rendu de la gestion administrative de la commission municipale du 29 septembre 1866 au 14 septembre 1869*, imp. Mélanie Dupin, Toulouse, **1869**.
- [29] Alquié S., Portraits biographiques contemporains de la Haute-Garonne et du Midi, Gatién-Arnoult, Caillot et Baylac, Toulouse, **1867**, p. 50.
- [30] *Bulletin de l'Académie nationale de médecine*, Baillièrre, Paris, **1852-1853**, A17, T18, p. 256.
- [31] *Bulletin de l'Académie nationale de médecine*, Baillièrre, Paris, **1853-1854**, A18, T19, p. 184.
- [32] Filhol E., *Eaux minérales des Pyrénées*, Chauvin et Feillès, Toulouse, Masson, Paris, **1853**.
- [33] *Revue des sociétés savantes de France et de l'étranger*, imp. nationale, Paris, **1870**, sér. 5, t. 1, p. 373.
- [34] *Mémoire de l'Académie royale de médecine*, de Mortier, Bruxelles, **1856**, t. 3.
- [35] Baillet C., Filhol E., *Études sur l'ivraie enivrante*, 1^{ère} partie, Pradel et Blanc, Toulouse, **1863**.
- [36] Filhol E., *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, Paris, **1864**, t. 58, p. 580.
- [37] *Annales de la Société d'horticulture de la Haute-Garonne*, Bonnal et Gibrac, Toulouse, **1863**, p. 95.
- [38] Filhol E., *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, Mallet-Bachelier, Paris, **1854**, t. 39, p. 194.
- [39] À la mémoire de J.-B. Noullet qui prouva dès 1851 l'existence de l'Homme fossile, *Bulletin de la Société méridionale spéléologique et préhistorique*, Privat, Toulouse, **1958**, t. 5, p. 330.
- [40] Rames, Garrigou, Filhol H., *L'homme fossile des cavernes de Lombrive et de Lherm (Ariège)*, Delboy, Toulouse, **1862**.
- [41] Regnault F., Grotte du mas d'Azil (Ariège), *Bulletin de la Société d'histoire naturelle*, Toulouse, **1876-1877**, p. 128.
- [42] Filhol E., Recherches sur le pouvoir décolorant du charbon et de plusieurs autres corps, *Annales de chimie et de physique*, Masson, Paris, **1852**, sér. 3, t. 35, p. 206.
- [43] Filhol E., *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, Paris, **1852**, t. 34, p. 247.
- [44] Filhol E., Couseran, *Rapport sur un cas d'empoisonnement par le phosphore (empoisonnement de Jean Caussé)*, imp. Montaubin, **1851**.
- [45] *Le Petit Journal*, Chassigneul, Paris, 13 juin **1868**, 990, p. 4.
- [46] *Le Petit Journal*, Chassigneul, Paris, 14 juin **1868**, 991, p. 4.
- [47] *Bulletin de la Société des sciences physiques et naturelles de Toulouse*, Vialette, Toulouse, **1883**, p. 1.



Catherine Paquot-Marchal*
est professeur retraitée de l'IUFM de Paris.

* Courriel : catherinemarchalpaquot@orange.fr

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

nous organisons
votre communication

- éditeur conseil
- régie publicitaire
- événements professionnels

RÉGISSEUR
DE
L'ACTUALITÉ
CHIMIQUE

edif
enrichissement de l'actualité chimique

102 av. Georges Clemenceau 94700 Maisons-Alfort
TEL : 01 43 53 44 00 - FAX : 01 43 53 48 00
edif@edif.fr - www.edif.fr

Le Chaudron de la Chimie, un kaléidoscope entre sciences et arts

Un duo de lycéens au concours « Parlons Chimie »

Sina Sobooti Iran et Mahisha Uruthirasigamani

Résumé	Dans le cadre du concours Parlons Chimie 2015, deux lycéens ont décidé d'explorer la gastronomie moléculaire dans des perspectives artistiques, scientifiques et littéraires. Préoccupé par la qualité organoleptique, le duo décide de rencontrer des adolescents atteints de handicaps. Un délicieux projet de communication, placé sous le signe de la curiosité, du professionnalisme et de l'engagement, qui opte pour le pouvoir de l'image et le numérique.
Mots-clés	Chaudron de la Chimie, gastronomie moléculaire, cuisine moléculaire, cuisine note à note, Olympiades de la chimie, Parlons chimie, communication, sensoriel.
Abstract	The Cauldron of Chemistry: a kaleidoscope between sciences and arts In the competition named "Parlons Chimie" 2015, two students decided to explore molecular gastronomy in artistic, scientific and literary view-points. Concerned about the organoleptic quality, the duet decided to meet teenagers with handicaps. A delicious project of communication, placed under the sign of curiosity, professionalism and commitment, which opts for the power of picture and digital technology.
Keywords	Cauldron of Chemistry, molecular gastronomy, molecular cooking, note by note cooking, French National Chemistry Olympiad, "Parlons Chimie", communication, sense.

« *La cuisine sera de plus en plus précise, apprenez-moi la chimie* », Auguste Escoffier, chef cuisinier, restaurateur et auteur culinaire français (1846-1935).

La chimie joue un rôle essentiel dans les temps actuels : du bain-marie à la verrerie, du chauffe-ballon à la mine de charbon... Elle est non seulement une science qui permet d'étudier la connaissance des corps et les matières, mais aussi une discipline qui facilite le progrès dans le monde. C'est mi-2014 que nous décidons en duo de prendre le chemin du concours de communication scientifique « Parlons Chimie »⁽¹⁾ pour l'édition 2015 des Olympiades nationales de la chimie. Nous voulons, par goût personnel, travailler autour de l'alimentation en chimie. À première vue, nous choisissons de nous intéresser à l'industrie agroalimentaire. Puis, en développant notre curiosité et notre documentation, nous découvrons en plein été, alors que le Soleil fait briller Paris, une discipline scientifique originale : la gastronomie moléculaire. Hervé This, qui en est à l'origine, la définit comme « *l'activité scientifique qui recherche les mécanismes des phénomènes qui surviennent lors de la production et de la consommation des aliments.* » Il ne faut pas la confondre avec la cuisine moléculaire qui en est une application.

Remémorons-nous les informations qu'il a été possible de recevoir autour du thème de l'alimentation avant l'entrée dans l'enseignement supérieur. Au collège, en cours de sciences de la vie et de la Terre (SVT), les élèves étudient en quoi consiste une alimentation équilibrée dans la partie des habitudes de vie. Au lycée, en classe de seconde, l'enseignement d'exploration « Sciences Laboratoires » peut entrouvrir la porte de ce domaine. En première, les chapitres portant sur la matière et les interactions, ainsi que les colorants et pigments, abordent des applications de la gastronomie

moléculaire, notamment avec les alginates et les émulsions. Enfin, en terminale, l'approfondissement de la transgénèse ou l'étude de la polyploïdie en SVT dans l'alimentation quotidienne sont autant de sujets qui demandent au lycéen de formation scientifique de comprendre les enjeux nutritifs du corps humain. L'alimentation et la cuisine sont donc bien des sujets de société. Plus particulièrement, la cuisine est une activité côtoyée par tout individu puisque l'Homme a, avant toute chose, besoin de se nourrir afin de vivre sainement. Mais il ne faut en aucun cas confondre la cuisine avec la gastronomie qui, d'après Jean Anthelme Brillat-Savarin est « *la connaissance raisonnée de tout ce qui se rapporte à l'être humain en tant qu'il se nourrit.* » Ainsi, nous avons poursuivi la réalité de la rigueur scientifique au cours de l'évolution du projet.

La crème de la crème

Le concours de communication Parlons Chimie demande à des lycéens de mettre en œuvre « une action de communication sur un sujet qui s'inscrit dans les problématiques de la chimie actuelle en lien avec une activité régionale ou un sujet de société ou un métier de la chimie et pour un public défini. »

Parlons Chimie est un concours scientifique, plus précisément de chimie. Nous avons donc étudié et travaillé des procédés intervenant dans la gastronomie moléculaire. Ces processus ont, à notre surprise, une présence quasiment omniprésente dans la vie courante et la restauration.

Par exemple, la sphérification, l'effervescence ou la glace carbonique s'utilisent pour la confection de cocktails insolites (en soirée), la caramélisation intervient dans la production de la pomme d'amour (dans les parcs d'attraction), les mousses se retrouvent en pâtisserie, le soufflage permet d'obtenir du pop-corn (au cinéma), la cuisson à l'azote pour des meringues fraîches et épatantes, la gélification dans la préparation de la panna cotta. Le travail, mené dans les laboratoires du lycée, a principalement consisté en plusieurs séries de tests, expérimentations culinaires puis concrétisation de recettes. Nous nous sommes plus intéressés à la pratique culinaire de la gastronomie moléculaire et aux techniques de la cuisine moléculaire. Bien entendu, l'exercice de recherche a tout de même été présent. Nous avons également produit différents plats colorés, à l'instar de « la robe arc-en-ciel » (par gélification), dans une perspective de séance photo afin d'alimenter notre compte Instagram, dont nous parlerons dans la suite. En outre, l'accompagnement et l'encadrement hebdomadaires de notre professeure de physique-chimie nous ont permis de rester dans une main d'œuvre régulière. Nous avons mis en place chaque semaine des réunions afin d'améliorer la qualité et l'essence de notre projet, le « Chaudron de la Chimie ».

En ce qui concerne le lien de ce projet avec les domaines industriel et commercial, la vente et l'utilisation de certains additifs alimentaires (comme l'agar-agar ou les colorants alimentaires) semblent être à l'origine d'un désir particulier de cuisine « moderne » ou « nouvelle » chez les consommateurs. Plus encore, les fameux kits de cuisine moléculaire, au plus grand nombre de nos jours, n'ont plus d'originalité même si la jeunesse d'aujourd'hui les qualifierait plus ou moins de « vintage ». C'est donc au tour de la cuisine « note à note » de rayonner, sujet sur lequel nous reviendrons plus tard.

Par ailleurs, notre projet s'inscrit dans notre cadre de vie : la capitale parisienne, dite plus familièrement « la plus belle ville du monde », la ville de la gastronomie, entre laboratoires de chimie et restaurants de renommée internationale. La cuisine française s'est principalement développée à Paris puis s'est finalement étendue à tous les pays et a même été exportée au-delà des frontières nationales.

Le Chaudron de la Chimie est aussi un projet artistique, littéraire, humain et sensoriel. Notre but a donc été d'incorporer l'art culinaire à la chimie, en proportions équivalentes. On pourrait d'ailleurs assimiler à la cuisine la célèbre tournure de Gabrielle Chanel, « *La mode se démode, le style jamais* », et ce faisant, la cuisine apparaît comme une histoire de style puisqu'elle a traversé le temps. Par vulgarisation, il nous a donc fallu étudier aussi bien les modes en cuisine que les moles en chimie.

L'authenticité et le style de notre démarche résident dans deux aspects : le choix du public et la stratégie de communication que nous avons mise en œuvre.

Mettre les petits plats dans les grands

Le choix du public est une partie fondamentale dans la conception du projet. Nous avons joué la carte d'une stratégie de différenciation et d'innovation. Autrement dit, nous ne voulions en aucun cas, par redondance avec les années précédentes, nous orienter vers une présentation classique à une classe de collège ou de lycée. Il fallait sortir du cadre scolaire. C'est la raison pour laquelle dans un premier temps, compte tenu de nos connaissances professionnelles, nous avons longuement débattu puis opté pour une rencontre



Création culinaire du Chaudron de la Chimie : mini arc-en-ciel gélifié.

avec des enfants atteints de handicaps. Notre choix provenait d'un désir profond de signifier au monde extérieur que le handicap, quel qu'il soit, ne doit jamais être banni en société. Le mode opératoire employé est la sensibilisation ; il ne faut surtout pas sous-estimer le handicap mais lui apporter un bien collectif. Nos possibilités géographiques nous ont amenés à contacter l'Institut Départemental Gustave Baguer, situé dans le département des Hauts-de-Seine à Asnières-sur-Seine. Suite à des échanges avec la chef de travaux et l'administration de l'établissement, nous avons pu rencontrer une classe d'une quinzaine d'adolescents atteints de surdité et de troubles du langage en CAP Pâtisserie. Nous leur avons présenté de façon simplifiée la gastronomie moléculaire, cela suivi d'un atelier ludique et pratique mené avec une pédagogie élaborée préalablement.

Trois mots clés méritent d'être analysés ici : relation, rapport, rencontre. Relation, pour le lien d'interaction indirect avec les élèves, c'est-à-dire la liaison assurée par une voie de communication qu'était la traduction de nos propos en langage des signes par une interprète. Rapport, dit humain, en raison d'une connaissance et d'un rapprochement progressif des élèves au cours de la séance. Rencontre, puisque notre démarche a consisté finalement en une entrevue avec des personnes qui, malgré la perte d'un sens, en développe de meilleurs.

Cette philanthropie s'en suit donc d'une approche humaine et d'un choix de public du moins novateur pour la première fois dans le concours Parlons Chimie. En outre, nous avons effectué un travail préliminaire sur les sens humains, en l'occurrence l'ouïe. En cuisine, quatre sens sont utiles : goût, toucher, vue et odorat. Le paramètre organoleptique est donc mis en jeu, tandis que l'ouïe se voit singulière pour le nom donné à la cuisine note à note. Nous nous sommes donc penchés sur un public adapté au domaine considérable qu'est la cuisine. Dans le cadre de cette rencontre, il était nécessaire de se mettre au même niveau que notre public afin de lui transmettre notre savoir. Cette expérience nous a permis de comprendre qu'enseigner demande de faire preuve d'altruisme.



Oral de la finale de Parlons Chimie avec Sacha, la mascotte chef-chimiste, Chimie ParisTech, 9 avril 2015.

Du pain sur la planche

Dans une première approche et mise en contexte du projet, nous avons eu recours au monde fantasmagorique, à la charnière entre merveilleux et fantastique. Autrement dit, nous nous sommes inspirés des stéréotypes à propos des scientifiques, chimistes, cuisiniers. Il y a donc eu un travail préliminaire autour des clichés du « savant fou » ou du « chef cuisinier », ce qui a donné lieu à la création de notre mascotte Sacha, le chef-chimiste. Il a bénéficié d'un design particulier concernant son style vestimentaire. En effet, nous avons réalisé un tablier-blouse, qui relie les caractéristiques stylistiques du tablier culinaire et de la blouse scientifique. De plus, nous avons dessiné l'architecture d'un labo-cuisine, lieu de réflexion de Sacha. Puisque les Anciens sont toujours battus par les Modernes, espérons que l'architectonique de la cuisine du futur sera un laboratoire culinaire où la cuisine note à note pourra resplendir. Plus encore, nous nous sommes inspirés de l'univers d'Halloween ou d'Harry Potter : citrouille, sorcière, chaudron, potion magique. Nous avons également examiné le mythe folklorique irlandais du leprechaun, accompagné de la légende du chaudron d'or : il existerait un chaudron rempli d'or au pied de chaque arc-en-ciel. Ainsi, nous avons imaginé puis réalisé le logo de notre projet : un chaudron bleu dans lequel on peut observer une effervescence de sphères jaunes et une sortie d'azote. Ceci dans l'objectif de faire appel à l'imaginaire collectif du public ou des gens en général.

Nous avons opté pour le principe de la communication par l'image puisqu'il a été convenu de prendre en compte le handicap auditif du public. Au niveau des supports de communication, un travail méticuleux a été mis en place en portant une attention particulière à la symbologie, l'iconographie, le graphisme (dessin et typographie), la culture populaire, les idiotismes gastronomiques et tours de main, les outils informatiques et le jeu sur les couleurs (luminosité, saturation, filtres, nuance, contraste). Nos supports ont donc été très divers : affiches, spot publicitaire, production d'un album musical de six pistes, rédaction d'un conte littéraire, préparation d'un menu « goûter », photographies insolites, conception d'un coffret de cuisine note à note (sous les conseils d'Hervé This).

L'action de communication s'est déroulée en trois étapes : une exposition de trois semaines au centre de

documentation (CDI) du lycée, une rencontre avec des collégiens et des lycéens lors de la journée porte ouverte du lycée, la présentation et l'atelier avec les élèves du CAP Pâtisserie. Un projet de ce type se fait obligatoirement en équipe, grâce à un rassemblement d'idées. Notre groupe est certes un duo, mais c'est pour cette raison que nous avons eu recours à nos connaissances professionnelles. En effet, notre entourage a su nous conseiller dans nos choix. Le terme « communication » vient du latin « communicatio » qui signifie « mise en commun, échange de propos, action de faire part ». Cette étymologie explique bien le fait qu'il était indispensable d'aller au contact des autres.

Par ailleurs, le Chaudron de la Chimie jaillit comme une confection contemporaine puisqu'il s'agit d'un projet inscrit dans les enjeux du XXI^e siècle, où la publicité, la promotion, l'événementiel, le marketing, le sponsoring et les relations humaines emploient des canaux majoritairement virtuels, c'est-à-dire par l'intermédiaire d'Internet. C'est pourquoi nous avons décidé de créer un compte Instagram⁽²⁾, qui a eu pour fonction d'être une plateforme d'échanges et de communication entre nos abonnés et nos publications. Chaque semaine et de manière régulière, nous postons et transmettons des vidéos ainsi que des photos artistiques et insolites, prises sous des angles de vue atypiques afin que nos abonnés puissent développer dans leur esprit une image optimiste, méliorative de la science et de la cuisine.

L'originalité d'Instagram vient de l'harmonie audiovisuelle entre images, vidéos et commentaires. Il s'agit d'une application populaire proposant un service de partage de photos et de vidéos. L'avantage de ce média est qu'il est accessible et opérationnel peu importe le lieu et l'appareil : portable, ordinateur, tablette. L'utilisation de ce réseau social représente d'ailleurs l'une des activités les plus courantes chez les jeunes d'aujourd'hui. Application très simple d'utilisation, Instagram permet de suivre la production de nombreux autres utilisateurs, qu'il s'agisse d'amateurs ou de professionnels, avec une rapidité dans l'interaction et les correspondances.

Par ailleurs, il est également possible de retrouver les photos par thématique en utilisant le « hashtag ». Défini comme un mot-clé, le hashtag facilite la découverte de photos par l'internaute intéressé par le sujet et incite les utilisateurs à s'abonner à des profils. Par exemple, en inscrivant #moleculargastronomy, on retrouve tous les partages autour du sujet au stade international. Les hashtags permettent ainsi d'étendre la visibilité auprès de tous ceux qui sont intéressés par un mot-clé.

De ce fait, la création d'un compte Instagram a permis de communiquer nos images au plus grand nombre de personnes qui représentent de nos jours une génération de plus en plus « connectée » et toujours au plus près de la dernière tendance.

La cerise sur le gâteau

Suite à la phase de présélection, nous avons soigneusement préparé la finale, qui consiste en un oral de 20 minutes à présenter à un jury composé de professionnels des domaines scientifique, industriel et de la communication⁽³⁾. La finale s'est tenue le 9 avril 2015 dans la prestigieuse école Chimie ParisTech. La remise des prix a eu lieu le lendemain à la Maison de la Chimie, près des Invalides. Pour utiliser un autre idiotisme gastronomique, notre travail a bien porté ses fruits puisque nous avons remporté un excellent deuxième



La robe cupcake présentée par Sina au troisième Concours international de Cuisine Note à Note (juin 2015, Centre International de gastronomie moléculaire AgroParisTech-INRA).

prix du concours de communication des Olympiades Nationales de la Chimie 2015. Notre duo a su démontrer son engagement humain à travers le choix d'un public d'adolescents sourds, mais aussi grâce à une stratégie de communication développée. L'ensemble de notre implication dans ce projet a été une expérience remarquable, accompagnée d'un murissement constant. Notre année a été rythmée par la connaissance et la curiosité, moteurs de notre motivation, sans négliger les exigences scolaires de la filière scientifique.

Par ailleurs, cette traversée en terre nourissante a été l'objet d'articles de presse. En effet, les rédactions des municipalités aux alentours et dans notre ville elle-même ont été prévenues. Le passage par la presse et les médias régionaux a pour objectif de sensibiliser cette fois-ci les habitants à un handicap malheureusement redouté et peu connu : la surdité.   travers le sujet de la gastronomie, nous avons voulu que le département soit conscient de la réalité et de l'existence de cet état pathologique. Nous espérons que cet engagement social et associatif sera un exemple pour la suite du concours Parlons Chimie.

Peu avant la finale du concours, nous avons contact  le fondateur de la gastronomie moléculaire, Hervé This, que nous avons pu rencontrer à la suite de la finale. Les portes de l' cole AgroParisTech se sont alors ouvertes et ce fut un grand plaisir d'obtenir ses conseils et prévisions pour la suite du projet et l'année de terminale. Nous le remercions infiniment pour son aide précieuse. Il nous a d'autre part proposé de prolonger notre expérience en participant à la troisième édition du Concours international de Cuisine Note   Note. Sina y a présenté un jeu de trois recettes : omelette aux herbes, robe cupcake, aiguillettes de poulet, le tout revisité à la mode note à note, qui est une tendance culinaire exploitable et durable ainsi qu'une application de la gastronomie moléculaire.

Un sujet souvent employé à toutes les sauces dans les médias est celui de la cantine scolaire. Les enfants n'apprécient pas certains légumes, à l'instar des épinards ou des choux de Bruxelles. La question que l'on se pose donc est : pourra-t-on demander à la cuisine note à note de devenir un art de dissimulation (dans son sens mélioratif)   utiliser aussi bien à la maison qu'à la cantine ? De surcroit, cette manœuvre culinaire a, en plus de sa visée artistique, des enjeux économiques et nutritionnels car elle est une solution pour réduire le gaspillage alimentaire et le manque de nourriture. Pourra-t-on un jour l'initier dans les pays en développement et dans les pays les moins avancés ? Même si le futur est un présent qui s'ignore, attendons patiemment les surprises que nous réserve la cuisine note à note, au carrefour de la gastronomie et de l'art.

Tout bien pesé, le Chaudron de la Chimie apparait dès lors telle une oscillation entre sciences, arts et lettres ; et comme le déclare le chef cuisinier Thierry

Marx : « *La cuisine n'est pas qu'un assemblage plus ou moins habile d'ingrédients, mais une histoire d'hommes, de rencontres, de partage, d'ouverture à la science et aux arts qui,   un moment donné, avec une grande détermination, signent un style.* »

- (1) <http://parlons-chimie.olympiades-chimie.fr>
- (2) <https://instagram.com/chaudrondelachimie>
- (3) Jury auquel prennent part notamment la SCF et L'Actualité Chimique.



Mahisha (  gauche) et Sina le 10 avril 2015 lors de la remise des prix à la Maison de la Chimie.   UIC.

Sina Sobooti Iran et Mahisha Uruthirasigamani sont deux lycéens scientifiques (lycée Montalembert de Courbevoie). Ils ont présenté leur projet « le Chaudron de la Chimie »* au concours Parlons Chimie des Olympiades Nationales de la Chimie 2015 et ont remporté la deuxième place du classement.

- * Présentation du projet le Chaudron de la Chimie : http://parlons-chimie.olympiades-chimie.fr/spip.php?page=projet_depose&id_projet=45
 Vidéo du concours Parlons Chimie 2015 : <https://www.youtube.com/watch?v=rBBcg26r2sg>
 Instagram : <https://instagram.com/chaudrondelachimie>
 Contact : chaudrondelachimie@gmail.com



La SCF et L'Actualité Chimique sur Facebook, vous aimez ?

Parlez-en autour de vous,

et invitez vos amis et collègues à nous rejoindre !

<https://www.facebook.com/SocieteChimiqueDeFrance>





6th
EuCheMS
Chemistry Congress

SEVILLE Spain
11th-15th September 2016

www.euchems-seville2016.eu

Join us for the largest Chemistry celebration in Europe,
you can't miss it

Chemistry:
Shaping the
FUTURE

Scientific
Excellence



Knowledge
& Innovation



Outreach & Promotional
Opportunities



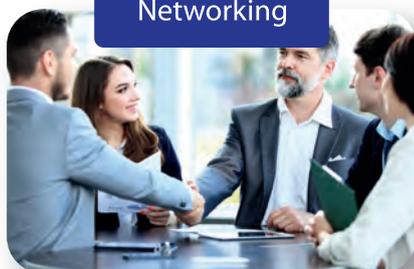
New Talents
& Young Scientists



Career
Development



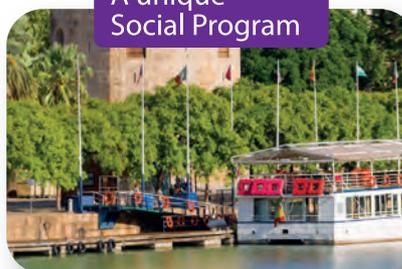
Networking



Exhibition



A unique
Social Program



Get our
Newsletter
for constant updates



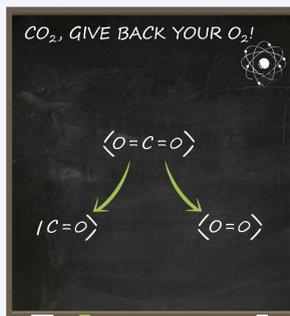
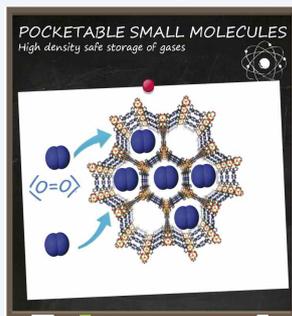
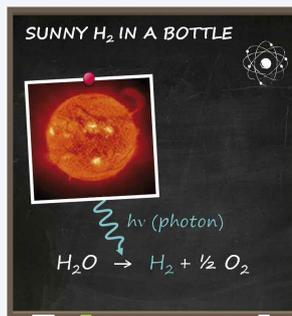
PRE-REGISTER
NOW

Sponsorship
opportunities

Organized by



Concours d'Air Liquide sur les « petites molécules essentielles »



Les « petites molécules essentielles » (O_2 , N_2 , H_2 et CO_2) possèdent une grande variété de propriétés physiques et chimiques et sont essentielles à la vie, la matière et l'énergie.

Pour accélérer l'innovation, le groupe Air Liquide lance le « Challenge Air Liquide des molécules essentielles ». Ce concours est ouvert aux équipes universitaires, départements de R & D privés, start-up

© Air Liquide.

et instituts privés ou publics **jusqu'au 28 avril**. Tous sont invités à proposer des projets de recherche scientifiques sur trois thèmes liés à des défis sociétaux et environnementaux :

1. « H_2 solaire en bouteille » : produire de l'hydrogène à partir de l'eau en utilisant l'énergie du Soleil ;
2. « Petites molécules dans ma poche » : identifier des matériaux se comportant comme des éponges permettant de stocker des gaz à haute densité et de les restituer en toute sécurité ;
3. « CO_2 , rends ton O_2 » : produire du dioxygène et du monoxyde de carbone à partir du CO_2 grâce à des procédés respectueux de l'environnement.

Un **Prix scientifique Air Liquide**, assorti d'une dotation de **50 000 euros**, sera décerné à chacun des lauréats en septembre 2016. De plus, le groupe financera à hauteur de **1,5 million d'euros** des **projets de collaboration** afin de développer les propositions scientifiques sélectionnées et de les transformer en technologies adaptées au marché.

• <https://www.airliquide.com/fr/innovation-connectee/petites-molecules-essentielles>

Prix et distinctions

Claude Monneret, président de l'Académie de pharmacie



Claude Monneret, pharmacien et pharmacochimiste, ancien directeur de l'unité de recherche dédiée à la chimie thérapeutique à l'Institut Curie et

directeur de recherche émérite au CNRS – et connu de nos lecteurs pour ses très intéressantes et fidèles contributions dans nos colonnes –, a pris en janvier la présidence de l'Académie nationale de pharmacie dont il est membre depuis 1996.

Ses recherches ont porté sur la conception et la synthèse de composés antitumoraux, anti-angiogéniques et antiviraux et sur la vectorisation de médicaments anticancéreux (doxorubicine, camptothécine). Depuis quelques années, son intérêt s'est porté sur la sérendipité à l'origine de nombreux médicaments [1].

Dans son discours d'ouverture du 6 janvier [2], après être revenu sur son parcours, il a présenté ses objectifs pour l'année à venir, focalisés autour de trois points : les technologies classiques et nouvelles d'accès aux médicaments ; la thématique santé-environnement ; et l'élargissement des

relations de l'Académie à l'internationale. Le premier point met notamment en avant la place de la chimie et la séance du 20 janvier, co-organisée avec l'Académie des sciences, a été l'occasion de rappeler comment la chimie contribue encore et toujours à la découverte de médicaments et prend toute sa place dans la chaîne de sécurité du médicament.

[1] Bohuon C., Monneret C., *Fabuleux hasards - Histoire de la découverte de médicaments*, EDP Sciences, 2009.

[2] www.acadpharm.org/dos_public/Discours_sEance_inaugurale_Monneret.pdf

Prix Solvay pour la chimie du futur 2015



© CC BY-SA 4.0 – Wybe.

Créé par Solvay à l'occasion de son 150^e anniversaire en 2013 pour perpétuer l'engagement de son fondateur Ernest Solvay, fervent défenseur et visionnaire engagé de la recherche scientifique, ce prix récompense une découverte scientifique majeure tout en favorisant le progrès humain. Décerné tous les deux ans et assorti d'une dotation de 300 000 euros, il souligne le rôle essentiel de la chimie comme une science et une industrie qui contribuent à apporter des solutions aux enjeux de notre planète. Le jury indépendant, composé de huit

personnalités scientifiques internationales dont Jean-Marie Lehn et Patrick Maestro, a choisi de récompenser en novembre dernier le Néerlandais **Ben Feringa pour ses travaux sur les moteurs moléculaires** unidirectionnels qui ouvrent la voie à de nouvelles applications s'appuyant sur des nanorobots dans le domaine médical et technologique.

Depuis une quinzaine d'années, Ben Feringa, professeur à l'Université de Groningen aux Pays-Bas et vice-président de l'Académie royale des sciences des Pays-Bas, s'attache avec ses équipes à révéler le potentiel de la chimie de synthèse pour créer de nouvelles structures et de nouvelles fonctionnalités comme les moteurs et interrupteurs moléculaires. Ses recherches lui ont permis de mobiliser des molécules à l'échelle du nanomètre grâce à l'énergie de la lumière et l'ont amené à concevoir le premier moteur à même de diriger des molécules dans une seule et même direction. Ceci ouvre toute une gamme de possibilités en matière de réalisation de tâches nanoscopiques. Dans un horizon de vingt à trente ans, on pourra développer des nanorobots capables de mieux cibler les molécules dans le cadre d'un traitement thérapeutique, concevoir des muscles artificiels, ou encore optimiser le stockage de l'information à l'échelle moléculaire.

• Source : Solvay, 18/11/2015.

Prix La Recherche 2015 pour la chimie



La revue scientifique *La Recherche* remet chaque année des prix, répartis en douze catégories plus un prix spécial du jury, qui récompensent des équipes de recherche

dont l'année a été marquée par des travaux de grande qualité, qu'il s'agisse de recherche appliquée ou fondamentale, et qui aident à promouvoir les travaux des équipes lauréates auprès du grand public.

Le 22 octobre dernier, pour la 12^e édition, le Prix *La Recherche* dans la catégorie chimie a été décerné à l'équipe menée par **Boris Vauzeilles** (Institut de chimie moléculaire et des matériaux d'Orsay/Institut de Chimie des Substances Naturelles de Gif-sur-Yvette, CNRS) pour ses travaux ayant permis l'élaboration d'une nouvelle méthode de détection de la légionellose en trompant la bactérie qui en est responsable [1]. Le principe de cette technique inédite chez les bactéries est d'incorporer un sucre « mouchard » légèrement modifié chimiquement à la bactérie, qui rend cette dernière fluorescente lorsqu'elle l'incorpore à sa surface. La légionellose est alors détectable en moins de 24 h, contre 10 à 12 jours pour une technique de détection classique en culture.

La mise au point de cette technologie a précédé la création de la start-up Click4Tag. Ce projet a été accompagné par la SATT Sud Est et soutenu par la Fondation pour la recherche médicale et la région PACA. Il a également bénéficié de l'accompagnement et du financement de l'incubateur interuniversitaire Impulse.

- [1] Mas Pons J. *et al.*, Identification of living *Legionella pneumophila* using species-specific metabolic lipopolysaccharide labeling, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53(5), p. 1159.
Voir aussi : Clerc F., Commerçon A., Vauzeilles B., Couplage chimique de biomolécules *in cellulo* et *in vivo*, *L'Act. Chim.*, **2015**, 393-394, p. 24.
- www.larecherche.fr/actualite/acteurs/prix-recherche-2015-palmares-exception-30-10-2015-202168

Trophée « Ingénieur de demain en développement durable »

L'hebdomadaire de l'industrie *L'Usine Nouvelle* a décerné le 1^{er} décembre dernier le Trophée 2015 de l'Ingénieur de demain en développement durable à **Frédéric Pouyet**, ingénieur de Grenoble INP-Pagora (promotion 2010), en poste chez Suez



© L'Usine Nouvelle.

Environnement, pour les travaux réalisés au cours de sa thèse préparée au Laboratoire Génie des procédés papetiers (LGP2) sous la direction de Dominique Lachenal (professeur à Grenoble INP) et Christine Chirat (maître de conférences à Grenoble INP) et soutenue en mars 2014.

Ses recherches ont contribué à proposer de nouveaux procédés de blanchiment de la cellulose basés sur l'utilisation exclusive de réactifs oxygénés dont l'ozone, en remplacement de réactifs chlorés aujourd'hui universellement employés pour cette opération. Ce projet, nommé Green Bleaching, a été rendu possible par la participation de quatre entreprises leaders dans le domaine des agents oxygénés : Air Liquide, Degremont, Arkema et Xylem Inc., qui ont maintenant en charge la promotion des solutions proposées. Ces dernières permettent non seulement une réduction significative de l'impact environnemental, mais également une réduction des coûts.

L'autre mérite des travaux de Frédéric Pouyet est d'avoir mis en lumière de nouveaux mécanismes d'action chimique de l'ozone sur la matière organique, ouvrant ainsi la voie au développement d'applications innovantes dans d'autres domaines comme le traitement de l'eau.

• Source : Grenoble INP-Pagora, 13/01/2016.

Nouvelles présidentes pour l'ACS et la GDCh

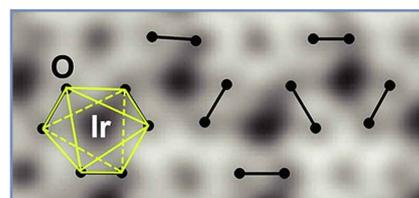
La présidente 2016 de l'ACS, **Donna Nelson**, professeur à l'Université de l'Oklahoma, succède au Dr Diane Grob Schmidt (Procter & Gamble) dans ce poste électif d'une durée d'un an. Titulaire d'un PhD en chimie de l'Université du Texas, Austin, elle a effectué un stage postdoctoral à

l'Université Purdue avec Herbert C. Brown, prix Nobel de chimie 1979. De retour à son alma mater en tant que membre du corps professoral, elle fut également professeur invité à l'Institut de Technologie du Massachusetts (MIT) en 2003 et 2010. Elle porte un grand intérêt à l'amélioration de l'image des scientifiques auprès du public et à l'amélioration de l'enseignement des sciences et milite pour la diversité ethnique et la parité. Elle a été reçue à la Société Chimique de France le 24 novembre dernier.

Thisbe K. Lindhorst, professeur à l'Université Christian-Albrechts (Kiel), a été élue présidente de la GDCh pour les années 2016 et 2017. Elle succède au Pr Thomas Geelhaar (Merck, Darmstadt). Titulaire d'un doctorat de l'Université de Hambourg, elle a effectué des recherches postdoctorales à l'Université de la Colombie-Britannique (Vancouver, Canada), puis est revenue à Hambourg où elle a obtenu son habilitation en 1998. Elle a rejoint l'Université de Kiel en 2000 comme professeur de biochimie et chimie biologique. Ses domaines d'intérêt portent sur la chimie des glucides et des glycoconjugués, la synthèse d'hydrates de carbone et de peptides, les dendrimères, ainsi que les interactions ligand-récepteur et les commutateurs conformationnels.

Recherche et développement

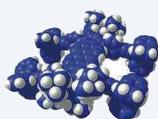
De nouveaux matériaux pour des batteries plus performantes



Visualisation des dimères oxygènes par TEM : petits points reliés par traits noirs, les points noirs plus gros sont des atomes d'iridium.
© L'équipe de chercheurs.

Les batteries composées de matériaux enrichis en lithium (ou « Li-rich ») présentent une grande autonomie étant donnée leur importante capacité de charge. Cependant, l'exploitation industrielle était jusqu'alors freinée par des performances médiocres (faible durée de vie, perte de potentiel...). Des équipes du Laboratoire Chimie du solide et de l'énergie (CNRS/Collège de France) menées par Jean-Marie Tarascon viennent de montrer que les

NanoCar Race, la première course internationale de molécules-voitures



NanoMobile Club,
France.
© P. Abeilhou
CEMES-CNRS.

Le 27 novembre dernier à Futurapolis (Toulouse) ont été présentées les cinq équipes internationales qui vont disputer la première course de nanovoitures sur la surface d'un monocristal d'or parsemé d'obstacles atomiques prévue en octobre 2016.

Cette course, organisée par Christian Joachim (CNRS-CEMES, Toulouse) et Gwénaél Rapenne (Université Paul-Sabatier, Toulouse)⁽¹⁾, peut durer plusieurs jours. Elle aura lieu au Pico-Lab du CEMES (CNRS) à Toulouse.

Les équipes en compétition sont celles du NanoMobile Club français (CEMES-CNRS), de la Nanocar Team austro-américaine (Rice et Graz Universities), de la Nano-windmill Compagny allemande (Dresden Technical University), du MANA-NIMS japonais et de la Ohio Bobcat nanowagon Team américaine (Ohio University).

Ces molécules-voitures sont constituées d'un corps sur lequel sont greffés des cyclo-assemblages grâce à une prouesse architecturale due aux chimistes de coordination. Elles doivent comporter au moins une centaine d'atomes. Sous ultravide et à basse température, elles sont propulsées par des électrons tunnel ou de la lumière.

Ces « molécules » sont fabriquées par des chimistes et mises en œuvre par des physiciens sous ultravide dans un microscope à effet tunnel. Cette première mondiale sera une illustration des progrès accomplis dans le « nanomonde » où la manipulation d'atomes et de molécules un par un ou une par une devient une réalité. Alors, trois, deux, un... partez !

(1) Ils avaient lancé ce défi en janvier 2013 dans la revue *ACS Nano* (2013, 7(1), p. 11, doi : 10.1021/nm3058246). En partie relevé par leur équipe et d'autres équipes de par le monde, le défi portait déjà sur la conception et la fabrication du châssis, des roues et du moyen de propulsion, puis sa robustesse.

• Pour en savoir plus : <http://nanocar-race.cnrs.fr>, www.cemes.fr/course_nanovoitures#teams
Vidéo de présentation du projet : www.dailymotion.com/video/x3fmudd_nanocar-race-la-premiere-course-internationale-de-molecules-voitures_tech

performances de ces matériaux peuvent désormais être contrôlées et donc améliorées en modulant leurs propriétés physico-chimiques [1].

Dans nos batteries actuelles, les capacités des électrodes positives atteignent au mieux 200 mAh/g, ce qui reste largement insuffisant pour les usagers qui demandent toujours plus d'autonomie pour leurs appareils mobiles. De gros efforts sont donc engagés en ingénierie chez les fabricants de batteries pour améliorer les performances de ces dispositifs, mais aussi en recherche fondamentale pour concevoir de nouveaux matériaux dont la composition chimique, enrichie en lithium, permettrait d'augmenter les capacités des électrodes positives. Ainsi, la découverte des matériaux « Li-rich » présentant des capacités pouvant atteindre 300 mAh/g permet d'envisager un gain d'autonomie de 20 % des batteries actuelles. Malheureusement, les tentatives des sociétés BASF et 3M pour commercialiser ces batteries restent aujourd'hui vaines en raison de la durée de vie très limitée des matériaux « Li-rich » au fil des cycles de charge/décharge de la batterie.

Les chercheurs du Réseau sur le stockage électrochimique de l'énergie* (RS2E) progressent dans la compréhension des mécanismes et des performances remarquables de ces matériaux. En 2013, ils publient dans *Nature Materials* une première proposition de mécanisme électrochimique à l'origine des capacités record de ces matériaux, basée sur une activité redox anionique venant s'ajouter à l'activité redox cationique classiquement observée dans ce type de matériaux. En 2014, toujours dans *Nature Materials*, ils relient la chute de potentiel au cours des cycles de charge/décharge à une instabilité structurale des matériaux découlant d'une migration cationique partiellement irréversible. Enfin, début 2015, ils utilisent l'imagerie électronique (RPE) pour publier dans *Nature Communications* la première preuve expérimentale de l'activité anionique proposée en 2013. Si ces avancées fondamentales ont clairement permis d'identifier le réseau anionique des matériaux « Li-rich » comme un vecteur indispensable de l'augmentation de capacité, l'instabilité structurale découlant de l'activité redox anionique (dégazage de gazeux) devait être contrée pour espérer maîtriser les prouesses technologiques

que ces matériaux laissent entrevoir. Ce dernier verrou vient d'être levé grâce à un groupe de chercheurs internationaux (belges, slovènes, russes et français) qui proposent la première observation expérimentale d'une activité anionique **réversible** dans un matériau « Li-rich » à base d'iridium. Le point de départ de cette étude a été d'utiliser un système modèle de la même famille structurale que les matériaux « Li-rich », mais avec des liaisons chimiques plus stables entre le réseau de cations et le réseau d'anions pour limiter les migrations cationiques. Grâce à une technique particulière de microscopie électronique à transmission, la réponse structurale du matériau aux cycles de charge/décharge a pu être suivie et visualisée à l'échelle atomique. Les chercheurs ont ainsi pu prouver que l'activité redox anionique s'accompagne d'une réorganisation du sous-réseau d'oxygène en espèces peroxydées (O₂)ⁿ⁻, en parfait accord avec les prédictions théoriques publiées en 2013. La charge de ces espèces a pu être évaluée précisément à (O₂)³⁻. Leur stabilité vis-à-vis du dégazage en dioxygène gazeux (mécanisme irréversible nuisant au maintien de la capacité) a également pu être reliée à la nature des liaisons chimiques cation-anion dans le matériau et indirectement au potentiel auquel ces espèces se forment (< 4,3 V). Enfin, la chute de capacité survenant sur les longs régimes de cyclage a pu être corrélée à l'émergence et à l'accumulation de fautes d'empilements dans la structure lamellaire du matériau. Une priorité à traiter pour commercialiser ces batteries !

Au début des années 2000, l'équipe avait déjà prédit la possibilité de telles réactions anioniques sans que cette proposition ne fasse l'unanimité. Au-delà de la preuve irréfutable apportée pour ce mécanisme par la microscopie électronique à transmission, l'étude de ces chercheurs met en lumière la possibilité de moduler à l'infini les propriétés des matériaux « Li-rich » dès lors que l'on comprend l'origine de leurs limitations. À ce propos, Jean-Marie Tarascon déclare : « *Nous avons expliqué l'essentiel des problèmes de ces composés ; à nous maintenant de proposer des solutions pour y répondre ! Travail qui a déjà commencé avec notamment des travaux sur des nanoparticules encapsulées afin de limiter leur chute en potentiel au cyclage.* »

* www.energie-rs2e.com/fr

[1] McCalla E., Abakumov A.M., Saubanère M., Foix D., Berg E.J., Rousse G., Doublet M.-L., Gonbeau D., Novák P., Van Tendeloo G., Dominko R., Tarascon J.-M., Visualization of O-O peroxo-like dimers in high-capacity layered oxides for Li-ion batteries, *Science*, 2015, 350, p. 1516.

• Source : CNRS, 18/12/2015.

Localiser les sites catalytiques des enzymes

Les enzymes qui accélèrent les transformations biochimiques sont parmi les machines moléculaires les plus importantes pour la vie. Localiser les sites catalytiques de ces enzymes est un des grands enjeux de la recherche biomédicale. Il s'agit généralement d'un ensemble d'acides aminés positionnés à des endroits très précis dans la structure tridimensionnelle de l'enzyme. Actuellement, la plupart de ces parties spécifiques de leur structure demeurent inconnues.

Simon Aubailly et Francesco Piazza, chercheurs au Centre de biophysique moléculaire d'Orléans (CNRS), ont développé des outils computationnels capables de prédire la localisation de ces sites catalytiques [1]. Ce nouvel outil prend en compte la flexibilité structurale locale des protéines calculée à partir des coordonnées atomiques obtenues par diffraction des rayons X ou spectrométrie RMN.

Peu coûteux en temps de calcul, il peut être utilisé pour cribler de grosses structures. Les chercheurs l'ont testé sur une base de données de plus de 800 enzymes, dont la position des sites catalytiques est connue pour chacune. Ils sont parvenus à prédire exactement la position d'au moins un site catalytique dans plus de 50 % des enzymes, et dans pratiquement 70 % des cas, à un acide aminé près. Ils ont également montré comment la méthode pouvait être encore améliorée en rendant les indicateurs structuraux dépendants de la taille de la protéine, c'est-à-dire du nombre d'acides aminés.

Cet outil de calcul léger et puissant peut conduire à des avancées majeures dans le domaine de la recherche biomédicale.

[1] Aubailly S., Piazza F., Cutoff lensing: predicting catalytic sites in enzymes, *Scientific reports*, 8 oct. 2015, doi:10.1038/srep14874.

• Source : CNRS, 04/01/2016.

Industrie

Mégafusion dans la chimie entre DuPont et Dow Chemical

Le 11 décembre dernier, les géants américains de la chimie Dow Chemical et DuPont ont officialisé leur fusion « entre égaux » en un groupe pesant plus de 120 milliards de dollars en Bourse et 90 milliards de chiffre d'affaires, et qui devient ainsi le numéro deux mondial du secteur derrière l'allemand BASF. Le groupe prévoit de se scinder

ensuite en trois divisions distinctes : agrochimie, produits de spécialité et matériaux.

L'union, si elle est approuvée par les autorités antitrusts – ce qui ne semble pas faire trop de doute –, marquera la fin en tant qu'entités indépendantes de deux des plus anciennes sociétés américaines : DuPont, fondée en 1802 par le Français Eleuthère Irénée du Pont de Nemours ayant fui la Révolution, et Dow, qui a vu le jour en 1897.

DuPont avait d'ores et déjà annoncé un vaste plan de réduction de ses dépenses, de l'ordre de 700 millions de dollars pour 2016, passant notamment par la suppression de 10 % de ses effectifs (54 000 personnes fin 2014).

Bigger is better ?

• Voir notamment l'article publié par le *Wall Street Journal* : www.wsj.com/articles/dupont-dow-chemical-agree-to-merge-1449834739

Investissements dans la Vallée de la Chimie

Théâtre d'un ambitieux projet de développement et d'aménagement porté par la Métropole de Lyon, la Vallée de la Chimie a bénéficié entre 2012 et 2016 de plus de **300 millions d'euros d'investissements** à la fois privés et publics, dont beaucoup issus de collaborations entre industriels, collectivités et laboratoires de recherche.

L'objectif ? Moderniser et accroître la compétitivité des installations industrielles existantes, réduire les risques technologiques, développer les projets « cleantech » et améliorer l'empreinte environnementale.

S'appuyant sur la présence d'acteurs mondiaux de l'industrie chimique, d'activités de production, de recherche et de formation dans les domaines de la chimie, de l'énergie et de l'environnement, la Métropole de Lyon a engagé pour ce territoire stratégique un projet alliant développement économique,

aménagement urbain, environnemental et paysager et gestion mutualisée de services et de foncier.

De nombreuses initiatives sont ainsi développées depuis plusieurs années en partenariat avec les industriels implantés sur le territoire, l'État et la Région Rhône-Alpes, parmi lesquelles le pôle de compétitivité chimie-environnement AXELERA, la plateforme d'innovation collaborative Axel'One ou encore les projets Gaya (ENGIE) et Sysprod dans le domaine des « cleantech » (voir *tableau*).

• Source : Vallée de la Chimie, 19/01/2016.

Cryocap™ : une technologie d'Air Liquide de captage du CO₂ par le froid

Air Liquide a inauguré en France en novembre dernier une installation industrielle unique qui permet de capter le CO₂ émis lors de la production d'hydrogène par procédé cryogénique. Ce procédé utilise des basses températures pour compresser, liquéfier puis séparer les gaz, au cœur même du procédé du SMR (« steam methane reformer »).

Développé par les équipes R & D et Ingénierie & Construction d'Air Liquide, Cryocap™ est mis en œuvre pour la première fois à Port-Jérôme (Notre-Dame-de-Gravenchon en Normandie), la plus grande unité de production d'hydrogène du groupe, sur le site de l'unité de reformage de gaz naturel qui produit de l'hydrogène pour la raffinerie voisine d'Esso Raffinage SAF (groupe ExxonMobil). L'hydrogène permet d'enlever le soufre des carburants automobiles issus de la raffinerie afin de les mettre en conformité avec les normes environnementales relatives aux transports.

Cryocap™ permet de capter les émissions de CO₂ issues de la production

	Nature de l'investissement	Montant
Arkema, Pierre-Bénite	Nouvelle station de traitement des eaux usées pour réduire les rejets dans le Rhône (2014)	7,2 M€
Axel'One PMI, Saint-Fons	Plateforme d'innovation collaborative sur les matériaux (2014)	15 M€
Axel'One PPI, Solaize	Plateforme d'innovation collaborative sur les procédés (2013)	6 M€
Bluestar Silicones, Saint-Fons	Modernisation de l'outil de production et augmentation de la capacité de production pour le marché des élastomères (2015-2016)	15 M€
ENGIE (Gaya), Saint-Fons	Expérimentation d'une filière de production de biométhane de 2 ^e génération à partir de la valorisation des biomasses sèches (bois, paille...) pour alimenter les réseaux de gaz naturel, des réseaux de chaleur ou des véhicules fonctionnant au gaz naturel (2016)	57 M€
IFPEN, Solaize	Équipements scientifiques, supercalculateur et unités pilotes pour le développement de procédés éco-efficaces	15 M€
Kem One, Saint-Fons	Optimisation du processus de fabrication du PVC (2014-2016)	2 M€
Projet Sysprod, Solaize	Plateau de catalyse industrielle permettant de fabriquer plusieurs dizaines de kg de catalyseurs en conditions préindustrielles (2016)	5 M€
Solvay, Saint-Fons	Éco-rénovation d'un bâtiment tertiaire de 3 900 m ² en zone de risques technologiques (2015-2016)	2 M€
Total, Feyzin	Maintenance et modernisation des installations de raffinage et de pétrochimie	110 M€
Total CRES, Solaize	Laboratoire pour développer de nouveaux biocomposants pour applications dans des produits pétroliers (2016)	3,5 M€

Quelques-uns des investissements réalisés entre 2012 et 2016.

d'hydrogène par reformage de gaz naturel tout en améliorant l'efficacité, avec une production d'hydrogène accrue. Une fois purifié, le CO₂ récupéré permet de répondre aux besoins d'approvisionnement en gaz carbonique pour différentes applications industrielles (carbonatation des boissons gazeuses, conservation, surgélation alimentaire...). Sur ce site, l'unité présente une capacité de captage annuelle de 100 000 tonnes de CO₂.

Ce procédé représente un investissement d'environ 30 millions d'euros (décidé par le groupe en 2012), complété par un soutien financier public de près de 9 millions d'euros (Ademe, dans le cadre du Programme Investissements d'avenir, et Région Haute Normandie).

Cette innovation s'inscrit dans la démarche Blue Hydrogen du groupe qui vise à décarboner progressivement sa production d'hydrogène dédiée aux applications énergétiques, ouvrant ainsi la voie à une mobilité entièrement propre.

• Source : Air Liquide, 05/11/2015.

Signature d'un partenariat entre Pierre Fabre et le CRC pour l'identification de nouvelles cibles thérapeutiques en immuno-oncologie

Le Centre de recherche des Cordeliers (CRC), reconnu internationalement pour son expertise en immuno-oncologie, et Pierre Fabre Médicament, qui bénéficie d'une longue expérience en oncologie (domaine thérapeutique prioritaire de sa R & D) vont travailler en étroite collaboration pendant trois ans afin d'identifier de nouvelles cibles biologiques et mettre au point des thérapies innovantes en immuno-oncologie. Le partenariat est facilité par Inserm Transfert, la structure de valorisation de l'Inserm.

À travers des ateliers collaboratifs réguliers, les équipes du professeur Wolf-Hervé Fridman (CRC) et celles du Centre d'immunologie Pierre Fabre (CIPF) échangeront sur leurs travaux respectifs et rapprocheront leurs expertises. Ce transfert de connaissances permettra d'allier l'excellence scientifique académique du CRC au savoir-faire de Pierre Fabre en génération de biomolécules et en médecine translationnelle, pour sélectionner les patients qui seraient susceptibles de bénéficier au mieux de ces nouveaux traitements ciblés.

Dans un premier temps, les scientifiques du CIPF et du CRC valideront l'intérêt thérapeutique des cibles

biologiques découvertes par les chercheurs académiques. Les équipes Pierre Fabre apporteront leur expertise dans la mise au point des anticorps monoclonaux correspondants. En parallèle, les deux entités travailleront ensemble à l'identification de nouvelles cibles thérapeutiques. Ainsi, les travaux issus de la recherche académique se traduiront en applications thérapeutiques adaptées aux besoins des patients. Véritable passerelle entre la recherche fondamentale et la recherche appliquée, cette collaboration a pour ambition de mettre à disposition des patients les futures immunothérapies contre le cancer.

• Source : Pierre Fabre, 24/12/2015.

Bostik continue son implantation aux États-Unis

Bostik, filiale d'Arkema, l'un des leaders mondiaux des colles et adhésifs destinés à l'industrie, à la construction et au grand public, a inauguré en décembre dernier sa nouvelle usine de production située à Dallas au Texas. Ce site de production, dédié aux colles carrelage et produits de préparation des sols, accueillera par ailleurs un centre de formation dédié à ses clients. La mise en service de cette nouvelle usine suit les récentes ouvertures des sites de production en Inde, en Malaisie et au Brésil et vient compléter le maillage industriel déjà existant aux États-Unis. Elle renforce l'expertise de l'entreprise dans les domaines des colles carrelage et des produits de préparation des sols, issus de la plateforme technologique de pointe des liants à base de polymères modifiés (PMB).

• Source : Arkema, 04/12/2015.

Enseignement et formation

L'ENSCR obtient le label « Santé et sécurité au travail »

Depuis de nombreuses années, l'École de chimie de Rennes (ENSCR) dispense dans le cadre de ses formations un enseignement spécifique sur la sécurité et la santé au travail à l'ensemble des élèves du cycle ingénieur. En tant que futurs cadres de l'industrie chimique, les élèves sont évidemment formés durant leurs études à la manipulation des produits et à leur toxicité durant les séances de travaux pratiques. Ils reçoivent aussi une formation aux gestes de premiers secours et sur l'utilisation des extincteurs.

Les projets HSE (hygiène, sécurité et environnement) de 2^e année et les trois

stages obligatoires du cursus sont aussi l'occasion de comprendre les enjeux des HSE, en visualisant et en mettant en pratique les enseignements suivis. Durant les projets, les étudiants sont amenés à réaliser des visites et des travaux en entreprises (documents uniques, études ergonomiques, bilans sécurité) en conditions réelles, avec les responsables HSE. Les entreprises partenaires visitées sont diversifiées : abattoir, menuiserie, constructeur de bateaux, fabricants de peintures, de caoutchouc, de décapants, etc. Ceci montre aux étudiants, d'une part l'universalité de ces notions, et d'autre part la présence de la chimie dans la plupart des domaines industriels.

Enfin, au travers du tutorat de chaque étudiant et du suivi des activités associatives étudiantes, l'école s'engage sur des actions de prévention pour former de futurs cadres (encadrement de la journée d'intégration, mise en place d'éthylomètre dans chaque soirée, prévention à la sécurité routière...). Ce tutorat, dans sa dimension non scolaire, représente ainsi une action de prévention vers les risques psychosociaux et les risques d'isolement et de décrochage.

Cet engagement constant de l'ENSCR vient d'être récompensé par l'obtention du nouveau label « Santé et sécurité au travail » décerné par le Conseil national pour l'enseignement de la santé et de la sécurité au travail (CNES&ST) pour les écoles d'ingénieurs et de management. Elle est ainsi la première école de chimie de France à être labellisée dans ce domaine.

• Source : ENSCR, 30/11/2015.

Partenariat Michelin/INSA

Le groupe Michelin et l'INSA Lyon ont annoncé la création conjointe d'une chaire d'enseignement et de recherche sur la thématique « Approches multi-échelles et matériaux innovants au service des performances du pneumatique ». Cette chaire concrétise les liens historiques qui unissent la plus grande école d'ingénieurs française et le leader français des pneumatiques.

Trois laboratoires INSA Lyon (en tutelle ou co-tutelle) sont impliqués : MATEIS (MATÉriaux, Ingénierie et Science), LaMCoS (Laboratoire de Mécanique des Contacts et des Structures) et IMP (Ingénierie des Matériaux Polymères). Ce partenariat va permettre le développement de recherches pluridisciplinaires dans le domaine des sciences de l'ingénieur et va renforcer les moyens et le savoir-faire de l'INSA dans le domaine de la formation scientifique.

• Source : INSA/Michelin, 10/12/2015.

Chimie et vie quotidienne

Nouveau quiz : Cuisine et chimie, des réactions surprenantes

Pour vous aider à trouver l'inspiration en cuisine sans négliger votre âme de chimiste, la Société Chimique de France vous a concocté un nouveau quiz sur la cuisine moléculaire avec des recettes rapides et plus ou moins simples (que vous trouverez dans les sources à la fin). Alors en piste !

• <https://docs.google.com/forms/d/1N2zB0oh7g3LCr1YNnx2oXLdj0n9J5NYKL2b3neqGU/viewform>

Colloque « Chimie et Changement climatique » en vidéo

Vous pouvez (re)voir désormais l'intégralité du colloque « Chimie et Changement climatique » qui s'est tenu le 18 novembre dernier à la Maison de la Chimie (Paris) dans le cadre des colloques « Chimie et... » sur le site de la Fondation de la Maison de la Chimie, ainsi que les vidéos des colloques précédents, en attendant la mise en ligne de « Chimie, Dermo-cosmétique et Beauté » qui a eu lieu le 17 février.

• http://actions.maisondelachimie.com/nos_colloques_en_videos.html

CNRSnews.fr, le nouveau site international d'information scientifique du CNRS

Le 25 novembre dernier, le CNRS a lancé un nouveau site gratuit d'information scientifique pour le grand public à l'international, CNRSnews.fr, l'équivalent en langue anglaise de CNRSlejournal.fr. Les deux sites partagent largement des contenus scientifiques avec les amateurs de science et tous les citoyens curieux. Les articles, dossiers, vidéos, diaporamas ou encore points de vue et réactions couvrent toutes les disciplines scientifiques autour de six rubriques : Vivant, Matière, Sociétés, Univers, Terre, Numérique.

Ce nouveau site d'information vient remplacer la publication trimestrielle *CNRS International Magazine*, qui pendant dix ans a relayé les résultats et actualités scientifiques de l'organisme vers les principales institutions de recherche à l'étranger. Comportant des contenus rédigés pour le grand public à l'international, il a pour but d'expliquer et de contextualiser des découvertes scientifiques de plus en plus complexes et de commenter les programmes de recherche en cours en

« The chemical of life »

Quelques nouvelles petites découvertes inattendues dénichées au coin d'une rue, dans un magasin, dans le sac d'une copine... Petit sourire et vite : photo, prise de note, pour ne pas que ça m'échappe. Ce mois-ci, une édition limitée de papier toilette, commercialisée par Renova®, qui rend... heureux et amoureux (avec de la dopamine et de la sérotonine), un livre de recettes avec jeu de mot chimique sur la couverture, un joli foulard-tableau périodique (qui peut être pratique pour faire ses mots-croisés !) et... la figurine Lego® du chimiste fou issu de la « série 14 : les monstres » (il côtoyait Frankenstein, des zombies, une mouche géante...), qui rejoint donc les deux figurines précédentes*.

À vous de nous faire partager vos découvertes !
(contact : bleneau@lactualitechimie.org).



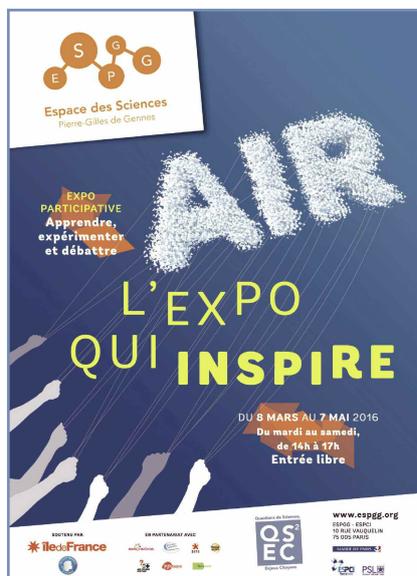
Photos : © S. Bléneau-Serdel/L'Act. Chim./SCF.

* Voir dans la galerie « Inspiration chimie » sur le site : www.lactualitechimie.org/Ressources/Bibliotheques-d-images/Inspiration-chimie

fournissant un accès unique et privilégié aux laboratoires et aux scientifiques au cœur de ces sujets. Sa mission est de fournir des informations fiables permettant d'éclairer les grands débats de société.

• Source : CNRS, 25/11/2015.

Air, l'expo qui inspire



Cette exposition itinérante participative est conçue dans le cadre du projet QSEC² (Questions de Sciences, Enjeux Citoyens), qui a pour ambition de développer le dialogue entre citoyens, chercheurs et élus autour des impacts sociétaux des sciences et des techniques.

Air, l'expo qui inspire traite de l'interaction homme/air à l'échelle de la planète, de la ville et de l'homme lui-même. Six pôles thématiques permettent au visiteur d'expérimenter, de comprendre et de réfléchir sur toutes les facettes de l'air : l'aérodynamisme, la culture et les sensations, le rôle de la respiration, le climat, la qualité de l'air, etc.

L'exposition est accompagnée d'ateliers de créativité technique et d'animations spéciales, proposées gratuitement aux enfants, familles et groupes. C'est aussi au citoyen que l'exposition s'adresse en incitant à la réflexion par une approche plus politique. En abordant le rôle de l'air dans les cycles climatiques ainsi que son impact sur la santé humaine, elle donne aussi les clés pour comprendre les débats de société autour de la COP21, les enjeux du réchauffement climatique et de la pollution de l'air.

Fruit de la collaboration entre huit associations de culture scientifique, associées à l'expertise citoyenne et scientifique de volontaires venus de toute la région, le projet est financé par la Région Île-de-France et le programme Investissements d'avenir.

À découvrir à l'Espace des Sciences Pierre-Gilles de Gennes (ESPCI, Paris) **du 8 mars au 7 mai 2016.**

Entrée libre et gratuite (fermé les lundis, dimanches et jours fériés).

• Programme à découvrir sur : <https://www.espgg.org/AIR-l-Expo-qui-inspire>

Chimistes de moins de 35 ans



Rejoignez le Réseau
des Jeunes chimistes de la
Société Chimique de France,
le RJ-SCF !



Réseau des Jeunes Chimistes
Société Chimique de France

Étudiants, doctorants, post-doctorants,
ATER, techniciens, ingénieurs, enseignants,
chercheurs, concepteurs, opérateurs,
assistants techniques dans les secteurs
académique ou industriel, *rejoignez-nous !*



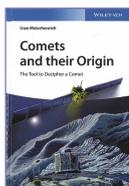
Déjà plus de
1 000 membres !

- **Un réseau professionnel national** sur mesure sur tout le territoire !
- **Un accompagnement** pendant les études et en début de leur carrière !
- **Des activités auprès du grand public et des scolaires !**
- **Une aide indispensable** à la recherche de stages, de thèses et d'emplois !
- **Une meilleure visibilité** de la chimie française !



Adhérez en ligne sur www.societechimiquedefrance.fr

Livres



Comets and their origin The tool to decipher a comet

U. Meierhenrich
320 p., 105 £
Wiley-VCH, 2015

En août 2014, après dix ans de voyage, la sonde spatiale Rosetta de l'Agence spatiale européenne (ESA) a atteint son objectif : la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko.

Le 12 novembre de la même année, le monde entier a retenu son souffle et suivi l'épopée de l'atterrisseur Philae, largué depuis Rosetta, qui s'est posé sur le noyau de la comète et a fonctionné quelques jours après plusieurs rebonds sur la surface. Avec ce projet, l'Europe s'inscrit durablement dans l'histoire de l'exploration du système solaire en allant sonder l'un des objets les plus primitifs qui nous soit accessible : une comète, gardant une partie des clés de la formation du système solaire il y a 4,5 milliards d'années, et peut-être aussi des origines de la vie sur notre planète. L'extraordinaire épopée de Rosetta se poursuit et devrait s'achever en septembre 2016 avec une sonde qui, trop loin du Soleil, à bout de ressource d'énergie solaire, viendra doucement se poser sur le noyau. Elle aura alors engrangé une quantité farouche d'informations sur la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko.

L'analyse de la composition chimique du noyau a un rôle central dans cette mission qui a emporté (sur Rosetta et Philae) des spectromètres UV, IR, micro-ondes, ainsi que des spectromètres de masse et un chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse (CPG-SM).

Le professeur Uwe Meierhenrich, de l'Université de Nice Sophia Antipolis, est l'un des acteurs de cette mission, en tant que co-investigateur de l'instrument COSAC, un CPG-SM embarqué à bord de Philae. Son livre *Comets and their Origin* occupe une position chronologique particulière car il a été écrit juste avant l'arrivée de la sonde. Il constitue une somme très complète des connaissances concernant ces objets singuliers que sont les comètes, avant les résultats de la mission Rosetta. Mêlant science fondamentale

et instrumentation, il décrit en détail pourquoi la mission a été décidée, ses enjeux, en quoi elle consiste et quel est son héritage spatial, en particulier après les survols de la comète de Halley en 1986. Les différents modèles de formation des comètes sont décrits avec leurs bases observationnelles. Rosetta devra trancher entre ces modèles ou en proposer un nouveau. L'originalité de ce livre est qu'il est écrit par un chimiste ; l'accent est donc mis sur la chimie, son langage et ce qu'elle peut nous apprendre sur les comètes. Le professeur Meierhenrich travaillant tout particulièrement sur la question de l'origine de la vie et de la chiralité, on comprendra à la lecture de l'ouvrage pourquoi rechercher des molécules dites « prébiotiques » et des structures chirales dans le noyau de la comète et comment s'y prendre pour atteindre ces objectifs. Il faudra des années pour « digérer » les données de la mission Rosetta, un nouvel ouvrage viendra alors compléter celui-là, mais la porte d'entrée dans le monde de l'astrochimie cométaire est désormais à notre disposition.

Hervé Cottin



Quelques réflexions sur la question de l'appropriation des technologies

Académie des technologies
102 p., 18 €
EDP Sciences, 2015

Écouter les médias quand il s'agit de technologies (et d'innovations) est un exercice toujours étonnant. Soit elles sont portées au pinacle (parfois le temps d'un buzz, puis oubliées), soit elles sont utilisées pour entretenir des peurs fantasmagiques (voire des espoirs prématurés). Les conséquences peuvent en être disproportionnées, y compris sur le plan économique, pour les TPE comme pour les PME-PMI et même d'importantes entreprises. Non moins étonnant, le fait qu'elles nous reviennent parfois labellisées Chine, États-Unis, etc.

L'appropriation des technologies par la société (française) est donc une question cruciale que l'Académie des technologies traite sous une forme originale et évolutive par des séminaires qui devraient perdurer tout en évoluant,

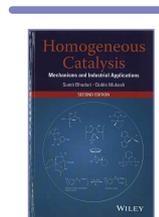
séminaires animés par des membres de cette Académie. Comme leurs invités éventuels, ils couvrent toutes les disciplines dites « dures », et évidemment, philosophes, sociologues, psychosociologues...

Cet important rapport, modestement intitulé « Quelques réflexions sur la question de l'appropriation des technologies », ne se veut pas un livre de « recettes », ni même de « conseils », mais une base sur laquelle les lecteurs pourront s'appuyer pour se faire leur opinion en toute indépendance. Une rareté dans notre environnement, où nous sommes abreuvés de slogans qui se prennent pour des vérités révélées. Le lecteur est en effet sollicité pour faire preuve d'esprit critique et assumer ses choix. Une bonne habitude à développer chez nos jeunes.

Parmi les nombreux points évoqués, on peut retenir le coût individuel que le désapprentissage et le réapprentissage peuvent induire avec une forme de rejet. Une notion souvent sous-estimée dans un monde en perpétuel mouvement.

L'intérêt de cet ouvrage est indéniable pour le lecteur dans son bureau, et davantage peut-être pour le pédagogue ou l'animateur qui souhaite proposer ce thème de réflexion aux étudiants comme aux enseignants.

Rose Agnès Jacquesy



Homogenous catalysis Mechanisms and industrial applications (2nd ed.)

S. Bhaduri, D. Mukesh
276 p., 83,50 £
Wiley, 2014

Cet ouvrage fait suite à la première édition de 2000 et prend en compte les dernières réactions de catalyse homogène en chimie organique. C'est un livre court, synthétique et concis, qui fait le tour du problème, depuis les rappels nécessaires sur les concepts jusqu'aux applications industrielles, en passant par une étude des grands types de réactions.

Les schémas des cycles catalytiques sont présentés avec clarté. Chaque chapitre est illustré d'exercices, chacun étant suivi d'éléments de solutions qui seront appréciés des lecteurs (j'en suis

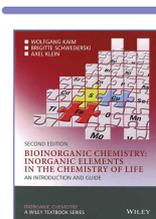
sûr !) et se termine par quelques considérations industrielles fort utiles.

Le chapitre sur l'utilisation des méthodes de spectroscopie pour l'identification des intermédiaires catalytiques est très intéressant. L'aspect stéréosélectivité est bien souligné.

On peut néanmoins regretter un peu l'absence des décomptes d'électrons de valence autour du métal dans les complexes intermédiaires réactionnels qui sont toujours utiles à la compréhension. De même, il aurait été intéressant de rappeler de manière plus explicite les différentes caractéristiques des grands types des réactions d'addition oxydante, d'élimination réductrice ou d'hydrure, de couplage oxydant ou de transmétallation.

Ce livre sera un bon guide pour se faire une idée sur une réaction de la catalyse homogène et approfondir la question à l'aide de la très belle bibliographie qui termine chaque chapitre et qui contient des livres et des articles plus précis.

Jean-Pierre Foulon



Bioinorganic chemistry: inorganic elements in the chemistry of life
An introduction and guide (2nd ed.)

W. Kaim, B. Schwederski, A. Klein
426 p., 60,80 €
Wiley, 2013

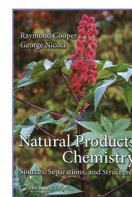
Ce n'est qu'en 1960 que la chimie bioinorganique est devenue un domaine de recherche indépendant et fortement interdisciplinaire.

Ce livre constitue une introduction très didactique à la chimie bioinorganique et permet d'avoir une vue générale sur le domaine. Au-delà de la présentation et de la description des systèmes bioinorganiques, il vise à démontrer la corrélation de la fonction, de la structure et de la réactivité des éléments inorganiques dans les organismes.

Les auteurs ont choisi de présenter le rôle de chaque élément suivant la classification périodique, par exemple les enzymes contenant du fer, celles contenant du nickel, les protéines contenant du cuivre... Les structures des macromolécules biologiques sont référencées selon le code PDB. Cependant, certaines sections sont consacrées à des fonctions biologiques telles que la biominéralisation et l'activité antioxydante, concernant alors plusieurs éléments et composés organiques.

Cette seconde édition contient des mises à jour par rapport à la première : les structures résolues de métalloprotéines complexes, et aussi des développements émergents tels que les liaisons des acides nucléiques, les nanoparticules, les cycles globaux des éléments C, P, N. Les applications médicales de composés inorganiques ont été plus développées, en particulier leur rôle dans l'imagerie médicale et dans les différentes thérapies.

Nicole Jaffrezic-Renault



Natural products chemistry
Sources, separations, and structures

R. Cooper, G. Nicola
188 p., 51 £
CRC Press, 2015

Ce livre consacré à la chimie des produits naturels est destiné à un public désireux de connaître les bases dans ce domaine. Il est divisé en quatre parties comportant chacune de deux à cinq chapitres. À la fin de chaque chapitre, des questions permettent de résumer les points importants.

L'ouvrage débute par les fondamentaux sur l'étude des produits naturels : leurs sources d'approvisionnement, les systèmes d'extraction et de purification, les méthodes de détermination des structures chimiques. Dans une deuxième partie, une présentation non exhaustive des grandes classes de produits naturels est faite : les sucres, les lipides, mais aussi d'importantes familles de dérivés comme les prostaglandines ou les leucotriènes, les composés phénoliques, enfin les composés comportant de l'azote (acides aminés, peptides, protéines, acides nucléiques, en passant par les alcaloïdes). Dans une troisième partie, différents composés naturels

vient de paraître

Chimie et expertise
Santé et environnement

Santé et environnement



Chimie et expertise

Santé et environnement

M.-T. Dinh Audouin, D. Olivier, P. Rigny (coord.)

230 p., 25 €

EDP Sciences/Fondation de la Maison de la Chimie/L'Actualité Chimique

La santé et l'environnement sont des préoccupations majeures des citoyens. Les progrès du XX^e siècle ont changé la nature des problèmes car les maladies les plus évidentes sont prises en compte de manière satisfaisante. Restent les maladies moins faciles à caractériser car liées à des causes faibles mais répétitives. On s'inquiète de la composition de notre alimentation, de la qualité de l'air et de l'eau, susceptibles d'être corrompus par la dégradation de l'environnement, et qui constituent des dangers souvent insidieux.

Rien n'est simple dans l'évaluation de ces dangers, et le recours à l'expertise se développe, comme le montrent le développement des agences d'expertise scientifique, l'établissement de normes et l'adoption, au niveau international, de réglementations nouvelles telles que REACH au niveau européen.

Ces exigences sollicitent au premier plan la recherche scientifique, et particulièrement dans la chimie. Cet ouvrage montre l'explosion des techniques de détection et d'analyse de substances chimiques, des méthodes d'interprétation des résultats, qui permettent de déceler les risques dès leur origine, ainsi que des études des laboratoires de biologie sur les effets des substances sur la santé humaine et l'environnement.

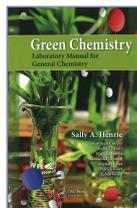
sont présentés sous l'angle de leur utilisation en santé humaine. Il s'agit là d'exemples précis de molécules avec souvent un bref aperçu historique sous la forme d'encarts. Les auteurs mentionnent certains alcaloïdes à activités euphoriques connus du grand public (morphine, héroïne, cocaïne), des molécules à activités anti-infectieuses (pénicilline, érythromycine), des terpénoïdes anticancéreux et antimalariaux (Taxol®, artémisine), et enfin des caroténoïdes et vitamines présents dans l'alimentation. La dernière partie insiste sur d'autres exemples de produits naturels de notre alimentation qui sont bénéfiques. Le livre se termine par un panorama de substances qui sont des poisons violents.

Cet ouvrage de vulgarisation doit permettre une familiarisation à la diversité et à l'importance des produits naturels dans le monde moderne en ciblant leur importance en santé humaine. La représentation des structures chimiques et de certains schémas n'est pas homogène.

L'information dans certains cas est manquante, mal représentée (par exemple la stéréochimie) ou la lisibilité douteuse. On notera aussi les difficultés de la classification par classe de substances et activité biologique, en remarquant dans le chapitre sur les terpènes un paragraphe consacré aux molécules antimalariaux où il est mentionné la quinine qui n'est pas un terpène. Les questions en fin de chaque chapitre sont intéressantes pour la réflexion du lecteur ; dans un objectif pédagogique, il aurait été bien de trouver leurs réponses en fin d'ouvrage.

En conclusion, ce livre fait rapidement le tour des grandes classes de produits naturels en mettant l'accent sur leurs méthodes d'accès et d'identification. Il pourra être utile aux étudiants pour compléter un cours.

François-Didier Boyer



**Green chemistry
Laboratory manual for
general chemistry**

S.A. Henrie (dir.)
348 p., 49,99 £
CRC Press, 2015

Quel joli titre prometteur : un manuel de laboratoire dédié à la chimie verte ! Le sujet est à la mode, les enseignants sont preneurs de toute nouveauté dans le domaine, plongeons-y donc.

La lecture du sommaire nous fait vite déchanter ; ce manuel est une compilation de manipulations de chimie-physique et de chimie générale faites et refaites, disons éculées : détermination du pourcentage d'eau d'un sel, de la formule du sel de cuivre, du volume molaire d'un gaz, d'une masse molaire, d'une enthalpie de solvation et un peu de chimie analytique appliquée à des produits de la vie courante : CCM des M&M's®, acidité d'un ketchup, préparation d'une solution tampon, détermination d'un ordre de réaction, quelques titrages... Notons que ce livre est dédié aux « undergraduate » américains.

Chacun des vingt et un chapitres se structure de la façon suivante : une introduction de contextualisation souvent bien faite, un descriptif de la manipulation où toutes les informations sont fournies (équations de réactions, relations mathématiques, exemples de calculs, tableaux de proportionnalité, etc.), un objectif clairement énoncé, des questions « pré-lab », un protocole où chaque opération est décrite dans ses moindres détails (aucune place n'est laissée à la créativité et à l'investigation), des feuilles de résultats remplissables par les étudiants,

une partie « calculs » et une partie « analyse » où là aussi l'étudiant est très guidé. Le chapitre se termine par deux rubriques : la première, « Think green », propose quelques questions en lien avec le chapitre et étend les connaissances vues. La seconde, « Presidential green chemistry challenge », exploite des résumés issus d'un concours existant depuis 1996, stockés sur un site Internet*. On s'étonnera de voir Monsanto et Dow Chemical parmi les premiers récipiendaires... Dans cette rubrique, l'auteur demande de lire un article en ligne et d'en faire un résumé, une analyse courte. L'approche est intéressante mais toutefois à nuancer en précisant que ces courts articles ne font qu'énoncer des résultats vulgarisés sans détails ni valeurs le plus souvent, tout étant le fruit d'entreprises privées dont les technologies sont protégées par des brevets.

Notons qu'il n'est fait nulle part référence aux incertitudes (excepté de façon très superficielle p. 168), hormis des écarts relatifs calculés par rapport à des « valeurs théoriques » hypothétiques, sans jamais chercher à s'intéresser à raisonner ou réfléchir sur le résultat obtenu. On rencontre également des problèmes dans les équations de réactions : les composés ioniques sont le plus souvent écrits sous forme de formule brute et non sous forme ionique. On y lit des notations qui peuvent nous sembler aberrantes, comme KCl(aq) pour désigner la solution ionique. On notera des unités curieuses, comme la constante des gaz parfaits exprimée en $\text{L.atm.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ou les conditions standard de température et de pression à 273 K et 1 atm, des équations improbables comme (p. 68) : « $\text{kJ heat} = -(100.012 \text{ g H}_2\text{O})(4.186 \text{ J/g}^\circ\text{C})(-5.7^\circ\text{C})(1 \text{ kJ}/1000\text{J}) = 2,39 \text{ kJ} [\dots]$ ».

En résumé, si l'intention est louable, une nouvelle édition revisitée est très souhaitable.

Xavier Bataille

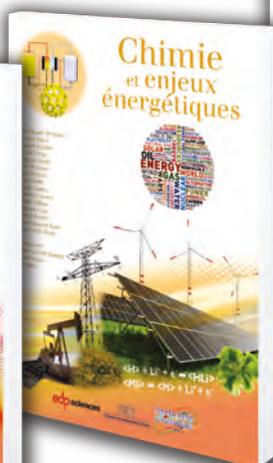
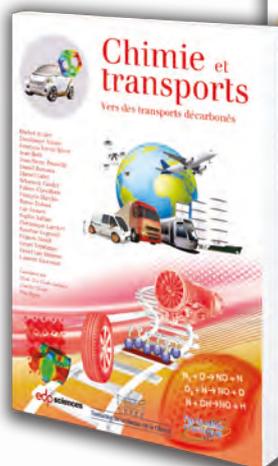
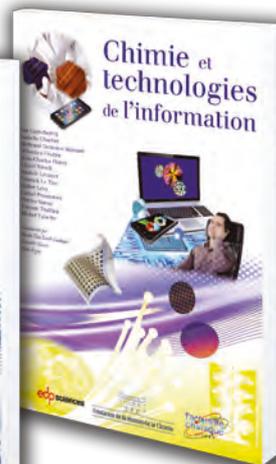
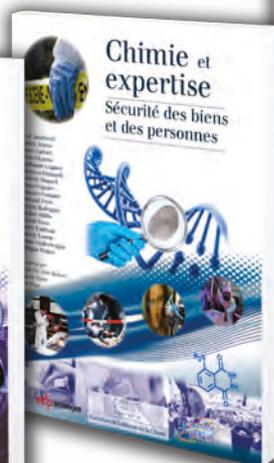
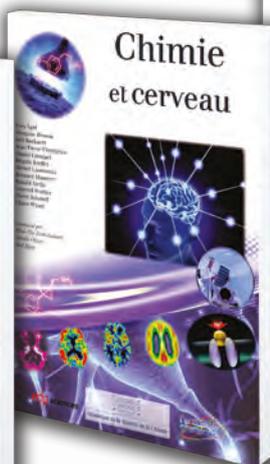
*www2.epa.gov/greenchemistry

Avez-vous pensé à renouveler votre cotisation et/ou votre abonnement à *L'Actualité Chimique* ?

**La Société Chimique de France, le réseau des chimistes, est votre association.
Faites-la vivre, faites-la connaître autour de vous !**

• www.societechimiquedefrance.fr/1/adherer-a-la-scf-les-avantages

Collection « Chimie et ... »



9 mars 2016

2nd RSC-BMCS symposium on mastering medicinal chemistry

Huddersfield (Royaume-Uni)

• www.maggichurchouseevents.co.uk/bmcs

16-17 mars 2016

L'antibiorésistance

Une approche intégrée de l'environnement à l'homme

Romainville

• www.adebiotech.org/antibio

22 mars 2016

Journée de printemps de la division Chimie organique

Paris

• cyrille.kouklovsky@u-psud.fr

30 mars 2016

JNI 2016

Journée nationale de l'ingénieur

Paris

Thème : Les ingénieurs et scientifiques : une vision, des projets et du sens !

• <http://jni.iesf.fr>

30 mars-3 avril 2016

MOLIM 2016

Training school MOLEcules in Motion

Curia (Portugal)

Thème : From potentials to dynamics: the starting journey.

• www.uc.pt/uid/tcc/molim2016

4-6 avril 2016

International nanotechnology conference & expo

Baltimore (États-Unis)

• <http://nanotech.madridge.com>

6-7 avril 2016

Food integrity 2016

Prague (Rép. Tchèque)

• www.foodintegrity.eu

11-16 avril 2016

141^e Congrès des sociétés historiques et scientifiques

Rouen

• www.cths.fr/co

20-22 avril 2016

Molecular chirality Asia 2016

Osaka (Japon)

• <https://www.netroom.sanken.osaka-u.ac.jp/MCASA2016/index.html>

25-26 avril 2016

8^e Journées franco-italiennes de la chimie

Avignon

• www.journee-chimie-paca.fr

4 mai 2016

RCO 2016

14^e Rencontres de chimie organique

Paris

• <http://rco2016.societechimiquedefrance.fr>

9-13 mai 2016

Polychar 24

World forum on advanced materials

Poznan (Pologne)

• www.polychar24.divisia.pl

10-11 mai 2016

Les plastiques et les composites

Déchets ou ressources ?

Paris

• www.webs-event.com

18-19 mai 2016

Future of formulations in cosmetics

Budapest (Hongrie)

• www.wplgroup.com/aci/event/future-of-formulations-in-cosmetics-2

18-19 mai 2016

Matériaux innovants et chimie des matériaux

Bordeaux

• www.micm.events/index.html

23-25 mai 2016

Electrochemistry

in nanosciences 7

Lille

Thème : Nanomaterials for sensing and energy driven applications.

• www.elecnano.fr

23-27 mai 2016

FCCat 1

French conference on catalysis

Fréjus

Organisé par le Groupe d'étude en catalyse (GECAT), la division Catalyse et la division Chimie industrielle de la SCF et le Groupe français des zéolithes (GFZ).

• <http://fccat.sciencesconf.org>

1-2 juin 2016

Chemspec Europe 2016

31st International exhibition for fine and speciality chemicals

Bâle (Suisse)

• www.chemspeceurope.com

6-8 juin 2016

STEPI 10

10th Polyimides & high performance polymers conference

Montpellier

• www.gfp.asso.fr/events/stepi-10-international-symposium-on-polyimides-and-high-performance-polymers

8-9 juin 2016

International symposium on structural composites

Saint-Avold

• www.sftp-plastic.org

13-16 juin 2016

Nano 2016

Conférence internationale sur les nanotechnologies pour les matériaux renouvelables

Grenoble

• <http://conference.tappinano.org>

13-16 juin 2016

POC 2016

Polymers and organic chemistry

Hersonissos (Crète, Grèce)

• www.iupac.org/home/conferences/conferences-by-year/conferences-by-year-folder/2016.html

13-17 juin 2016

SPEA 9

9th European meeting on solar chemistry and photocatalysis: environmental applications

Strasbourg

• <http://spea9.unistra.fr>

3-6 juillet 2016

ICCC 2016

42nd International conference on coordination chemistry

Brest

• <http://iccc2016.sciencesconf.org>

4-7 juillet 2016

Formula VIII

Barcelone (Espagne)

Thème : Formulate your innovation, innovate your formulation.

• <http://formula8bcn.com>

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

"Made in Europe for the World" Oui, mais avec vos contributions !

Analytical
and
Bioanalytical Chemistry



Springer

the language of science

WILEY-VCH



Les journaux de ChemPubSoc*

* ChemPubSoc regroupe 16 sociétés de chimie européennes, dont la SCF

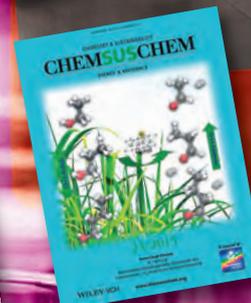
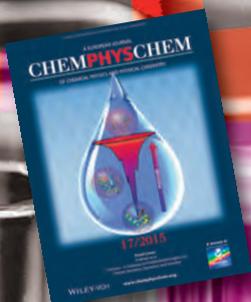
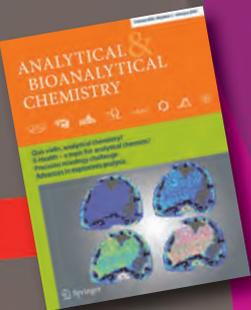
- Chemistry - A European Journal
- European Journal of Inorganic Chemistry
- European Journal of Organic Chemistry
- ChemBioChem
- ChemCatChem
- ChemElectroChem
- ChemMedChem
- ChemPhysChem
- ChemPlusChem
- ChemSusChem
- ChemViews
- ChemistryOPEN

L'Actualité Chimique



Société Chimique de France

Nouveau !
ChemistrySelect



Pour montrer la vitalité de la chimie française,
toutes ces revues attendent vos communications

Le nouveau Bureau de la SCF

Au cours de sa première réunion en janvier dernier, les attributions des membres du Bureau ont été précisées et deux chargés de mission ont été nommés*.

Membres du Bureau

Gilberte Chambaud, présidente, préside le Conseil d'administration, définit les orientations de l'Association, et est également directrice de la publication de *L'Actualité Chimique*.

Aline Auroux : vice-présidente, en charge des relations avec les entités de la SCF.

Nathalie Berezina : vice-présidente, en charge des subventions et des relations avec la Fédération Gay-Lussac (FGL).

Albert Descoqs : trésorier.

Philippe Garrigues : vice-président, en charge des relations et publications européennes.

Stanislas Pommeret : vice-président, en charge des relations avec les institutions publiques.

Marc Taillefer : vice-président, en charge de l'interface « chimie et santé/vivant » et chargé de l'organisation du prochain congrès national et de la création d'une interdivision de la SCF couvrant ce domaine.

Membre invité permanent

Agnès Jacquesy : rédactrice en chef de *L'Actualité Chimique*.

Chargés de mission assistant le Bureau

Olivier Homolle : en charge des relations avec EDP Sciences.

Claude Pouchan : en charge des prix et distinctions.

*www.societechimiquedefrance.fr/1/breve/mieux-connaître-les-membres-du-nouveau-bureau-scf.html

Appel à organisation pour la remise des prix et distinctions 2015

Les sections régionales ont été sollicitées concernant l'organisation de la cérémonie solennelle de remise des prix 2015 de la SCF, à savoir les Grands Prix Joseph-Achille Le Bel, Pierre Süe, Félix Trombe et les prix binationaux franco-britannique, franco-italien et franco-polonais.

La cérémonie aura lieu durant la semaine du 24 au 26 mai 2016. Elle sera associée comme les années précédentes à la remise des diplômes de « membres distingués » de la SCF aux trente-cinq récipiendaires de la promotion 2015.

Le programme de la journée comportera une présentation de la section régionale organisatrice et les interventions des six lauréats : Serge Cosnier (prix J.-A. Le Bel), Karol Grela (prix franco-polonais), Daniel Lincot (prix P. Süe), William B. Motherwell (prix franco-britannique), Blanchard Nitoumbi (prix F. Trombe) et Maurizio Prato (prix franco-italien).

Le Bureau de la SCF

Chimie & Terroir

Osez l'expérience !

à Saint-Nazaire du 19 au 21 mai 2016

Les énergies renouvelables

Parlons chimie avec Mr Hulot

L'algue-chimie

Biocarburants de demain

Le sel et ses cristaux

La propulsion en réactions

Le chocolat : des molécules aux papilles

Le sucre dans tous ses états

Que se cache-t-il dans le vin ?

Savonnons !

plus de 20 Ateliers d'EXPERIENCES ...
des Conférences grand public ...
des Spectacles Art et SCIENCE ...

Les rencontres « Chimie & Terroir » de la commission Chimie & Société de la Fondation de la Maison de la Chimie, soutenues notamment par la SCF, se tiendront pour leur huitième édition à Saint-Nazaire.

De multiples animations seront proposées (ateliers, démonstrations, conférences, films, spectacles) autour de la chimie et des plantes, de la mer, de l'alimentation, de la santé, du bien-être...

Les classes seront accueillies les 19 et 20 mai (sur inscription) et le 21 mai, la journée sera ouverte à tous. Osez l'expérience !

* www.maisondelachimie.asso.fr/chimiesociete/index.php/toutes-les-actualitmainmenu/a-la-une-mainmenu/416-chimie-terroir-2016

Prix 2016 de la division Chimie organique

Appel à candidatures

La division attribuera en 2016 deux prix de thèse (candidature par nomination), deux prix jeune chercheur et enseignant-chercheur (candidature directe), un prix chercheur/enseignant-chercheur avancé (candidature directe), un prix industriel (candidature par nomination) et le prix de la division (candidature par nomination).

Date limite de réception des candidatures : 7 mars 2016 (à midi).

• www.societechimiquedefrance.fr/IMG/pdf/prix_dco-scf-2016.pdf

Connaissez-vous le site de l'AC ?
Plus de 20 000 connexions par mois !

lactualitechimique.org

Alors, vite à votre souris !

L'osmose inverse

L'osmose est un phénomène qui met en jeu deux solutions salines de concentrations différentes et une membrane semi-perméable (appelée également permselective).

Si on place une solution contenant un sel (avec une concentration c_0) et une solution d'eau pure dans deux compartiments séparés par une membrane M permselective (figure 1.1), on observe que le niveau de la solution saline augmente tandis que celui de l'eau pure baisse. Il y a donc un transfert d'eau au travers de la membrane et ce transfert a lieu jusqu'à l'équilibre des concentrations. La différence de niveau ainsi observée, notée Δh , correspond à une différence de pression appelée pression osmotique notée π (figure 1.2). La membrane utilisée est non poreuse et le mécanisme des transferts est un mécanisme de solution-diffusion. Si maintenant on exerce une pression p égale à π du côté de la solution saline, les échanges sont équilibrés entre les deux compartiments (figure 1.3). Ce phénomène d'osmose joue un rôle physiologique essentiel au niveau cellulaire [1].

Si on dépasse la valeur de la pression osmotique du côté du compartiment de la solution saline, les niveaux évoluent de façon inverse, il y a donc transfert d'eau pure de gauche à droite (figure 1.4) et la solution saline est « désalinisée ».

En première approximation, la loi de van't Hoff permet le calcul de la pression osmotique : $\pi = R T c i$, où i est le nombre d'ions dissociés (deux dans le cas de NaCl) et c la concentration molaire du soluté de la solution saline (avec de l'eau pure dans le deuxième compartiment). Avec $i = 2$ et une différence des concentrations molaires $\Delta c = 0,5882 \cdot 10^3 \text{ mol m}^{-3}$, on calcule ainsi la pression osmotique entre une eau de mer standard* (35 g L⁻¹) et l'eau pure à 20 °C : $\pi \approx 28,7 \cdot 10^5 \text{ Pa} \approx 28,7 \text{ bar}$ (dans ce cas, le Δh de la figure 1.2 aurait été d'environ 287 m !). Pour désaliniser de l'eau de mer, il faut donc une pression supérieure à 28,7 bar.

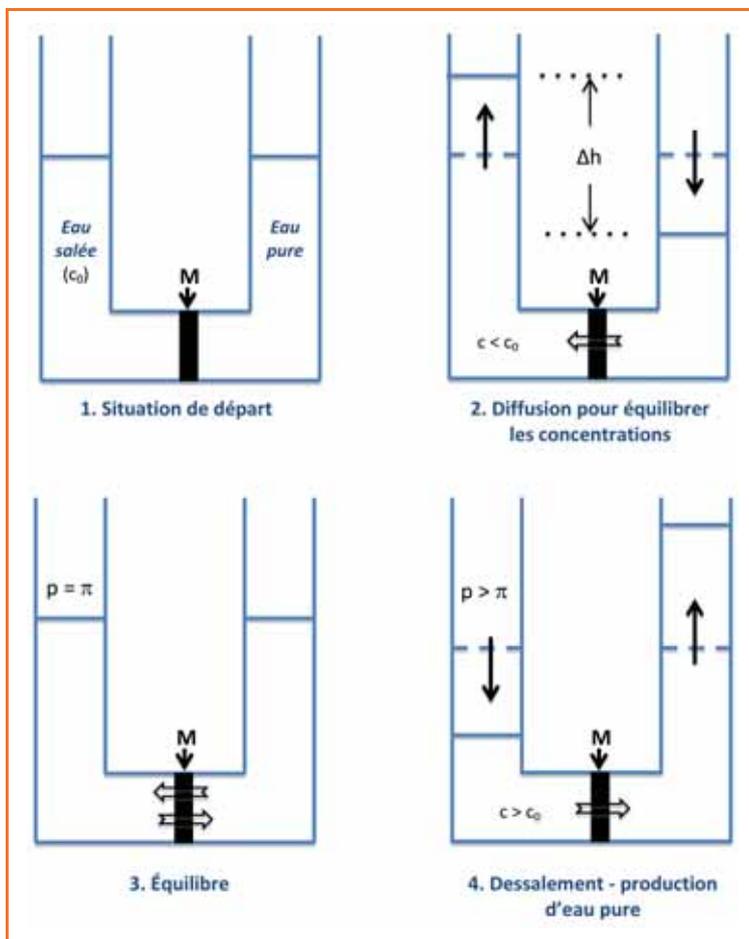


Figure 1.

Les membranes d'osmose inverse (OI)

Ces membranes se présentent sous la forme de deux couches superposées : une couche poreuse (structure de résistance) d'environ 500 μm d'épaisseur et une peau – la membrane proprement dite – de 0,1 à 0,5 μm d'épaisseur.

Les matériaux utilisés pour les fabriquer peuvent être l'acétate de cellulose, le polyamide (il existe plusieurs types de polymères caractérisés par une liaison amide –CONH– dans la chaîne), le polysulfone (il s'agit de polymères caractérisés par un groupement –SO₂– relié à deux noyaux benzéniques), ou encore des composites de deux couches de polymères (une de polyamide, une de polysulfone) [2-3]. Chaque matériau présente des avantages et des inconvénients (tenue à la pression, tenue à la température, résistance mécanique, sensibilité au chlore, sensibilité au pH, sélectivité...) et un compromis judicieux s'impose entre tous ces paramètres.

Utilisation

Les membranes d'osmose inverse sont utilisées sous forme de modules (plans, tubulaires, à fibres creuses ou spiralés) et les modules, placés en série ou en parallèle s'insèrent dans le procédé de production comme indiqué sur la figure 2. Dans la majorité des cas, ces modules sont utilisés en filtration tangentielle (le flux de l'eau à traiter circule parallèlement à la membrane, le filtrat – ou perméat – la traversant perpendiculairement) pour

minimiser l'accumulation de sels sur la membrane qui entraîne un colmatage rapide.

Applications

L'application la plus connue de l'osmose inverse est le dessalement de l'eau de mer pour la production d'eau potable (procédés concurrents : distillation thermique, distillation solaire, électrodialyse, congélation). Il faut cependant noter que l'eau osmosée doit subir des traitements supplémentaires pour obéir aux normes de potabilisation (en particulier une reminéralisation). De très grosses usines utilisant ce procédé existent dans des pays ayant des problèmes d'approvisionnement en eau potable, malgré la consommation importante d'énergie (de 4 à 30 kWh m⁻³ selon les sources, inférieure cependant de la consommation d'énergie de la distillation qui est 10 à 30 fois plus élevée) et la pollution très importante des régions marines de prélèvement due aux rejets (du rétentat très concentré en sels et des produits chimiques utilisés pour le nettoyage des membranes). De petites unités sont également utilisées sur des bateaux ou sur des îles manquant d'eau potable en période estivale (Belle-île-en-Mer par exemple).

D'autres applications existent comme la production d'eau ultra pure à usage industriel (rinçage de semi-conducteurs, de pièces métalliques après traitement de surface), mais aussi la

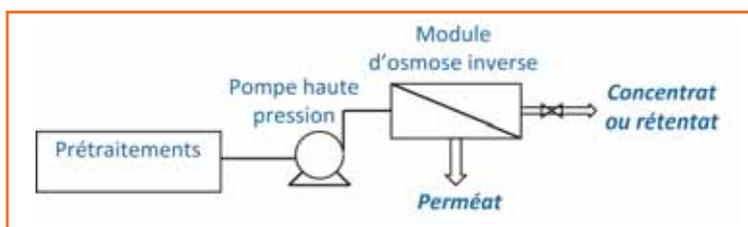


Figure 2.

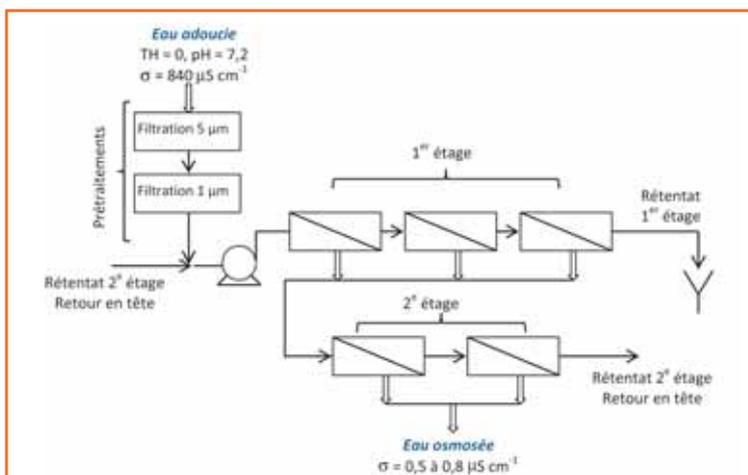


Figure 3.

TH : titre hydrotimétrique et mesure de dureté de l'eau (teneur en ions calcium et magnésium).



Figure 4. Publiée avec l'aimable autorisation de Mefro-Wheels France.

réutilisation de l'eau après épuration (voir le deuxième exemple ci-après).

L'osmose inverse est aussi utilisée dans l'industrie agroalimentaire pour la purification de solutions ainsi que dans l'industrie pharmaceutique et les centres hospitaliers pour la production d'eau stérile.

Deux exemples

Production d'eau pure pour le rinçage de pièces métalliques

De l'eau prélevée dans la nappe phréatique est adoucie par

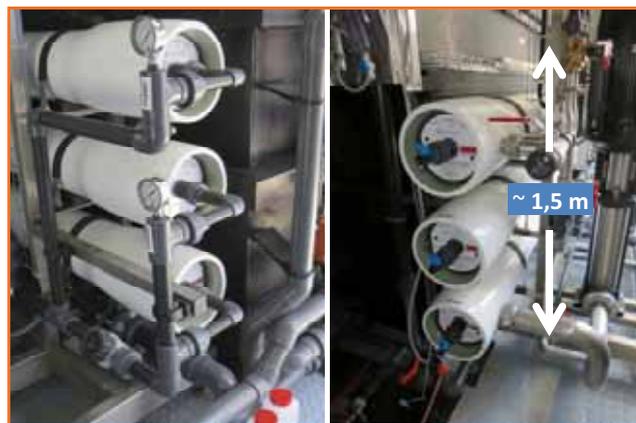


Figure 5. Publiée avec l'aimable autorisation de FAPROGI.

passage sur des lits de résines échangeuses d'ions (en général une résine cationique forte qui élimine les cations – Ca^{++} , Mg^{++} ... –, une résine anionique forte qui élimine les anions – NO_3^- , Cl^- ... –, et un lit de résines mélangées pour l'affinage). Elle est préfiltrée à 5 μm et 1 μm (opération nécessaire pour la protection des membranes) et passe à travers les modules d'osmose inverse suivant le procédé décrit sur la figure 3. La figure 4 montre une installation avec la pompe haute pression (20 bar) visible sur la photo de droite.

Réutilisation de l'eau après la station d'épuration pour les rinçages de cuves de production

Après la station d'épuration des rejets d'une usine de fabrication de shampoings, l'eau épurée (réacteur biologique et ultrafiltration-filtration sur fibres creuses de porosité 10 nm environ) passe sur un lit de charbon actif en grains (CAG) et est traitée sur un osmoseur (figure 5, on aperçoit sur la droite la pompe haute pression, 12 bar). L'eau ainsi produite est réutilisée en usine pour le rinçage des cuves de fabrication.

* Les concentrations en sel sont très différentes dans les mers : ~ 8 g L^{-1} pour la mer Baltique à plus de 250 g L^{-1} pour la mer Morte.

Références

- [1] Ramade F., *Dictionnaire encyclopédique des sciences de l'eau*, Ediscience international, 1998.
- [2] Maurel A., *Osmose inverse et ultrafiltration : technologie et applications, Techniques de l'Ingénieur* (réf. J2796), 1988.
- [3] Maurel A., *Dessalement de l'eau de mer et des eaux saumâtres, et autres procédés non conventionnels d'approvisionnement en eau douce, Tec & Doc*, 2001.

Pour en savoir plus

- *Mémento Technique de l'Eau*, 9^e éd., Degrémont, 1989.
- *La pratique de l'eau*, 2^e éd., Le Moniteur Éditions, 1994.
- Qasim S.R., Motley E.M., Zhu G., *Water Works Engineering: Planning, Design and Operation*, Prentice Hall, 2000.
- ASTEE, *Réglementation et traitement des eaux destinées à la consommation humaine* (chap. 4), 1^{ère} éd., 2006.
- Rabillet-Baudry M., Causserand C., Gésan-Guizou G., *Le nettoyage des équipements à membrane : une étape clef dans la production durable*, volume 5 des Cahiers du CFM, 2012.

Cette fiche a été préparée par **Jean Nahmias**, qui était enseignant-chercheur à l'IUT d'Orsay (nahmias.jean@orange.fr).

Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par un comité éditorial mené par Jean-Pierre Foulon et Séverine Bléneau-Serdel (contact : bleneau@lactualitechimique.org). Elles sont regroupées et en téléchargement libre sur www.lactualitechimique.org/spip.php?rubrique11.

Abonnement 2016 (numéros spéciaux inclus)

Cochez la case qui correspond à l'abonnement auquel vous voulez souscrire :

	Abonnement papier + électronique*		Abonnement électronique seul*		Abonnement multiple** (pour les lycées et les institutions)
	France	Étranger	France / Étranger		
Particuliers	<input type="checkbox"/> 105 €	<input type="checkbox"/> 110 €	<input type="checkbox"/> 55 €		<input type="checkbox"/> 420 €
Lycées	<input type="checkbox"/> 120 €	<input type="checkbox"/> 140 €	<input type="checkbox"/> 70 €		<input type="checkbox"/> 420 €
Institutions	<input type="checkbox"/> 205 €	<input type="checkbox"/> 220 €	<input type="checkbox"/> 155 €		<input type="checkbox"/> 420 €

* 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

Tous les articles et numéros de plus de cinq ans sont téléchargeables gratuitement

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

- L'électrochimie au cœur des sciences (oct.-nov. 2015) : 32 €
- La chimie fête la lumière (juin-juil. 2015) : 32 €
- Chimie organique et moléculaire : les défis du XXI^e siècle (fév.-mars 2015) : 32 €
- La chimie et la ville de demain. Colloque Recherche de la Fédération Gay-Lussac (nov. 2014) : 24 €
- 2014, Année internationale de la cristallographie (juil.-août-sept.-oct. 2014) : 32 €
- 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) : 15 €
- Chimie et société : construire un dialogue (sept. 2011) : 15 €
- La chimie prépare notre avenir, vol. 2 (juin-juil.-août 2011) : 15 €
- La chimie prépare notre avenir, vol. 1 (janv.-fév. 2011) : 15 €
- 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 €

Retrouvez tous les numéros thématiques précédents sur www.lactualitechimique.org

Achat à l'unité hors numéros spéciaux

11 € pour les numéros avant 2013 ; 20 € à partir de 2013
(également disponibles en version électronique sur le site)

Numéro(s) souhaité(s) :

Collection "Chimie et...", co-éditée et diffusée par EDP Sciences

Dernières parutions :

- Chimie et expertise : santé et environnement (janv. 2016) : 25 €
- Chimie et cerveau (sept. 2015) : 25 €
- Chimie et expertise : sécurité des biens et des personnes (janv. 2015) : 25 €
- Chimie et technologies de l'information (sept. 2014) : 25 €
- 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 €

À commander
chez votre libraire
ou directement sur
laboutique.edpsciences.fr



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.
abonnement@lactualitechimique.org - www.lactualitechimique.org



Société Chimique de France
Le réseau des chimistes

Une association fondée en 1857 par des chimistes pour les chimistes !

INFORMER



Revue mensuelle et réseaux de publication



Les actualités de la chimie sur le site et les réseaux sociaux



METTRE EN RESEAU



Une communauté de chimistes ouverte sur le monde



© Aldo Soares -
Nicolas Guerbe

SOUTENIR



Réseau Jeunes
Aide à l'emploi
Manifestations scientifiques



VALORISER



Prix et distinctions régionaux, nationaux et binationaux

