

l'actualité chimique

Le journal de la Société Chimique de France
Septembre 2017 - N° 421

**Histoire, philosophie...
et enseignement de la chimie**



Et aussi :

Le fluor, un élément incontournable

Les perturbateurs endocriniens : ce que l'on sait



Société Chimique de France



L'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF, UMR6296), regroupe 250 personnes organisées autour de six équipes de chimie disciplinaires et de 5 plateformes scientifiques techniques et administratives et constitue le socle de la recherche académique en chimie du site clermontois.

L'ICCF concentre ses forces de recherche sur les questions urgentes que pose la société civile aux chimistes. Ses atouts résident dans le spectre large des activités de recherche de ses équipes :

- **Matériaux Inorganiques** : Mise en forme, fonctionnalisation, nanostructuration (procédés plasma, chimie douce, chimie du fluor) et optimisation des propriétés applicatives (optiques, pour l'énergie, de luminescence, lubrifiantes, ...).

- **Thermodynamique et Interactions Moléculaires** : Compréhension des interactions et de la structure moléculaires et caractérisation des propriétés thermodynamiques pour l'étude des milieux fluides et des interfaces.

- **Photochimie** : Etude des effets dégradants de la lumière sur les matériaux polymères et les polluants dans l'environnement. Mécanismes de phototransformation.

- **Matériaux Pour la Santé** : Interface Chimie/Santé et Biomatériaux. Reconstruction et ingénierie tissulaire osseuse et dispositifs médicaux et Interactions contenant/contenu.

- **Biocatalyse et Métabolisme** : Procédés enzymatiques innovants pour la synthèse et l'analyse de molécules bioactives ; Impact du métabolisme microbien dans l'environnement (atmosphère et sols).

- **Chimie Organique et Médicinale** : Méthodologie et réactivité en synthèse organique, conception rationnelle, synthèse et évaluation de molécules originales, notamment à visées antalgiques et antitumorales.



L'ICCF s'appuie sur un fort partenariat avec le monde industriel, lui permettant d'avoir une place importante dans le tissu socio-économique régional, national et international. L'ICCF héberge deux Laboratoires Communs de Recherche : « Chimie du fluor » avec AREVA depuis 2004 et « SiMatLab » créé récemment avec Michelin.

Contacts : Directeur : Fabrice Leroux ; Directrice Adjointe : Laurence Hecquet ;

Tél : +33 - (0)473407125 ; site web : <http://iccf.univ-bpclermont.fr/>

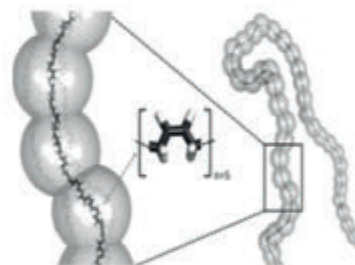
Le groupe Michelin et l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF : Université Clermont Auvergne / SIGMA Clermont / CNRS) créent le laboratoire commun de recherche public-privé, SiMatLab, dédié à la modélisation des matériaux polymères.

Pour accélérer la conception de nouveaux matériaux, il est fondamental de savoir les modéliser et simuler leurs comportements. C'est le sujet de recherche de SiMatLab dont l'objectif est d'établir une approche multi-échelle, de l'atome jusqu'au macroscopique, qui permettra d'interpréter les propriétés des matériaux polymères à partir de leurs structures et de leurs comportements à l'échelle atomique. Le challenge scientifique est de démontrer le caractère prédictif du numérique pour accompagner la conception des matériaux de rupture. Pour cela, ce laboratoire élaborera de nouvelles méthodologies et protocoles de simulation moléculaire sur différents types de matériaux modèles en couplage permanent avec l'expérience, afin de valider l'approche numérique développée.

SiMatLab vient renforcer et pérenniser l'activité de modélisation des matériaux polymères de l'ICCF tout en bénéficiant de l'adossé à un groupe de visibilité internationale. Ce partenariat avec Michelin permettra d'ouvrir les activités de recherche de l'ICCF vers de nouveaux domaines d'application en s'appuyant sur une synergie entre les chercheurs de l'ICCF et du groupe Michelin et aussi sur de nouveaux personnels recrutés spécialement pour ce projet. Ces travaux collaboratifs public/privé représentent un véritable défi scientifique et une source d'enrichissement pour l'avenir.

Direction : Patrice Malfreyt (ICCF), Benoît Schnell (Michelin)

Contacts : Patrice.Malfreyt@uca.fr, Benoit.Schnell@uca.fr



RÉDACTION

Rédactrice en chef par intérim :

Gilberte Chambaud

Rédactrice en chef adjointe :

Séverine Bléneau-Serdel

Secrétaire de rédaction : Roselyne Messal

Chef de rubrique, Collection « Chimie et » :

Minh-Thu Dinh-Audouin

Rédactrice en chef honoraire :

Rose Agnès Jacques

Secrétariat : Martine Maman

Webmestre : Pierre Miquel

Comité des rubriques :

Recherche et développement : Séverine Bléneau-Serdel, Enseignement et formation : Katia Fajerwerger, TP : Xavier Bataille, Industrie : Joël Barrault, 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, P. Colombar, C. de Novion, J. Fournier, Y. Génisson, A. Hervé, N. Jaffrezic, T. Hamaide, F. Launay, J. Livage, V. Marvaud, M.-T. Ménager, C. Monneret, N. Moreau, J.-M. Paris, P. Pichat, A. Picot, H. Toulhoat, L. Valade, P. Walter, S. Younes

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

adhesion@societechimiquedefrance.fr

Tél. : 01 40 41 71 60/66

Rédaction : 28 rue Saint-Dominique, 75007 Paris

Tél. : 01 40 46 71 64 - www.lactualitechimique.org

redaction@lactualitechimique.org

Directrice de la publication : Gilberte Chambaud,

présidente de la Société Chimique de France

Imprimerie : N. Fortin & ses fils imprimeurs

94800 Villejuif

Maquette articles : Redouane Sahih

sahih.redouane@gmail.com

Maquette hors articles : Mag Design

mag.design@me.com - www.magdesign.fr

ISSN version papier 0151 9093

ISSN version électronique 2105 2409

PUBLICITÉ

FFE, 15 rue des Sablons, 75016 Paris

Tél. : 01 53 36 20 40 - www.ffe.fr

Index des annonceurs : p. 4

© SCF 2017 - Tous droits réservés

Dépôt légal : septembre 2017

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

TARIFS 2017 - 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, Martine Maman

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)



Société Chimique de France

Hommage

2

À Gérard Férey, par **G. Chambaud**

2

Chroniques

3

La baisse des émissions de CO₂ : quel chantier !, par **J.-C. Bernier**

3

Le grain de sel du réseau RJ-SCF

5

Les Journées méditerranéennes des jeunes chercheurs : cinq années d'échanges scientifiques orchestrés par des jeunes chercheurs, par **R. Jeanne-Brou, D. Pierrot et A. de la Torre**

5

À propos de

6

Les perturbateurs endocriniens : ce que l'on sait, par **C. Monneret et R.A. Jacquesy**

6

Le fluor, un élément qui vous veut du bien

11

Le fluor, un élément qui vous veut du bien : le Réseau Français du Fluor, par **F. Leroux**

11

Le fluor dans tous ses états, par **A. Tressaud**

13

Les (co)polymères fluorés : propriétés exceptionnelles pour des matériaux de haute valeur ajoutée, par **B. Améduri**

22

Fluor et santé, par **T. Billard et E. Magnier**

31

Fluor et mouillabilité de surface, par **T. Darmanin, G. Godeau, S. Amigoni et F. Guittard**

35

Histoires et philosophies de la chimie, quels apports pour son enseignement ?

40

Quelles histoires et quelles philosophies pour les enseignants de chimie ?, par **X. Bataille et V. Antzoulatos**

40

Quelques bonnes raisons d'intégrer l'histoire de la chimie dans l'enseignement, par **E. Jacques et X. Bataille**

42

Quel est le moteur des réactions chimiques ?, par **V. Antzoulatos**

46

Comment utiliser des textes historiques pour travailler la démarche de modélisation en chimie ?, par **A. Rabier**

49

Approaching the history of science through its images in science teacher education: the case of the pneumatic apparatus, par **P. Grapi**

52

Plaidoyer pour l'autodéfense intellectuelle au cœur de l'enseignement des sciences, par **D. Caroti, A. Guillaud et R. Monvoisin**

56

Histoire de la chimie

60

Joseph Priestley (1733-1804) : esprit universel, expérimentateur innovant, philosophe polémiste, par **D. Fauque**

60

Livres et médias

62

Agenda

63

Actualités de la SCF

64

Exceptionnellement, du fait de la présence de deux dossiers dans ce numéro, vous retrouverez nos rubriques habituelles « **Clin d'œil étymologique** », « **Un point sur** » et « **En bref** » dès le mois prochain dans le **numéro double spécial consacré aux polymères**.



Couverture :

Visuels © Fotolia - itskatjas.

Conception graphique :

Mag Design - www.magdesign.fr

Nous avons omis de mentionner que la photographie de la couverture du numéro précédent, « **La chimie en Région Hauts-de-France** » (juillet-août 2017), nous a été aimablement fournie par Orietta Löfberg (DR), que nous tenons à remercier.

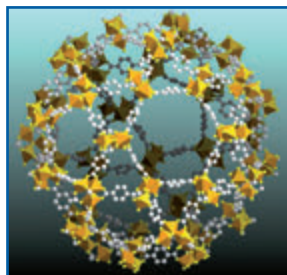


À Gérard Férey

À l'heure où ce numéro se finalisait, notre ami Gérard Férey est parti. Les « arts chimiques » viennent de perdre l'un de leurs plus grands artisans contemporains et la chimie française l'une de ses glorieuses figures. Cette page lui est dédiée.

Gérard aimait la chimie pour la beauté de ses formes géométriques qu'il savait admirablement dessiner, pour la richesse des structures qu'elle pouvait engendrer et générer, et pour tout le potentiel qu'elle pouvait déployer pour aider l'homme dans sa vie de tous les jours.

Entré très tôt dans l'enseignement comme instituteur, sous l'impulsion de son milieu familial, il y a trouvé sa vocation en accordant à l'enseignement et à la transmission du savoir la place de premier plan qu'ils méritent auprès des enfants, des étudiants à l'université, et aussi auprès du grand public. Gérard avait compris que le savoir devait être transmis sans réserve au plus grand nombre. Il donna de son temps sans compter pour porter le message de la chimie et fut fasciné par Linus Pauling qui savait expliquer simplement la liaison chimique. Conscient de l'importance de convaincre le public du rôle clé de la chimie pour l'avenir, il avait lancé à la suite de l'attribution de la Médaille d'or du CNRS une croisade en France touchant les jeunes et les adultes. Ce besoin de communiquer le savoir et la nécessité de comprendre « comment ça marche » ont forgé l'esprit du futur enseignant-chercheur et l'amèneront à enseigner dans tous types d'établissements du supérieur et à terminer sa carrière comme professeur à l'Université de Versailles-Saint-Quentin-en-Yvelines.



Dessinateur dès l'enfance, fasciné par la beauté des formes définies par les solides platoniciens et archimédiens, Gérard Férey n'a cessé d'y recourir au fil de son œuvre scientifique. À l'Université du Mans, il se frotte à la chimie du solide et devient rapidement un spécialiste des fluorures, ce qui l'amène, après de longues démarches liées à l'étude des mécanismes de réaction, à mettre en évidence l'implication d'une brique élémentaire, l'hexamère $\text{Ga}_3\text{P}_3\text{O}_{16}\text{F}_2$, dans la construction de manière rationnelle de nouvelles topologies à l'origine des matériaux poreux **ULM** (Université Le Mans). Le concept de chimie d'échelle, dont il va poursuivre le développement à l'Université de Versailles-Saint-Quentin, le conduit à concevoir avec sa jeune équipe les **MIL** (Matériaux de l'Institut Lavoisier), matériaux poreux hybrides dont le squelette est composé à la fois de parties organiques et inorganiques, permettant de faire varier la taille des cages sans pour autant compromettre la stabilité de l'ensemble. L'archétype en est le **MIL 101** aux propriétés adsorbantes inégalées, produit industriellement à l'échelle de la tonne. Gérard Férey a conçu ces structures ; il les a réalisées et il en a trouvé des applications. Quel émerveillement pour lui quand il a conduit la voiture prototype de BASF fonctionnant avec de l'hydrogène stocké dans ses MIL !

Bien sûr, ses réussites scientifiques menées depuis la jeune et dynamique Université de Versailles-Saint-Quentin ont eu un retentissement considérable qui lui a amené une reconnaissance internationale. Cette reconnaissance l'a conduit à l'Académie des sciences, correspondant en 1996, puis académicien en 2003 dans la section chimie, ainsi que dans plusieurs académies étrangères, et lui a valu de nombreux prix nationaux et internationaux, dont le Prix ENI pour la protection de l'environnement (2009), le Grand Prix de la Fondation de la Maison de la Chimie (2010), la Médaille Lavoisier de la SCF (2013) et, ultime reconnaissance nationale, la Médaille d'or du CNRS en 2010, remise par la ministre de la recherche, Valérie Pécresse, qui l'appela par la suite au comité scientifique de la Région Ile-de-France.

La vie de Gérard Férey fut riche de nombreuses expériences, impossibles à décrire ni même à évoquer en si peu de lignes, et elle s'est construite autour d'étapes dans lesquelles il s'est toujours engagé avec énergie et détermination. Au service de l'organisation de la recherche, il a assumé les fonctions de directeur scientifique adjoint du Département Chimie du CNRS (1988-1992). Sortant de cette expérience, Gérard est retourné à la recherche, et ce fut sans doute une des plus prolifiques périodes de sa carrière : il s'est lancé dans l'aventure de l'Université nouvelle de Versailles-Saint-Quentin où il créa, après force batailles, l'Institut Lavoisier de chimie et physique des solides.

Il a été vice-président de la Société Chimique de France pendant deux mandats, et c'est à l'aube de l'Année internationale de la chimie (AIC, 2011) que Gérard, alors également président du Comité national de la chimie (CNC), a pensé que la chimie française devait avancer en rangs serrés pour cet événement unique. Ce fut l'occasion pour lui de mobiliser toute son énergie pour rassembler les partenaires de la chimie française – l'Académie des sciences, la SCF, le CNRS, la Fédération Gay-Lussac, la Fondation de la Maison de la Chimie, l'Union des Industries Chimiques – dans une structure originale, sans statuts, mais parfaitement réactive, qui fut nommée « Comité Ambition Chimie », rien de moins ! « *Notre ambition était de mobiliser toutes les régions sur des projets à destination des jeunes et du grand public pour changer l'image qu'ils avaient de la chimie...* » Grâce aux divers financements accordés, plus de 150 projets répartis sur les territoires ont ainsi pu être labellisés et servir la cause de la chimie. Gérard Férey fut un temps rédacteur en chef de *L'Actualité Chimique*, et il a largement contribué à notre journal en nous offrant des articles riches et variés et illustrés de ces images qu'il affectionnait tant.

Les responsabilités et le travail qui va avec ne lui ont jamais fait peur : au contraire, il y trouvait l'occasion d'expérimenter de nouveaux champs et de côtoyer d'autres pans de la communauté scientifique. Gérard nous a quittés le 19 août, mais il est inscrit à jamais dans notre histoire, brillant chimiste et notre ami.

Gilberte Chambaud
Présidente de la SCF
Rédactrice en chef par intérim

La baisse des émissions de CO₂ : quel chantier !

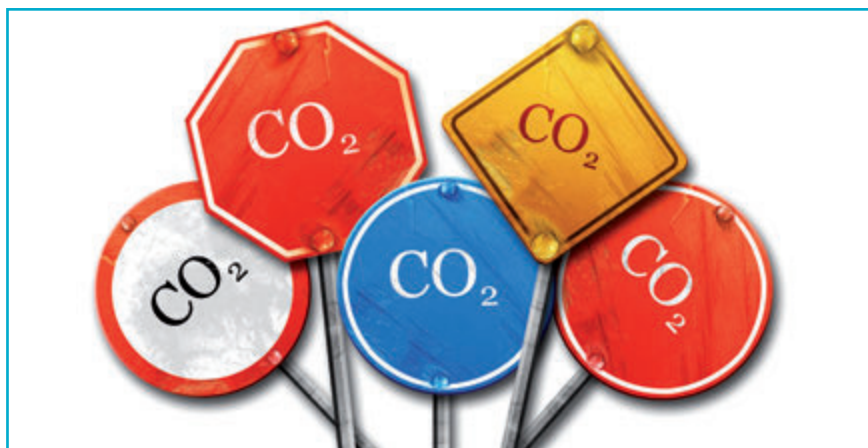
Autre grand chantier pour le nouveau gouvernement : la baisse des émissions de gaz carbonique. La loi pour la transition énergétique et la croissance verte (LTECV) et le décret de novembre 2015 sur la stratégie nationale bas carbone (SNBC) prévoient non seulement que 32 % de l'énergie consommée sera renouvelable en 2030, mais aussi que la réduction des émissions de gaz à effet de serre (GES) sera de 40 % par rapport à celles de 1990.

En Europe, la France est plutôt dans le « top 3 » des nations les moins émettrices grâce à son mix électrique où prédominent le nucléaire et l'hydraulique. La moyenne mondiale par habitant est de 4,45 t/an avec des différences hallucinantes entre l'Amérique du Nord et l'Afrique. En France, suivant les calculs, nous sommes entre 5 et 4,32 t/hab/an (Allemagne : 8,90 t/hab/an), ce qui fait tout de même de l'ordre de 450 Mt CO₂ éq/an*. Notons que depuis 1990, nous avons déjà fait un effort puisque nous sommes passés de 510 à 450 Mt CO₂ éq, soit environ 12 % de moins ; il nous faut encore gagner 28 % d'ici 2030, soit un peu plus de 2 % par an.

Quels sont les secteurs les plus gloutons en énergie carbonée, et donc les plus émetteurs ? Ce sont dans l'ordre les transports (38 à 28 % suivant les calculs), le résidentiel et le tertiaire (25 à 15,8 %), et l'industrie manufacturière et la construction (18 à 13,1 %).

Tertiaire et résidentiel : la rénovation thermique

Le chauffage et l'éclairage des habitations des particuliers, bureaux magasins sont la seconde cause des émissions de CO₂, de l'ordre de 112 Mt/an — 36 Mt pour le tertiaire et 76 Mt pour le résidentiel, avec des variations de ± 20 % suivant les années et l'indice de rigueur climatique. Depuis 1990, en gommant ces variations, la tendance générale est à la baisse, de l'ordre de 10 à 15 %. Si l'éclairage fait évidemment appel à l'électricité, l'usage des ampoules à basse consommation a contribué à cette évolution. Pour le chauffage, l'appel au gaz naturel s'est progressivement substitué au charbon, mais le fuel, qui depuis 2014 a vu son prix baisser, résiste encore. Les bâtiments neufs, qui intègrent bien la réglementation thermique RT 2012 et les labels BBC pour les immeubles ou maisons individuelles, contribuent aussi à cette réduction malgré un surcoût d'environ 20 % à la construction.



© Argus-Fotolia.com

Ce qui est bien plus problématique, c'est la rénovation thermique des anciens bâtiments, pour laquelle on a parlé dans plusieurs journaux d'un « bilan noir ». Par exemple, une enquête de 2016 de l'UFC-Que choisir pointait l'incompétence des artisans labélisés RGE (reconnus garants de l'environnement). Plusieurs milliers de litiges étaient apparus entre particuliers et entreprises engagées dans ces travaux de rénovation, les économies d'énergie étant bien loin de celles attendues. L'enquête a porté sur 23 professionnels RGE : un seul a fait une évaluation d'ensemble, 95 % d'entre eux ont rendu des devis non conformes et n'ont pas intégré les aides gouvernementales et locales possibles. Les prix des prestations se sont souvent envolés, parfois trois fois supérieurs à ceux couramment pratiqués. Est en cause l'absence de responsabilité, car la loi LTECV limite les engagements à une simple obligation de moyens et non de performances. Cela explique le faible chiffre de 100 000 à 150 000 logements rénovés annuellement et pourtant, dès 2016, le crédit d'impôt de 30 % du coût des travaux, cumulable avec l'éco-prêt à taux zéro, devait inciter les particuliers à investir et non à faire grimper la facture ! Le CEE (certificat d'économie d'énergie) est aussi un dispositif qui permet d'obtenir des subventions de grandes sociétés (Engie, Total...). Le problème reste le coût d'investissement et le flou qui a entouré ces trois dernières années l'évolution de la réglementation ALUR et du crédit d'impôt. La vraie réalité est le calcul du rapport coût/efficacité qui a déçu nombre de particuliers et de sociétés qui avaient franchi le pas. Ce n'est pas la dernière décision de juillet 2017 du Conseil d'État qui va donner un coup

d'accélérateur ! Il a suspendu l'application du décret sur la rénovation thermique des bâtiments à usage tertiaire qui devait coûter 4,4 Mrds € aux collectivités locales et 3,5 Mrds € aux entreprises concernées et faire baisser de 25 % leur consommation énergétique.

Les transports

Favoriser les transports propres est un objectif essentiel car c'est le premier poste d'émission de CO₂ (35 à 38 %), soit 132 Mt ou 170 Mt éq CO₂ suivant les calculs, et de plus ils sont dévorateurs de ressources fossiles. On compte de l'ordre de 90 Mt pour les véhicules de particuliers et 70 Mt pour les poids lourds et véhicules utilitaires qui ont globalement baissé leur consommation de 15 %. Rappelons quelques facteurs d'émissions : parcourir 1 000 km en voiture particulière revient à émettre 0,21 t de CO₂ (moyenne en France : 213 g/km) ; en avion, c'est 0,31 t, et en train, 0,07 t, grâce à notre mix électrique. Pour ce dernier poste des transports intérieurs de voyageurs et de marchandises par fer, les émissions ont baissé de 20 % depuis 1990. Pour les voitures particulières en France, les cylindrées moyennes ont eu tendance à diminuer mais pas le poids moyen qui, de 900 kg en 1990, est passé à 1 300 kg en 2016 ; l'un compensant l'autre, les voitures neuves affichent une moyenne en CO₂ de 115 g/km « théorique » en attendant la réglementation Euro 6 dès 2018 qui imposerait 95 g/km. La réalité est tout autre : le parc de 38 millions de véhicules mêle anciens et récents, ce qui donne une moyenne d'émission comprise entre 175 et 213 g/km suivant les calculs. Avec environ 2 millions d'automobiles neuves et 1 million recyclées, il faudra plus de vingt ans pour renouveler

le parc. C'est d'autant plus pressant qu'à 97 % le monde automobile dépend du pétrole et représente environ 50 millions de TEP consommés pesant sur la balance commerciale.

Alors, quels moyens d'action ?

- Ce sont tout d'abord des moyens fiscaux comme le « bonus-malus » ; pour les véhicules thermiques, il n'y a pratiquement plus de bonus qui coûtait cher à l'État, mais abondance des malus à partir de 127 g/km, jusque 10 000 € pour plus de 191 g/km !

- Les vignettes « Crit'Air » de couleurs qui empêcheront les plus polluants d'accéder en centre ville : une mesure plus médiatique qu'efficace.

- Par contre, la Cour des comptes, dans son rapport de novembre 2016, souligne les dépenses non favorables à l'environnement, dont le différentiel gazole-essence qui a coûté 6,1 Mrds € en 2015 qu'elle appelle à supprimer.

- L'encouragement à l'achat de véhicules électriques avec des primes de 1 000 à 6 000 € pour les hybrides « plug-in » et les tout électriques qui font décoller les ventes à 4 % du total en 2017. Il y a maintenant environ 120 000 conducteurs « électromobiles », mais les freins restent les prix élevés, des autonomies qui augmentent mais restent entre 150 et 220 km, et surtout un manque de bornes de recharge. Malgré les efforts des constructeurs, de l'Ademe et des Régions, il n'y en avait que 16 000 fin 2016, peut-être 20 000 fin 2017. L'objectif de 100 000 en 2020 avec deux standards, Combo et CHAdeMO, sans compter les super-chargeurs Tesla, demande un effort financier public-privé de 200 M€.

Les projections à l'horizon 2030 avec 23 millions d'automobiles neuves à 100 g/km, 1,3 million de véhicules électriques à 10 g/km (grâce au mix français) et 1 million de bornes (loin des 14 de la LTECV) conduisent pour ce parc renouvelé à des émissions de 31,6 Mt CO₂, soit une économie de 33 %, qui représente cependant une dépense de 46 Mrds € pour les particuliers et 10 Mrds € pour l'État.

L'industrie

Diminuer les émissions de l'industrie qui représentent un troisième poste important de 18 % par rapport aux émissions de 1990 est un chemin déjà fait. L'industrie manufacturière en France émettait 147 Mt CO₂ en 1990, alors qu'en 2015 les émissions ne représentaient plus que 85 Mt. Il faut également voir que dans le même temps, sa part dans le PIB est passé de 18 à 11 %, c'est dire que tous les désespoirs sont permis, car lorsque les services auront tout envahi et l'industrie disparue, les réductions d'émission seront encore plus définitives !

Plus sérieusement, pour sa part, la chimie a suivi une démarche vertueuse comme la chimie en Europe conformément au programme « Responsable Care ». Les économies d'énergie et d'émissions ont fait passer de 55 Mt CO₂ éq en 1990 à 22 Mt CO₂ éq en 2016, soit une réduction de 60 % (les émissions sont à 90 % de CO₂, 4,8 % de N₂O, 4,7 % de dérivés fluorés et 0,4 % de CH₄).

La métallurgie a suivi le même chemin, avec des contraintes plus importantes qui tiennent aux procédés. Pour l'aluminium, la production primaire a été de 400 kt et de 460 kt pour l'aluminium secondaire de refusion (bilans respectivement de 4 t CO₂/t Al et 1 t CO₂/t Al recyclé), soit environ 2 Mt CO₂ au total. Pour l'acier, la production a été de 16 Mt dont 5,5 Mt de recyclées, soit une émission de l'ordre de 18 Mt CO₂.

L'évolution depuis 1990 pour la production métallique a été un passage de 30 Mt à 20 Mt CO₂, soit environ 30 à 33 % de réduction. Notons cependant qu'en métallurgie, la France est passée du 9^e au 15^e rang, avec l'émergence et la concurrence des pays d'Asie et l'arrêt d'un certain nombre de centres de production qui expliquent aussi hélas cette baisse.

Conclusion

J'aurais pu aussi parler de la reforestation française qui progresse régulièrement comme puits de CO₂, aussi de

l'agriculture et de l'élevage qui, à cause des engrais et de la fermentation entérique, ajoutent au contraire au bilan GES. Mais le chantier « mort au CO₂ » va aussi demander des efforts ; les marges de progrès sont étroites car la France est déjà un faible émetteur de GES, à peine 0,9 % du bilan mondial. C'est probablement la rénovation et l'efficacité thermique des bâtiments qu'il faut revoir, à condition de former des experts, artisans et entreprises pour élever les compétences et l'efficacité des travaux. Pour le transport, c'est le ferroviaire qui est le plus économe ; il reste à mieux le développer à la fois pour les voyageurs et le fret. Pour l'automobile, le développement du véhicule électrique, compte tenu de notre mix national, est un créneau bien plus intéressant que pour l'Allemagne ou le Royaume-Uni, et l'investissement des constructeurs et des infrastructures doit s'accélérer. Pour l'industrie, notamment pour les électro-intensifs, l'évolution a déjà été faite compte tenu de la recherche de la compétitivité et du marché fluctuant de l'énergie.

Les efforts hexagonaux sont louables, encore faut-il qu'ils soient accompagnés par l'ensemble des nations. Les vœux pas encore suivis d'effet de l'Accord de Paris, la cotation misérable des quotas d'échanges carbone font douter de l'objectif des 1,5 °C en 2100. Il nous reste un espoir : c'est que l'influence du CO₂ sur le réchauffement climatique soit surévaluée dans la grande machinerie complexe du climat ; et une certitude : que ces efforts contribuent à l'économie des ressources fossiles carbonées.



Jean-Claude Bernier

Juillet 2017

*Cette valeur est un compromis entre les chiffres donnés par CITEPA 2016 pour les émissions nationales (337) et l'empreinte carbone (532).

Index des annonceurs

AgileBio	p. 39	Institut Carnot	3 ^e de couv.
EDP Sciences	p. 55	Institut de Chimie de Clermont-Ferrand	2 ^e de couv.
Fondation de la Maison de la Chimie	4 ^e de couv.	LCBM	3 ^e de couv.
IFP Energies nouvelles	p. 45	UdPPC	p. 59

Régie publicitaire : FFE, 15 rue des Sablons, 75016 Paris.
Tél. : 01 53 36 20 40 – www.ffe.fr



Les Journées méditerranéennes des jeunes chercheurs (JMJC)

Cinq années d'échanges scientifiques orchestrés par des jeunes chercheurs

Depuis 2013, les Journées méditerranéennes des jeunes chercheurs animent les échanges au sein de la communauté scientifique.

Les échanges scientifiques constituent une part extrêmement importante de la production scientifique. Ainsi les occasions sont nombreuses de voir des chimistes de renom présenter leur recherche dans le cadre de conférences. Pour de jeunes chercheurs, doctorants ou post-doctorants, assister à ce type de présentations est une chance pour approfondir sa culture scientifique. Cependant, peu de congrès donnent l'opportunité à ces acteurs de la chimie de s'exprimer au travers d'une communication orale.

Les clubs de jeunes des sections régionales Languedoc-Roussillon et Provence-Alpes-Côte d'Azur de la Société Chimique de France se sont associés en 2013 afin d'organiser un congrès scientifique donnant la parole aux jeunes chercheurs. L'objectif de ces Journées méditerranéennes des jeunes chercheurs (JMJC) est de favoriser le dialogue entre des communautés n'ayant souvent pas l'occasion d'échanger. Afin d'obtenir un métissage scientifique et géographique, l'inscription est gratuite. Il est demandé aux participants d'effectuer leurs communications en anglais et, l'audience étant transdisciplinaire, de les vulgariser. Des prix viennent récompenser les meilleures communications respectant ces critères.

L'établissement d'un échange intergénérationnel, à travers le parti pris de réserver un maximum de temps aux communications orales de jeunes chercheurs tout en attirant des chimistes reconnus, a notamment culminé lors des 3^e JMJC en 2015 avec la participation de William E. Moerner, prix Nobel de chimie 2014.

Enfin, une discussion entre académie et entreprises a lieu sous forme de tables rondes, en présence de plusieurs conférenciers industriels.

Au-delà de son intérêt scientifique, participer à la conception et à l'organisation d'un tel événement apporte aux chercheurs une expérience et des compétences toutes aussi précieuses que complémentaires au travail de recherche.

Cette année, la **5^e édition des JMJC** aura lieu à Montpellier **les 12 et 13 octobre**. Outre la traditionnelle table ronde avec des conférenciers industriels, les participants auront l'occasion d'échanger avec François-Xavier Felpin, professeur à l'Université de Pau et Pays de l'Adour (IPREM), spécialiste en dépolymérisation, et Laurent Billion, professeur à l'Université de Nantes (CEISAM), dont la recherche porte sur l'usage de sels de diazonium en catalyse.

**Roselyne Jeanne-Brou, David Pierrot
et Aurélien de la Torre**



Roselyne Jeanne-Brou est étudiante en 5^e année ingénieure à Polytech Montpellier (filiale Matériaux), en stage à ICMB (Barcelone), et membre du club des jeunes de Languedoc-Roussillon.

Courriel : r.jeannebrou@gmail.com



David Pierrot est post-doctorant dans le groupe de Ilan Marek (Technion, Haïfa, Israël). Membre du club des jeunes SCF-PACA, il a participé à la conception des JMJC et à l'organisation de ses trois premières éditions.

Courriel : davidpierrot07@gmail.com



Aurélien de la Torre est post-doctorant dans le groupe de Nuno Maulide à l'Université de Vienne (Autriche). Il a été membre du club des jeunes de la SCF Languedoc-Roussillon (2012-2014).

Courriel : aurelien.delatorre@gmail.com



5^e Journées méditerranéennes des jeunes chercheurs

Montpellier, 12 et 13 octobre 2017



Jeunes chercheurs, c'est l'occasion d'exposer vos travaux auprès d'une audience industrielle et académique.



Entreprises, obtenez un stand d'exposition, participez aux tables rondes, rencontrez les futurs acteurs de votre secteur.



Soutenez les JMJC : une réduction fiscale à hauteur de 60 % sur l'ISS et sur le revenu pour tous les dons (nature ou monétaire) dans la limite de 5 % du CA de l'entreprise.



www.jmjc.fr



Réseau des Jeunes Chimistes
Société Chimique de France

Les perturbateurs endocriniens : ce que l'on sait

Claude Monneret et Rose Agnès Jacquesy

Les perturbateurs endocriniens (PE) constituent un ensemble hétérogène de composés chimiques, naturels ou non, interférant avec le système endocrinien des êtres vivants. Cette « définition », qui ressemble à une tautologie, exprime, de fait, une réalité plus complexe que simple et scientifiquement démontrable ; elle est toujours l'objet de débats. Après plusieurs reports, une définition européenne devait être publiée le 30 mai 2017, mais aucun accord n'a pu être obtenu entre les pays de l'Union européenne.

Assez généralement, les PE sont assimilés aux pesticides, ce qui est à la fois trop et trop peu. Si certains pesticides présentent effectivement de telles propriétés, ce n'est pas le cas de tous les pesticides et cette classe inclut des composés tels que le bisphénol A (BPA) et les phtalates. Ces derniers sont, à juste titre (*vide infra*), l'exemple même de perturbateurs endocriniens.

Où trouve-t-on des perturbateurs endocriniens ?

Il existe plusieurs types de substances pouvant agir sur le système hormonal : les hormones naturelles produites dans le corps (œstrogènes, testostérone, hormones thyroïdiennes, insuline, etc.) ; les hormones naturelles fabriquées par des plantes (phytoœstrogènes (effets de type œstrogénique ou anti-œstrogénique), isoflavones (soja) ou resvératrol (raisin et vin)) ; les substances chimiques produites pour leur effet hormonal (œstro-progestatifs des pilules contraceptives) de structure proche voire identique à celles des hormones naturelles ; certaines substances chimiques employées dans l'industrie, l'agriculture et les biens de consommation, ou utilisées comme sous-produits, mais dont l'effet sur les hormones n'est pas intentionnel.

Naissance d'un concept et problème de définition

La notion de perturbateur endocrinien est née en 1991 dans le cadre de l'appel de Wingspread (Wisconsin, États-Unis) sous l'impulsion de Théo Colborn, docteur en zoologie [1], cherchant une cause aux troubles physiologiques et/ou comportementaux observés sur beaucoup d'animaux vivant près des Grands Lacs canado-américains : malformations congénitales, incapacité à se défendre contre leurs prédateurs...

En 2013, des membres du complexe Berlaymont à Bruxelles rédigeaient une déclaration sur les PE [2], responsables d'une augmentation de la prévalence des maladies endocriniennes, du déclin de la biodiversité des espèces sauvages au niveau mondial, affichant le lien plausible avec des expositions chimiques.

Depuis la présentation par la Commission européenne, courant 2016, de trois critères pour identifier – et permettre

d'interdire – les PE, les réunions du Comité permanent de la chaîne alimentaire et de la santé animale (qui regroupe les 28 États membres) se suivent et se ressemblent : les textes successifs proposés ne recueillent pas de majorité qualifiée (y compris lors de la réunion « conclusive » du 30 mai 2017). Or cette définition des PE est nécessaire à la mise en œuvre de toute réglementation.

En France, le Sénat a publié en janvier 2017 un rapport proposant au nom du principe de précaution une classification des PE dans les produits phytopharmaceutiques et biocides, interdisant non seulement les PE « avérés » mais aussi ceux « présumés » [3].

La définition la plus communément admise reste donc celle élaborée par l'Organisation mondiale de la santé (OMS) en 2002 : « *Un perturbateur endocrinien potentiel est une substance ou un mélange exogène possédant des propriétés susceptibles d'induire une perturbation endocrinienne dans un organisme intact, chez ses descendants ou au sein de (sous)-populations* » [4].

La preuve *a posteriori* du concept : l'affaire du distilbène

Vers les années 1940, le biologiste américain O.W. Smith constate une baisse du taux d'œstrogènes dans les urines des femmes enceintes juste avant une fausse couche spontanée et postule une relation de cause à effet [5]. Il recommande alors la prescription d'un excellent œstrogène de synthèse, le diéthylstilbestrol (DES), en compétition avec le bisphénol A également préparé dix ans plus tôt par le chimiste anglais Charles Dodds, mais préféré à ce dernier pour des raisons d'efficacité [6].

Diverses firmes pharmaceutiques s'emparent alors du DES et le commercialisent dans la plupart des pays développés pour parer à tout risque couru pendant la gestation. Aux États-Unis, quatre millions de femmes seront ainsi traitées, depuis fin 1940 jusqu'en 1971. En France, le Distilbène® sera prescrit à 200 000 femmes des années 1950 jusqu'en 1977. Or le postulat de Smith est erroné, la baisse du taux d'œstrogène n'est pas la cause de la fausse couche mais signe le début du processus d'arrêt de la grossesse.

En 1971, c'est un médecin de Boston, A.L. Herbst, qui le premier constate chez sept jeunes femmes de la région, âgées de 15 à 22 ans, l'apparition d'un adénocarcinome vaginal à cellules claires (ACC), cancer très rare chez les femmes de moins de 30 ans [7]. Or six des mères de ces jeunes femmes ont été traitées pendant leur grossesse par du DES. La Food and Drug Administration interdit immédiatement la prescription de DES aux femmes enceintes. Mais le cauchemar n'est pas terminé.

Au milieu des années 1970, les « filles DES » américaines sont en âge de procréer et l'équipe de Herbst, qui poursuit l'observation de cette « population à risque », constate que

la moitié d'entre elles rencontrent des problèmes : fausses couches au premier trimestre et surtout grossesses extra-utérines, fausses couches tardives (4^e et 5^e mois), accouchements prématurés... seules 50 % d'entre elles arrivent à mener à terme une grossesse [8]. Les examens gynécologiques révèlent alors chez elles des anomalies de l'appareil génital : anomalies du col de l'utérus, des trompes, du corps utérin.

Concernant la troisième génération, c'est-à-dire les enfants mis au monde par les filles DES, l'histoire semble se répéter (les dernières prescriptions ne datant que de 34 ans en France).

S'il s'agit là d'un exemple bien étudié de perturbateur endocrinien, il ne faut pas oublier que contrairement à la problématique actuelle d'un effet répétitif et à faible dose, le DES a été prescrit à fortes doses et dans une fenêtre d'exposition (*vide infra*) des plus sensibles.

Mode d'action des perturbateurs endocriniens

Un PE peut agir soit en mimant une hormone et induisant ainsi son effet, soit en bloquant l'action hormonale en se fixant sur son récepteur, soit enfin en perturbant la production d'hormones ou de leurs récepteurs. En perturbant le système endocrinien, ces substances peuvent altérer différents processus tels que la production, l'utilisation et le stockage de l'énergie, et plus largement la régulation du métabolisme et le développement. Cet effet n'exclut pas d'autres effets toxiques, notamment sur la reproduction et la fertilité ou le développement du fœtus.

Au-delà d'effets typiquement endocriniens, par leur interaction avec des récepteurs nucléaires d'hormones comme les PPAR (« peroxisome proliferator-activated receptor »), les PE sont en outre susceptibles d'être à l'origine de problèmes métaboliques multiples, notamment dans l'homéostasie lipidique et glucidique.

L'aromatase, enzyme clé de la synthèse de l'œstradiol à partir de la testostérone, est une cible bien connue de certains PE. Ils peuvent altérer la liaison aux protéines de transport comme la SHBG (« sex hormone-binding globulin ») ou la transthyrétine (protéine de transport de la thyroxine), modifier la clairance des ligands de récepteurs nucléaires en activant des enzymes du métabolisme comme CYP1A1 (gène cible du récepteur de la dioxine), etc.

La perturbation œstrogénique peut également agir sur d'autres systèmes hormonaux *via* le protéasome [9].

Enfin, les PE régulent l'expression de gènes importants pour le développement du tractus reproducteur et participent aux modifications épigénétiques du génome [10].

Les multiples interactions possibles expliquent les multiples effets observés et d'une certaine manière, la difficulté à définir précisément le concept.

Deux données importantes à prendre en compte

Deux données vont complexifier la problématique des PE : d'une part les effets faibles doses mis en exergue dans une publication d'endocrinologues en 2011 [11]. Les PE nécessitent donc une approche particulière en ce qui concerne les relations dose-effet avec la notion de faible dose d'exposition. Comme pour les molécules cancérigènes, on observe qu'il n'y a pas toujours d'effet de seuil. D'autre part, les effets cocktails dus à la présence simultanée de divers PE. Y a-t-il effet additif ou synergique ? La question



reste posée. Déjà mis en évidence aux États-Unis voici quelques années, en France, ce risque d'effet cocktail vient d'être illustré par les résultats d'une cohorte dite ELFE initiée en 2011. Les résultats de cette étude sur des femmes enceintes a montré que l'on retrouvait chez pratiquement 100 % de ces femmes du bisphénol A (BPA), quelques métabolites des phtalates, des pesticides (surtout des pyréthrinoides), de la dioxine, des polychlorobiphényles (PCB), des retardateurs de flamme (BFR), des composés perfluorés (PFC) et des métaux (il semble que l'uranium soit une exception) [12].

La grande diversité des structures chimiques potentiellement incriminées, et leur présence dans une multitude de produits quotidiens, est bien significative de la multiplicité des modes d'action des PE et de la difficulté à proposer une définition couvrant un si large éventail. Quelques composés types sont examinés ci-après.

Bisphénol A, phtalates, parabènes et biocides

Le bisphénol A

Le bisphénol A ou BPA est un composé de synthèse utilisé dans la fabrication des plastiques alimentaires, polycarbonates et résines époxy qui entrent principalement dans la composition des biberons, canettes, boîtes de conserve et bouteilles d'eau.

En France, depuis le 1^{er} janvier 2011 conformément à la loi n° 2010-729 du 30 juin 2010, la fabrication et la commercialisation des biberons en contenant ont été interdites. Ultérieurement et conformément à une autre loi visant à interdire la fabrication, l'importation, l'exportation et la mise sur le marché de tout conditionnement à vocation alimentaire contenant du BPA, l'interdiction de son utilisation dans les contenants alimentaires est devenue effective depuis le 1^{er} janvier 2013 pour les produits destinés aux enfants de moins de trois ans.

Au niveau européen, seule son utilisation pour la fabrication des biberons a été interdite depuis janvier 2011 par une directive de la Commission européenne. À cette exception, les matériaux à base de BPA sont approuvés pour toutes les utilisations prévues. Cela vaut également pour la grande majorité des autres régions du monde. Les autorités du monde entier ont examiné et confirmé à diverses reprises son innocuité dans les applications prévues. Certains pays européens ont cependant établi des restrictions nationales

concernant l'utilisation de matériaux à base de BPA dans les applications plastiques destinées à entrer en contact avec des denrées alimentaires quand ils sont destinés aux bébés et aux enfants en bas âge. Ces restrictions nationales vont au-delà de la législation européenne harmonisée. Depuis janvier 2015, la France a édicté une restriction nationale interdisant l'utilisation du BPA dans les matériaux destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires. La mesure, qui couvre de multiples applications – des fontaines à eau en polycarbonate jusqu'aux canettes de boissons à revêtement époxy – est contraire aux règles s'appliquant à l'échelle européenne pour les matières plastiques dans les matériaux destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires et est en outre en conflit avec l'avis de l'Autorité européenne de sécurité des aliments (EFSA) datant de 2015.

Les phtalates

Les phtalates entrent dans la fabrication d'objets en plastique pour les rendre plus souples et faciliter ainsi leur mise en forme. On les retrouve donc dans pratiquement tous les articles en PVC : adhésifs, ballons, nappes, tuyaux, rideaux de douche, emballages, cosmétiques, colles, matériel médical, mais aussi dans les jouets... L'exposition se fait par inhalation, ingestion ou absorption cutanée, voire par l'ingestion d'aliments ayant été en contact avec des emballages contenant des phtalates (principale source d'exposition). N'étant pas liés de façon covalente au PVC, ils peuvent être libérés et migrer de l'emballage vers les aliments. Selon la réglementation en vigueur, un certain nombre de phtalates dont le DEHP ou phtalate de di-2-éthylhexyle, mais aussi les DBP (phtalate de dibutyl), BBP (phtalate de benzyle et de butyle), DINP (diisononyl), DIDP (di-isodécyl), DNOP (di-n-octyl phtalate)... ont été classés comme substances cancérogènes, mutagènes, reprotoxiques (CMR de catégorie 1 ou 2) par l'Agence européenne des produits chimiques (ECHA).

Plusieurs directives ont statué sur le sujet au cours de la précédente décennie : la directive 2004/93/CE a interdit l'utilisation des DEHP, DBP et DMEP (phtalate de bis-2-méthoxyéthyle) dans la composition des cosmétiques ; la directive 2007/19/CE a interdit l'usage de DEHP et DBP pour les plastiques en contact avec des aliments gras et impose des limites de migration spécifique pour ces deux phtalates ; la directive 2007/47/CE dans laquelle il est précisé que certains États membres ont instauré des recommandations pour réduire ou limiter le nombre de dispositifs médicaux contenant des phtalates critiques pour les enfants, les femmes enceintes ou allaitantes et les patients à risques. Pour éviter ces risques, les dispositifs contenant des phtalates pouvant être relargués chez le patient doivent désormais être étiquetés : étiquetage sur le produit et son emballage ; avertissement de danger dans la notice, sur les risques résiduels ; justification de l'utilisation. Les dispositifs mis sur le marché après le 21 mars 2010 doivent être conformes aux nouvelles dispositions.

La directive 2005/84/CE a stipulé qu'aucun jouet ou article de puériculture destiné aux enfants de moins de trois ans ne doit contenir plus de 0,1 % en masse de matière plastifiée de DEHP, DBP ou BBP. Selon l'ANSES 2016, les résultats d'une expertise indique que les substituts de phtalates (DINCH, DEHP, ATBC et TXIB) dans les jouets ne présentent pas de risques pour la santé de ces mêmes enfants.

L'Agence française de sécurité sanitaire des produits de santé (AFSSAPS) a pour sa part émis dès mars 2006 des recommandations portant sur les phtalates dans les dispositifs médicaux pour que les fabricants anticipent les

nouvelles exigences proposées par la directive 2007/47/CE (*vide supra*).

NB : en mars 2016, l'Agence nationale de sécurité du médicament et des produits de santé (ANSM, ex-AFSSAPS) a publié un avis aux fabricants stipulant que la présence d'un taux résiduel en phtalates dans un dispositif médical ne permet pas de le présenter comme « sans phtalates ». En l'absence de cette mention ou de la mention « renferme des phtalates », les dispositifs médicaux concernés doivent en contenir un taux inférieur à 0,01 % masse/masse de matière plastifiée.

Des études menées sur des rats ont montré qu'une administration répétée de phtalates pouvait avoir des effets sur le foie, pouvant entraîner des tumeurs hépatiques, des atteintes rénales et du système reproducteur mâle (baisse de la fertilité, atrophies testiculaires, poids fœtaux réduits, mortalité fœtale, malformations...).

De plus, des enfants exposés *in utero* à des niveaux élevés de phtalates présentent en moyenne un QI inférieur de plus de six points à celui d'enfants non exposés. Cette conclusion est le fruit d'une étude au long cours conduite par des chercheurs de l'Université Columbia (New York) [13]. L'étude a porté sur 328 newyorkaises dont l'urine a été analysée au cours du troisième trimestre de leur grossesse pour y mesurer la concentration en quatre phtalates. Les tests de QI ont été réalisés auprès de leurs enfants à l'âge de sept ans. Pour 25 % des enfants nés de mères dont les taux de DnBP (di-n-butyl-phtalate) et DiBP (di-isobutyl-phtalate) étaient les plus élevés, le QI était respectivement de 6,6 et 7,6 points inférieur à celui des enfants dont la mère montrait la concentration la plus basse de ces deux phtalates. Selon certains auteurs, la montée de l'incidence de l'autisme pourrait également être l'un des symptômes de l'imprégnation de la population, notamment de l'enfant à naître, par des produits chimiques dont les phtalates.

Les parabènes

Les parabènes sont des esters de l'acide para-hydroxybenzoïque. Ils sont utilisés comme conservateurs pour empêcher le développement des bactéries et des champignons, et de ce fait, ils sont présents dans certains cosmétiques, médicaments et aliments.

Les parabènes les plus utilisés sont le propylparabène (E216 et E217) et le butylparabène, dits « à chaîne longue », le méthylparabène (E218 et E219) et l'éthylparabène (E214 et E215) dits « à chaîne courte ». Ils sont classés comme « excipient à effet notoire » pour leur risque allergisant et comme faibles perturbateurs endocriniens. Ainsi, le propylparabène, le parabène le plus utilisé dans les médicaments (306), est suspecté de présenter un risque pour la fertilité. Toutefois, les études épidémiologiques disponibles à ce jour sont encore insuffisantes pour permettre de conclure sur l'impact des parabènes sur la santé humaine et leurs effets cancérogènes sont controversés.

Le règlement européen n°358/2014 de la commission du 9 avril 2014 a modifié la réglementation sur les cosmétiques en interdisant cinq parabènes : isopropylparabène, isobutylparabène, phénylparabène, benzylparabène et pentylparabène.

Du fait de leur présence dans certains médicaments, il convient d'éviter leur administration chez la femme enceinte pour prévenir les contaminations *in utero* et chez les jeunes enfants et il est souhaitable de favoriser la présentation des médicaments pédiatriques liquides sous forme de doses unitaires, le cas échéant, stériles et prêtes à l'emploi.

Les biocides : triclosan et triclocarban

Le triclosan ou 5-chloro-2-(2,4-dichlorophénoxy)phénol est un biocide (pesticide organochloré proche des chlorophénols). Ce biocide, qui ne se dégrade que lentement, est très utilisé dans des produits d'hygiène comme les savons, les dentifrices ou encore les déodorants. Depuis septembre 2016, la Food and Drug Administration en a interdit l'utilisation excepté dans les savons antibactériens. Par ailleurs, on retrouve le triclosan dans une vaste gamme de produits ménagers, incluant les sacs à ordures ménagères, jouets, linges de maison, matelas, accessoires de toilette, vêtements, tissus d'ameublement et peintures.

Pénétrant à travers la peau, il est suspecté d'interférer avec le système hormonal (perturbation endocrinienne) [14]. Les scientifiques du Centre américain de lutte et de prévention des maladies (Centers for Disease Control and Prevention) ont décelé le triclosan dans l'urine de presque 75 % des échantillons récoltés auprès de 2 517 personnes âgées de six ans ou plus [15]. L'Union européenne l'a classé comme irritant la peau et les yeux et le qualifie de très toxique pour les organismes aquatiques, étant donné les effets néfastes qu'il peut avoir à long terme sur ces écosystèmes [16].

Selon l'European Scientific Committee on Consumer Safety, son usage à une concentration maximale de 0,3 % dans les pâtes dentifrices, savons, gels douche et déodorants serait sans effets nocifs. Il en serait de même de l'addition à ces mêmes concentrations de triclosan aux poudres de maquillage et fonds de teint.

En dépit du retrait de ce biocide de certains produits d'hygiène, très récemment, deux cents scientifiques et professionnels de la santé se sont associés pour signer le « Florence Statement » dans *Environmental Health Perspectives* [17], qui avertit que le triclosan et le triclocarban, un produit similaire, « ne devraient être utilisés que si leurs effets positifs pour la santé sont prouvés. »

Le triclocarban ou 3,4,4'-trichlorocarbanilide est utilisé sous forme de solution moussante antiseptique, bactéricide et fongicide (Cutisan, Solubacter et Septivon) sur *Candida albicans*. Il est également suspecté d'être un perturbateur endocrinien.

Les principaux effets des perturbateurs endocriniens

Effets sur la reproduction

Chez l'homme, divers éléments scientifiques attestent de la probable contribution des PE dans la baisse de la qualité spermatique. Cette même contribution serait responsable de la baisse de la fertilité. Toutefois, cette corrélation n'est pas encore parfaitement démontrée et fait l'objet d'interprétations contradictoires. Ainsi une preuve de cette baisse de qualité reste à démontrer par des études épidémiologiques, en dépit d'une métaanalyse relativement récente [18].

Chez la femme, le problème serait bien plus grave car elle naît avec un stock d'ovocytes (ou ovules) qui va décroître avec le temps de manière physiologique. Cette dégradation serait accélérée par les produits chimiques (cf. chimiothérapie des cancers). Les PE seraient la cause potentielle d'effets irréversibles si cette destruction des ovocytes était réellement avérée. Là aussi, une preuve de cet effet reste à démontrer par des études épidémiologiques.

Effets sur la grossesse et le développement de l'enfant

Contrairement à certaines idées reçues, le placenta n'est pas une barrière de protection efficace contre les produits

chimiques. En 2011, des chercheurs de l'Inserm de Grenoble ont démontré que selon les produits chimiques présents dans le corps de leur mère, les nouveau-nés risquent d'avoir un poids et un périmètre crânien à la naissance plus faibles ou plus élevés que la moyenne. En 2014, ce sont des chercheurs américains et français qui ont fait le lien entre la présence de parabènes, de triclosan (cf. *supra*) et de bisphénol A dans les urines et des anomalies dans la taille des bébés à la naissance, puis dans leur poids quelques années plus tard.

Pour ce qui est des malformations sexuelles à la naissance, une étude déjà ancienne (2007) du nombre des petits garçons de moins de sept ans opérés en France de 1998 à 2008 pour hypospadias avait constaté une augmentation annuelle moyenne, faible mais significative, d'un taux de 0,9 %.

Selon deux études plus récentes [19-20], l'évaluation des risques environnementaux sur la reproduction humaine et, en particulier, de l'exposition à des produits assimilables à des perturbateurs endocriniens, demeure une priorité de santé publique, *a fortiori* devant l'augmentation récente et patente d'incidence de pathologies de la sphère reproductrice masculine (cryptorchidie, cancer du testicule, hypospadias). Ces deux études montrent, pour la première, une implication possible de certains composés chimiques dans la régulation des cascades hormonales induisant, ou non, la descente testiculaire et, pour la seconde, une exposition forte et ubiquitaire de ces mêmes produits dans des populations d'adultes et de jeunes enfants.

Induction de diabète de type 2

Selon certains auteurs, les PE dont le BPA [21] sont responsables de la prévalence mondiale actuelle de diabète de type 2 (8 %). La responsabilité du bisphénol A a été démontrée par la cohorte DESIR lancée dans les années 1990 [22]. Sur plus de 5 000 participants, 755 réponses montrent des risques accrus de développer un diabète de type 2 chez ceux en surpoids, voire multiplié par 2,18 si le métabolite du BPA, le glucuronide, est retrouvé dans leurs urines. Il en est de même pour le bisphénol S.

Induction de cancers hormonaux dépendants

Trois principaux types de cancers seraient dus aux PE : le cancer du sein chez la femme (estrogénodépendance), celui de la prostate chez l'homme (androgénodépendance) et le cancer germinale testiculaire.

Un cancer particulièrement bien documenté est celui de la prostate dû à la chlordécone, un pesticide organochloré qui a été largement utilisé dans les Antilles françaises entre 1973 et 1993 pour combattre le charançon du bananier. Très stable dans l'environnement, il est à l'origine d'une importante pollution des sols et des eaux et peut contaminer certaines denrées animales et végétales. De ce fait, les habitants de ces régions y sont toujours exposés. En 2010, une étude a démontré une possible association entre l'exposition au chlordécone et la survenue d'un cancer de la prostate [23]. Les pouvoirs publics ont donc lancé trois plans d'action successifs contre la pollution par le chlordécone en Guadeloupe et en Martinique.

Influence sur le neurodéveloppement et la puberté

Le cerveau est remarquablement malléable durant la formation des circuits neuronaux et ces circuits sont alors eux-mêmes très hormono-dépendants. Le cerveau est alors très vulnérable vis-à-vis des effets des PE. Ainsi le BPA, les éthers diphenyliques polybromés et les bisphénols

polychlorés par leur interaction avec la thyroïde sont à l'origine de troubles neurologiques. Les données chez l'homme et les rongeurs semblent indiquer des effets sur la mémoire, le déficit d'attention, la diminution du QI et l'autisme [24].

Des preuves scientifiques directes et indirectes montrent que les mille premiers jours de vie sont au cœur de la santé future de l'enfant, mais aussi de celles des générations suivantes. L'exposition à des conditions environnementales défavorables au cours du développement *in utero* et durant la petite enfance déclenche des adaptations qui auront des conséquences à court et/ou long termes. Par exemple, la dénutrition chez la mère et, à l'inverse, la surnutrition vont augmenter chez son futur enfant le risque d'obésité, de diabète et de maladies cardiovasculaires à l'âge adulte.

L'exposition fœtale ou en début de vie à des toxiques de l'environnement, allant des métaux lourds à des PE, agit sur le métabolisme des adultes, les fonctions du système immunitaire et du système neurologique, et la fonction reproductive.

Grâce aux progrès des neurosciences, il a également été possible de montrer des liens entre le stress psychologique dans la petite enfance et la survenue ultérieure de maladies. De multiples études de laboratoire et des études cliniques ont montré qu'une interférence hormonale pendant les périodes critiques du développement peut entraîner des effets irréversibles et différés qui ne deviennent visibles que tardivement.

Conclusions

Malgré une élimination rapide de la plupart des composés incriminés, leur apport en continu, même à faibles doses, lié à leur omniprésence dans l'environnement et notamment dans les produits utilisés au quotidien (produits ménagers, produits alimentaires, cosmétiques...) représente un facteur réel de risque.

Cet apport ne se fait pas uniquement par voie orale, mais aussi par voie respiratoire, percutanée, sans oublier le cordon ombilical ou le liquide amniotique *in utero*. Ce qui complique l'étude de ces composés, ce sont leurs effets à très faibles doses, des effets dose-dépendants non linéaires et les interactions synergiques (effets cocktails) possibles entre perturbateurs. Il convient par ailleurs de se méfier de la pression médiatique qui peut conduire à la substitution par des produits parfois plus dangereux que ceux incriminés (cf le remplacement des parabènes par la méthylisothiazolinone et la chlorométhylisothiazolinone dont les propriétés allergisantes sont connues depuis les années 1980).

Néanmoins, l'utilisation limitée et contrôlée de conservateurs a permis aux populations urbaines ou isolées de profiter de denrées autrement trop périssables et/ou contaminées.

Une attention particulière doit être portée aux dispositifs médicaux, déjà très contrôlés, mais dont l'utilisation en continu est un facteur de risque supplémentaire, comme pour les malades chroniques (dialysés par exemple). Une étude approfondie sur les cancers hormono-dépendants de ces patients serait intéressante à plus d'un titre.

Rappelons également que l'achat de composés, compléments alimentaires notamment mais aussi médicaments et parapharmacie en général, sur des sites Internet non contrôlés comporte des risques pour la santé, certains produits pouvant être inadaptés, voire dangereux.

On peut espérer que dans ce domaine doublement complexe (structure et mode d'action des PE), nous puissions dans l'avenir apporter une connaissance et des propositions plus raisonnées et donc scientifiques.

Paris, le 1^{er} juillet 2017

Le 4 juillet, la Commission européenne finalement a adopté une définition qui concerne aussi les perturbateurs endocriniens « présumés » et non plus seulement « avérés », à l'exception des pesticides « conçus spécifiquement pour perturber les systèmes endocriniens des insectes ciblés. »

Références

- [1] Colborn C., Clément C., *Chemically induced alteration in sexual and functional development. The wildlife-human connection*, Princeton Scientific Publishing Co., 1992.
- [2] Déclaration de Berlaymont, www.brunel.ac.uk/_data/assets/pdf_file/0005/300200/The_Berlaymont_Declaration_on_Endocrine_Disruptors.pdf, 2013.
- [3] Schillinger P., Vasselle A., Les perturbateurs endocriniens dans les produits phytopharmaceutiques et les biocides, Rapport d'information du Sénat n° 293, 2016/2017.
- [4] State of the science of endocrine disrupting chemicals, 2012, www.who.int/ceh/publications/endocrine/en
- [5] Smith O.W. et al., Increased excretion of pregnanediol in pregnancy from diethylstilbestrol with special reference to the prevention of late pregnancy accidents, *Am. J. Obstet. Gynecol.*, 1946, 51, p. 411-5
- [6] Dodds F.C., Lawson W., Synthetic oestrogenic agents without the phenanthrene nucleus, *Nature*, 1936, 137, p. 996.
- [7] Newman W.J., Herbst A.L., Ulfelder H., Poskanzer D.C., Registry of clear-cell carcinoma of genital tract in young women, *N. Engl. J. Med.*, 1971, 285, p. 407.
- [8] Herbst A.L., Hubby M.M., Azizi F., Reproductive and gynecologic surgical experience in DES daughters, *Am. J. Obstet. Gynecol.*, 1981, 141, p. 1019.
- [9] Ohtake F. et al., Dioxin receptor is a ligand-dependent E3 ubiquitin ligase, *Nature*, 2007, 446, p. 562.
- [10] Jacquesy R.A., Monneret C., L'épigénétique : enjeux scientifiques, éthiques et sociétaux, *L'Act. Chim.*, 2016, 416, p. 6.
- [11] Vandenberg L.N. et al., Hormones and endocrine-disrupting chemicals: low dose effects and nonmonotonic dose responses, *Endocrine Reviews*, 2012, 33, p. 455.
- [12] http://invs.santepubliquefrance.fr/fr/_layout/set/print/Dossiers-thematiques/Environnement-et-sante/Reproduction-humaine-et-environnement/Point-sur-les-connaissances
- [13] Factor-Litvak P. et al., Persistent associations between maternal prenatal exposure to phthalates on child IQ at age 7 years, *PLOS One*, 2014, 9, e114003.
- [14] Gee R.H. et al., Oestrogenic and androgenic activity of triclosan in breast cancer cells, *J. Appl. Toxicol.*, 2008, 28, p. 78.
- [15] Calafat A., Urinary concentrations of triclosan in the U.S. population: 2003-2004, *Environ. Health Perspect.*, 2008, 116, p. 303-7.
- [16] Commission européenne, *Classification, Labelling and Packaging Regulation*, Annexe VI, Table 3.2 (Sept. 2009), Reg. 1272/2008, <http://ecb.jrc.ec.europa.eu/classification-labelling>
- [17] Halden R.U. et al., The Florence statement on triclosan and trichlorcarban, *Environ. Health Perspect.*, 2017, 125, 064501. doi: 10.1289/EHP1788.
- [18] Wang C. et al., The classic EDCs, phthalates esters and organochlorines, in relation to abnormal sperm quality: a systematic review with meta-analysis, *Nature Sci. Rep.*, 2015, 6, p. 19982.
- [19] Chevalier N. et al., A negative correlation between insulin-like peptide 3 and bisphenol A in human cord blood suggests an effect of endocrine disruptors on testicular descent during fetal development, *Hum. Reprod.*, 2015, 30, p. 447.
- [20] Larsson K. et al., Exposure determinants of phthalates, parabens, bisphenol A and triclosan in Swedish mothers and their children, *Environ. Int.*, 2014, 73, p. 323.
- [21] Chevalier N., Fénichel P., Bisphenol A: targeting metabolic tissues, *Rev. Endocr. Metab. Disord.*, 2015, 16, p. 299.
- [22] Rancière F. et al., Bisphenol A and the risk of cardiometabolic disorders: a systematic review with meta-analysis of the epidemiological evidence, *Environ. Health*, 2015, 14, p. 46.
- [23] Multigner L. et al., Chlordecone exposure and risk of prostate cancer, *J. Clin. Oncol.*, 2010, 28, p. 3457.
- [24] Demeinex B., *Le cerveau endommagé*, Éditions Odile Jacob, 2016.



C. Monneret

Claude Monneret

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

Rose Agnès Jacquesy

est rédactrice en chef honoraire de *L'Actualité Chimique**.



R.A. Jacquesy

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

** Courriel : agnes.jacquesy@noos.fr

Le fluor, un élément qui vous veut du bien

Le Réseau Français du Fluor

Frédéric Leroux



Le fluor est omniprésent dans notre vie quotidienne et l'intérêt pour les composés moléculaires fluorés a connu une croissance spectaculaire ces deux dernières décennies. À l'heure actuelle, plusieurs centaines de milliers de molécules contiennent au moins un atome de fluor. Elles ont trouvé des applications essentielles dans les sciences de la vie, la médecine, la pharmacologie, l'imagerie médicale, les traitements phytosanitaires, les matériaux... Les multiples facettes des biomatériaux fluorés et des médicaments s'illustrent par des exemples allant de la céramique inorganique aux molécules organiques perfluorées. Les applications médicales comprennent les neuroleptiques, les anticancéreux, les antibiotiques, l'imagerie PET pour une détection précoce des tumeurs, des maladies neurodégénératives... Le fluor est également un élément clé dans le domaine du stockage et de la conversion de l'énergie, où la plupart des dispositifs utilisent des matériaux fluorés comme électrodes, des électrolytes contenant un sel de fluorure... Une autre illustration marquante est son emploi dans le cycle nucléaire par la synthèse de l'hexafluorure d'uranium, étape inévitable vers l'enrichissement de l'uranium. Ces exemples montrent que, quel que soit son état, le fluor a un impact sociétal important.

En France, suite au parcours d'Henri Moissan, prix Nobel de chimie en 1906, la recherche dans le domaine de la chimie du fluor s'est établie comme une tradition, aussi bien en chimie organique qu'inorganique, ou en chimie des polymères, et tant au sein des industries que dans le monde académique. Cependant, jusqu'à la création du Réseau Français du Fluor en 2001, les chercheurs impliqués dans ce domaine développaient leurs activités de recherche sans pouvoir se reposer sur une structure fédérative capable d'orchestrer ces recherches et d'être l'interface non seulement entre les différents laboratoires impliqués, mais aussi et surtout entre les mondes académique et industriel. Aussi, en 2001, les premières démarches pour la création de ce réseau national ont été entreprises, en particulier par Alain Tressaud, sous l'égide à l'époque du Département de chimie du CNRS (devenu Institut de chimie, INC). Le réseau ainsi créé a été par la suite transformé en un groupement d'intérêt scientifique (GIS) supporté par le CNRS et dont les premiers signataires ont été le CNRS, le CEA, AREVA et Arkema. L'implication de grandes entreprises françaises (telles que Solvay) permet de lui donner un éclairage tout particulier.

L'objectif du réseau est de promouvoir les activités liées au fluor et aux produits fluorés dans divers secteurs de la chimie, des nouvelles technologies (maîtrise de l'énergie, électronique et optoélectronique), des sciences du vivant et de l'environnement :

- développer et fédérer les compétences nationales sur des objectifs ciblés ;
- sélectionner des thèmes valorisant les complémentarités entre les divers groupes et l'innovation aux interfaces des domaines d'activités ;
- favoriser les échanges entre industrie et établissements publics sur le plan de la R & D, ainsi que des applications ;
- constituer une structure efficace permettant de répondre aux demandes des industriels et aux divers appels d'offres ;
- assurer une mission d'expertise sur les thèmes choisis ;
- maintenir un suivi avec les programmes régionaux, nationaux (GDR, Programme Matériaux, CNRT, Réseaux Technologiques MRCT...) et internationaux (PCRD, réseaux similaires anglais, américain, japonais...).

Aujourd'hui, une quarantaine de laboratoires et une centaine de membres appartiennent au réseau, dans lequel l'animation scientifique est assurée par cinq secteurs thématiques :

Synthèse organique

Du fait des propriétés intrinsèques de l'atome de fluor (rayon de van der Waals compris entre celui de l'hydrogène et celui de l'oxygène, très forte électronégativité, formation de liaisons fortes avec le carbone, l'hydrogène et le silicium, caractère hydrophobe prononcé), l'introduction de cet atome sur une molécule organique en modifie profondément les propriétés physiques (points d'ébullition et de fusion, viscosité, conductivité, moment dipolaire...), chimiques (conformations, réactivité...) et biologiques (modes d'action, biodisponibilité). Ces modifications expliquent l'utilisation des composés organiques fluorés dans de nombreux domaines tels que les produits biologiquement actifs (pharmacie, agrochimie, imagerie médicale), les matériaux (polymères comme le Téflon® ou le PVDF, matériaux pour le stockage ou la production d'énergie électrique comme les membranes Nafion®, tensioactifs pour l'appât textile ou l'extinction des incendies), les fluides caloporteurs (HFC) ou des milieux réactionnels non usuels (milieux « fluorés »). Cependant, du fait du caractère très particulier de l'élément fluor et des bouleversements qu'il induit sur la réactivité des molécules qui le portent, la chimie organique du fluor ne peut en aucun cas être calquée sur celle des autres halogènes. Au niveau technologique, déjà, la très forte réactivité du difluor (F_2) et l'agressivité de l'acide fluorhydrique (anhydre ou aqueux) envers les matériaux courants amènent à concevoir des appareillages spécifiques. Concernant l'acte chimique proprement dit, l'introduction d'un atome de fluor ou d'un motif fluoré sur un substrat organique nécessite de mettre au point des méthodologies spécifiques, tant au niveau de la conception des réactifs qu'à celui des réactions à mettre en œuvre. De même, la fonctionnalisation des produits fluorés requiert souvent la modification, éventuellement profonde, des réactions « classiques ». Bien que le fluor naturel ne présente qu'un isotope stable ^{19}F , un isotope artificiel radioactif ^{18}F , à courte durée de vie ($t_{1/2} = 110$ min) et émetteur de positons, est maintenant produit en routine et utilisé pour le marquage de composés bioactifs utiles pour l'imagerie médicale par la technique TEP (tomographie par émission de positons).

Matériaux inorganiques

En dehors de leur intérêt comme source de fluor (CaF_2 : fluorite, Na_3AlF_6 : cryolite...) ou comme minerais de terres rares, les fluorures minéraux jouent un rôle primordial dans bon nombre de préparations ou processus industriels (UF_6 pour la séparation isotopique, fluorures fondus dans l'électrolyse de l'aluminium...). À l'état vitreux, ils donnent naissance à des dispositifs optiques (fibres, guides d'onde plans). Dans des phases à anions mixtes, ils peuvent devenir des pigments, des absorbeurs... À l'état gazeux, ce sont des précurseurs pour CVD ; en solution, des agents de gravure. L'étude de leurs propriétés chimiques (acido-basité...), électrochimiques, optiques, magnétiques, catalytiques, constitue, en travail amont, un passage indispensable dans le chemin qui mène de l'aspect fondamental à l'application. Ce sont donc autant de domaines de compétences explorés.

Polymères et surfaces

Les polymères fluorés conduisent à des matériaux présentant des propriétés remarquables (faible indice de réfraction, faible tension de surface, thermostabilité élevée, hydrophobie, oléophobie, inertie chimique, acidité exacerbée des groupements acides adjacents à un groupement CF_2) leur permettant de trouver des applications dans des domaines « high-tech » : couches minces pour électronique, fibres optiques, peintures et revêtements protecteurs de la pierre, du bois et des métaux, traitement du textile et du cuir, lubrifiants, matériaux thermostables pour l'automobile et pour l'ingénierie, joints d'étanchéité résistant aux huiles et au pétrole, ou encore membranes pour piles à combustible. La recherche de ces propriétés passe par des polymères innovants, à architectures contrôlées : copolymères alternés, à blocs, greffés, téléchéliques *via* des macromonomères, des télomères et divers intermédiaires fluorés fonctionnels dont les fonctions et caractéristiques permettront de les utiliser dans des domaines précis cités ci-dessus. Les molécules amphiphiles fluorées possèdent des propriétés remarquables en raison des caractéristiques géométriques et de la nature hydrophobe et lipophile des chaînes fluorées. Leur capacité accrue à s'auto-assembler dans différents milieux permet ainsi de générer de nombreuses nanostructures comme des micelles, vésicules, fibres, hélices... Parmi ces amphiphiles, ceux comportant une partie polaire dérivée de sucre peuvent être utilisés comme systèmes biologiques ou comme source de chiralité. Enfin, l'association de tels tensioactifs avec leurs homologues hydrogénés ouvre de nouvelles perspectives pour mieux comprendre l'influence respective de l'hydrophobie et de la lipophilie des chaînes fluorées. La recherche dans ce domaine consiste à synthétiser des tensioactifs fluorés mono- ou bicationnels, des mixtes hydrogénés fluorés, avec une tête polaire ionique, non ionique ou bien catanionique, dont les propriétés physico-chimiques seront étudiées afin de pouvoir les utiliser pour des applications ciblées.

Le fluor et les sciences de la vie

Surtout connu du grand public grâce au dentifrice, le fluor joue pourtant un rôle primordial dans de nombreux autres secteurs de la santé. Un nombre croissant de composés organiques fluorés, synthétisés par l'homme, sont présents dans les domaines les plus divers de la pharmacopée et dans le domaine phytosanitaire. Les composés organofluorés sont également utilisés dans le domaine des matériaux biocompatibles, polymères ou copolymères (chirurgie, prothèses), tensioactifs (substituts temporaires du sang, vectorisation) et sont aussi développés comme agents de contraste (imagerie). Les méthodologies de synthèse, l'étude des propriétés physico-chimiques et pharmacologiques des composés fluorés, ainsi que la compréhension de l'influence des atomes de fluor sur ces propriétés, sont des passages obligés pour le développement de nouveaux médicaments et matériaux.

Le fluor, l'énergie et les nouvelles technologies

L'animation principale de cette filière repose sur le thème de l'énergie, principalement générée par les piles à combustible et les batteries (lithium). Le premier thème concerne la réalisation de membranes à partir de polymères fluorés fonctionnels. Ces derniers peuvent être obtenus soit par copolymérisation radicalaire d'oléfines fluorées avec des monomères fluorés fonctionnels (commerciaux ou de synthèse), soit par modification chimique de (co)polymères fluorés commerciaux suivie d'un greffage de monomères fonctionnels sur le (co)polymère activé. Les membranes sont réalisées par coulée-évaporation ou par « casting ». De récents travaux concernent aussi la réticulation de ces copolymères conduisant à l'obtention de membranes par pressage, la réticulation étant assurée par un monomère introduit au cours de la copolymérisation. La capacité des batteries réversibles de type Li-ion peut être améliorée par des traitements par plasmas radiofréquence des anodes de graphite sous gaz fluorés.

La principale mission du GIS-Fluor dans le domaine de la chimie du fluor et des composés fluorés est d'identifier des orientations scientifiques claires, pouvant avoir un impact sociétal important, notamment en termes de santé publique, et *in fine* de recommander aux organismes de recherche, en fonction des

enjeux technologiques et économiques décelés, la mise en place et le développement de travaux interdisciplinaires. La vocation première du réseau n'est donc pas de s'impliquer directement dans des programmes de recherche en les subventionnant, mais de promouvoir les activités liées au fluor et aux produits fluorés dans les divers secteurs de la chimie, des nouvelles technologies (maîtrise de l'énergie, électronique et optoélectronique), des sciences du vivant ou de l'environnement (substituts des CFC, bioagriculture, chimie verte)... Cette action, en amont de toute activité de recherche, se matérialise notamment par l'organisation de journées thématiques sur des sujets émergents ou à conforter, qui permettent des échanges directs, éventuellement transdisciplinaires, entre chercheurs et industriels. Elle se matérialise également par une contribution financière et scientifique permettant aux membres du réseau d'organiser des congrès et séminaires.

Comme nous venons de le mentionner, le GIS-Fluor n'a pas vocation à s'impliquer directement dans des programmes de recherche. En revanche, il a pour mission de coordonner et structurer des programmes de recherche multipartenaires afin de répondre à des appels d'offres nationaux (ANR, Ministère) et internationaux (PCRD de la Communauté européenne, programmes internationaux PICS du CNRS) de soutien à la R & D. Ainsi, le réseau doit permettre de faciliter et d'encourager les contacts et les échanges d'informations entre tous les acteurs du monde de la chimie du fluor et des composés fluorés, des actions de coopération entre les équipes de recherche du secteur public et les entreprises, et des actions de formation permanente. Enfin, il constitue un vecteur de communication pour la promotion d'opérations pédagogiques.

Par ailleurs, l'une des priorités du GIS est aussi de permettre, par l'attribution de bourses de voyage à des chercheurs débutants ou confirmés appartenant aux laboratoires affiliés au réseau, de participer à des manifestations nationales ou internationales, et ainsi de promouvoir la recherche menée en France dans le domaine de la chimie du fluor. Le GIS-Fluor se doit également d'être ouvert en direction de tous les groupes travaillant sur le sujet de par le monde. Son site Internet* bilingue fournit ainsi les informations sur la vie du réseau, mais également sur les manifestations scientifiques au niveau international, informations documentaires et bibliographiques, découvertes marquantes, nouvelles technologies et applications... Des documents sur la découverte du fluor et sur les étapes marquantes de son histoire peuvent y être consultés.

Signalons également qu'en 1990, s'est tenu le premier *Colloque francophone de chimie organique du fluor*, dont l'objectif était de donner l'occasion à la communauté des chercheurs impliqués dans le domaine de la chimie organique du fluor de se réunir pendant trois jours et d'échanger, en français, autour de leurs travaux. Depuis sa création, ce colloque s'est tenu tous les trois ans. Depuis 2014, il a évolué pour fédérer tous les aspects de la chimie du fluor. Rebaptisé pour la circonstance *Colloque français de la chimie du fluor*, il s'étend à la chimie inorganique du fluor. La première édition s'est tenue à Gif-sur-Yvette en 2014 et la seconde en 2017 à Muro. Ce dernier colloque a été suivi par une journée scientifique « grand public » intitulée « Le fluor, un élément qui vous veut du bien ».

En conclusion, la recherche française dans le domaine de la chimie du fluor fait preuve d'un grand dynamisme et est largement reconnue au niveau international. Par la création de ce réseau national, le CNRS et les laboratoires membres du GIS-Fluor se sont dotés d'un outil capable de fédérer les compétences et les moyens de recherche en chimie du fluor, d'accroître les synergies entre les mondes académique et industriel, ainsi que de promouvoir cette chimie si particulière auprès des étudiants.

* www.reseau-fluor.fr



Frédéric Leroux

est directeur de recherche au CNRS à l'Université de Strasbourg* et directeur du GIS Réseau Français du Fluor.

* Université de Strasbourg, CNRS, UMR 7509, 25 rue Becquerel, F-67087 Strasbourg.
Courriel : frederic.leroux@unistra.fr

Le fluor dans tous ses états

Alain Tressaud

Résumé

Le développement et les applications de nouveaux matériaux sont de nos jours très fortement influencés par leur impact sur notre environnement. Bien que les bénéfices du fluor et des produits fluorés se manifestent dans de nombreux domaines, certains inconvénients ne peuvent être minimisés. L'expansion des CFC, HCFC et autres PFC suivie de leur bannissement est présentée, ainsi que les mesures qui ont été prises afin de limiter la déplétion de la couche d'ozone stratosphérique et les méfaits des gaz à effet de serre. Les avancées spectaculaires liées au fluor et aux matériaux fluorés qui ont marqué le XX^e siècle sont détaillées : utilisation de fondants fluorés permettant la synthèse de l'aluminium, nouvelles molécules organiques fluorées à propriétés hautement sélectives, révolution du Téflon[®] et des plastiques fluorés, apparition de multiples molécules fluorées ayant des aspects bénéfiques en pharmacie, médecine, agriculture et sciences biomédicales. Les principales utilisations actuelles des matériaux fluorés inorganiques sont ensuite abordées : usage des fluorures minéraux et de sous-produits fluorés, réduction des rejets fluorés, place décisive des composants fluorés en photonique, électronique, production et stockage de l'énergie (cycle nucléaire, batteries Li-ion...). Enfin, la question de savoir si cet élément est bénéfique ou hostile à l'homme et à son environnement, notamment en termes de pollution atmosphérique et santé buccodentaire, est discutée en considérant sa place globale dans la nature.

Mots-clés

Fluor, aluminium, fluorures minéraux, fluoropolymères, photonique, électronique, production et stockage de l'énergie, GES, pollution atmosphérique et santé buccodentaire.

Abstract

Contribution of fluorine for betterment of science and technology

Applications of new materials are nowadays strongly influenced by their impact on our environment. Although the benefits of fluorine and fluorinated products are manifested in many fields, some disadvantages should not be underestimated. The development followed by the banning of CFCs, HCFCs and other PFCs is presented, as well as regulations taken to limit the depletion of the stratospheric ozone layer and the harmful effects of greenhouse gases. The spectacular breakthroughs relative to fluorine and fluorinated materials which have marked these last decades is detailed: use of fluorinated fluxes for the synthesis of aluminum, novel fluorinated organic molecules with highly selective properties, revolution of Teflon[®] and fluorinated plastics, discovery of multiple fluorinated molecules with beneficial aspects in pharmacy, medicine, agriculture and biomedical sciences. The major current uses of inorganic fluorinated materials is then addressed: use of mineral fluorides and fluorinated by-products, reduction of fluorinated emissions, decisive place of the fluorinated components in photonics, electronics, production and storage of energy (nuclear cycle, Li-ion batteries...). Finally, the question to assess whether this element is beneficial or hostile to humans and their environment – particularly in terms of air pollution and oral health – is discussed by taking into account its overall place in nature.

Keywords

Fluorine, aluminium, inorganic fluorides, fluoropolymers, photonics, electronics, energy production and storage, GWP, air pollution, oral health.

Ces dernières années, la prolifération *via* les médias, Internet et les réseaux sociaux d'un flot d'informations ne comportant pas – ou très peu – de confirmations scientifiques vérifiables s'est considérablement amplifiée. Ces informations, qui sont souvent sorties de leur contexte, perturbent considérablement la compréhension globale des phénomènes et font parfois un amalgame entre croyances et sciences. Parmi les nombreux exemples, on peut citer dans le domaine du fluor et des produits fluorés, le documentaire diffusé en avril 2016 à la télévision [1].

On peut avancer que l'histoire du fluor et des produits fluorés, ainsi que leur impact sur notre vie de tous les jours, entrent dans le contexte général de la confrontation entre science et société, c'est-à-dire entre bénéfices et préjudices pour l'homme et son environnement. La présentation de quelques grandes découvertes et améliorations

technologiques qui ont ponctué le XX^e et ce début de XXI^e siècle peuvent illustrer ce propos. Parmi ces avancées, certaines ont dû être remises en cause en raison de graves perturbations causées sur l'homme et son environnement par des produits fluorés. À partir du moment où il s'est avéré que ces produits étaient susceptibles de créer des problèmes majeurs, les chercheurs ont tout mis en œuvre pour proposer les solutions les mieux adaptées.

À l'occasion de son séminaire national 2017, le GIS-CNRS « Réseau Français du Fluor » [2] (voir p. 11) a proposé à *L'Actualité Chimique* les quelques articles ci-après qui couvrent divers champs scientifiques liés au fluor et apportent à ses lecteurs des éléments pour mieux appréhender la globalité des questions posées par divers médias sur la nocivité de certains produits fluorés.

Quelques avancées spectaculaires liées au fluor et aux matériaux fluorés depuis le début du XX^e siècle

Dès son isolation en 1886 par Henri Moissan, le fluor a donné lieu à des progrès technologiques remarquables dans des domaines très variés, parmi lesquels, chronologiquement :

- L'utilisation de fondants fluorés permettant la synthèse de l'aluminium avec toutes les fulgurantes avancées technologiques que l'on connaît aujourd'hui dans les transports, l'aéronautique, les conditionnements alimentaires.

- Le remplacement de l'ammoniac par les « fréons » comme réfrigérants industriels, suivi de la mise en cause des perfluorocarbures (PFC) et des chlorofluorocarbures (CFC) dans plusieurs graves problèmes environnementaux. Notons qu'actuellement, les substances qui appauvrissent la couche d'ozone telles que les CFC et les hydrochlorofluorocarbures (HCFC) sont interdites et de nouveaux composés de remplacement à faible potentiel de réchauffement planétaire (« global warming potential », GWP) sont proposés, tels les hydrofluorooléfines (HFO).

- Le développement de la chimie organique du fluor conduisant à de nouvelles molécules à propriétés hautement sélectives (composés fluorosulfurés utilisés comme stéroïdes, dérivés de l'acide trifluoré, sucres, vitamines), et à l'utilisation de milieux superacides servant à la production de carburants à haut indice d'octane.

- La révolution du Téflon® et des plastiques fluorés dans l'industrie et notre vie quotidienne : traitement des vêtements, biomatériaux pour chirurgie cardiovasculaire, équipements de cuisine, tissus qui « respirent » après traitement par Gore-Tex®, protection des œuvres d'art... Ces questions sont traitées dans l'article de Bruno Améduri (voir p. 22).

- La dernière partie du XX^e siècle a été marquée par l'apparition de multiples molécules fluorées ayant des aspects bénéfiques pour l'agriculture, la pharmacie, la médecine et les sciences biomédicales, avec plus de 600 000 composés contenant au moins un atome de fluor. Ces médicaments ont des propriétés anticancéreuses, anti-inflammatoires, analgésiques ou antidépresseurs, et sont utilisés dans des domaines aussi variés que le traitement du cancer, de la malaria, le dépistage précoce de la maladie d'Alzheimer, mais aussi en imagerie médicale (¹⁸F TEP-scan), etc. L'incontournable explosion de molécules fluorées en médecine et sciences de la vie est présentée par Thierry Billard et Emmanuel Magnier (voir p. 31).

- Par ailleurs, les avantages dus à la fonctionnalisation (oléo- et hydrophobie) des propriétés de surface utilisant des espèces fluorées – protection du patrimoine culturel, couches anti-graffiti et antireflets, absorbeurs UV, protection automobile – sont traités par Thierry Darmanin, Guilhem Godeau, Sonia Amigoni et Frédéric Guittard (voir p. 35).

Nous revenons ici sur la place décisive des fluorures inorganiques dans l'industrie à l'aide de quelques exemples marquants sur l'importance des matériaux fluorés dans le développement durable, la réutilisation des sous-produits fluorés, le stockage et la production de l'énergie, la photonique et l'électronique.

Notons qu'en 2006, le numéro spécial « Fluor et produits fluorés à l'aube du XXI^e siècle » de *L'Actualité Chimique* faisait le point à l'occasion du centenaire du prix Nobel de chimie décerné à Henri Moissan [3] et qu'en 2011 paraissait l'ouvrage *Le fluor : histoire, applications et paradoxes* [4] dont de nombreux éléments ont alimenté cet article.

Exemples d'utilisations de fluorures minéraux et de sous-produits fluorés

Quelques mots sur les spécificités du fluor (F₂) qui entraînent la plupart des applications des composés fluorés. Élément le plus réactif du tableau périodique, il réagit avec quasiment toutes les substances hormis certains alliages spéciaux et deux gaz rares : l'hélium et le néon. Sa très faible énergie de dissociation (153 kJ/mole) est responsable de son exceptionnelle réactivité, et il possède l'électronégativité la plus élevée sur l'échelle de Pauling : $\chi = 4$ ($\chi_{\text{O}} = 3,45$; $\chi_{\text{Cl}} = 2,8$). Avec un rayon de van der Waals de 0,135 nm, voisin de celui de l'oxygène (0,14 nm), l'ion fluorure peut facilement se substituer aux ions O²⁻ et OH⁻ dans les solides inorganiques. Dans de très nombreux composés, il donne de très fortes énergies de liaison : F–C (490 kJ/mol), F–H (570 kJ/mol) ou F–S (330 kJ/mol), conduisant à des produits d'une très grande stabilité.

Le *tableau 1* rassemble les champs applicatifs des minéraux et gaz fluorés. Parmi les principaux types de matériaux cités, signalons que les ressources mondiales en CaF₂ sont évaluées à 500 Mt, avec 80 % des réserves en Chine. Au rythme d'une utilisation de 5 Mt par an, on risque de s'acheminer vers leur appauvrissement accéléré d'ici un siècle.

Synthèse électrochimique de l'aluminium et réduction des rejets fluorés

L'appauvrissement des ressources minières est un problème majeur pour l'avenir. Un exemple très instructif nous est donné par la mine de la cryolite située à Ivigtut, Groenland. Ce gisement fut la plus importante source mondiale de minerais de fluoroaluminates, en particulier de cryolite Na₃AlF₆. L'exploitation commença dès 1850, d'abord pour la fabrication d'alun, d'engrais et même d'aluminium directement par réduction de cryolite pure. Après la découverte du procédé Hall-Héroult en 1886, ce stock naturel fut un formidable atout pour l'essor de l'industrie de l'aluminium, mais par contre coup, cela causa la destruction totale du site. Entre 1890 et 1960, la production explosa avec 3,5 Mt extraits jusqu'à l'arrêt de l'exploitation en 1987 en raison de l'épuisement total du filon.

Actuellement, l'étape d'électrolyse en bains fluorés utilise toujours des procédés très proches de celui d'Hall-Héroult. L'alumine est dissoute à 980 °C dans un bain de cryolite fondue (Na₃AlF₆). Des ajouts de AlF₃ et CaF₂ permettent d'augmenter l'efficacité de la cellule électrolytique et d'abaisser la température d'utilisation. Aujourd'hui, en l'absence de quantités suffisantes de cryolite, ce sont les minerais de fluorine (CaF₂ de qualité « grade métallurgique » (voir *tableau 1*) qui fournissent l'essentiel des fondants. Durant l'électrolyse, de petites quantités de PFC sont produites à l'anode : c'est l'effet d'anode [6]. Cet effet intervient lorsque le taux d'alumine devient trop faible dans les cuves à électrolyse et cause une élévation du courant électrique et une décomposition du bain fluoré avec formation de fluor. Le gaz réagit alors avec l'anode de carbone pour donner naissance à des PFC, essentiellement CF₄ et C₂F₆. Une nouvelle technologie – le procédé à anodes précurtées (CWPB, « centre-worked prebake ») – permet de limiter ces émissions. Ces centres de traitement sont efficaces à plus de 99 %. En 60 ans, l'amélioration de la technologie a ainsi permis de réduire de plus de quinze fois les émissions de fluorures (par tonne d'aluminium produit) : de 12-15 kg en 1940-1955 à 0,3-2 kg entre 1975 et 2016. Notons que pour l'ensemble du groupe Aluminium-Pechiney-France (groupe Rio Tinto), les quantités de résidus fluorés

Tableau I - Principales applications industrielles des fluorures minéraux et gazeux (d'après [5a]).

Minéraux et composés fluorés naturels	Utilisations
Fluorine, spath fluor : CaF_2	Grade métallurgique (60-85 %) : agent anti-moussant, industries Al, Fe, Mg et non-ferreux Grade céramique (85-96 %) : industries verres et émaux Grade acide (> 97 %) : production HF (3 Mm ³ /an) Cristaux grade optique (99 %) : optoélectronique, fenêtres IR et pour laser UV à 2 980 nm
Fluorocarbonates de type bastnaésite	Extraction et industries des terres rares : électronique, optoélectronique, télévisions...
Aluminosilicates fluorés : fluormica, muscovite	Enduits, industries papier peint, caoutchouc, plastiques, adhésifs, cosmétiques, composites verres-micas, vitrocéramiques, céramiques pour électronique, résines composites pour dentisterie...
Fluoroaluminates minéraux	Industrie Al, fondants
Cristaux fluoroaluminates dopés	Optoélectronique, laser
Fluorures synthétiques	
Acide hydrofluorhydrique HF	Industrie Al, aciers, fonderies, catalyseur d'alkylation, purification de Ta, Nb, synthèse d'organofluorés
Fluorométallates alcalins	Flux divers
Fluorosels lithiés : LiPF_6 , LiAsF_6	Électrochimie, batteries Li-ion
Fluorophosphates	Dentifrices, chimie fine, biomatériaux
MgF_2	Grade optique : optiques pour lasers excimères, dépôts antireflets
NaF	Additif dentaire, dentifrices, bactéricide, adhésifs, industrie du papier et de construction
Fluoborates alcalins : KBF_4	Flux de brasure, soudure Al, Mg, électrochimie, chimie fine
NH_4F	Agent polissant, mordant pour textiles, extraction des terres rares, décapage et gravure sur verre
NH_4HF_2	Décapage et gravure sur verre, désinfectant, flux en métallurgie, poterie
ZnF_2	Flux brasure
(Oxy)fluorométallates complexes	Catalyseurs, composants en optique, optoélectronique, quantum dots à semi-conducteurs (SCQD), optique non linéaire, batteries Li-ion, imagerie médicale, diagnostics médicaux, photovoltaïsme, photocatalyse
Carbones fluorés	Batteries Li-ion, lubrifiants, composants électroniques
Gaz fluorés	
F_2	Industrie nucléaire, automobiles, décapage en électronique, chimie fine, synthèse organofluorés
NF_3	Électronique
SF_6	Isolant électrique, centrales de distribution électrique
WF_6	Électronique, dépôt tungstène
F_2 , CF_4 , $\text{c-C}_4\text{F}_8$, CHF_3	Traitements de surface par plasmas fluorés radiofréquence

sont passées de 1 500 t/an après la Seconde Guerre mondiale à 60 t/an de nos jours.

Utilisations et ressources en spath fluor (CaF_2) et réutilisation des sous-produits fluorés

Outre son utilisation comme fondant, CaF_2 a d'autres applications industrielles en fluorochimie (liquides réfrigérants), en métallurgie et dans l'industrie des verres et céramiques (voir *tableau I*). Le spath fluor est un produit à criticité élevée pour l'Union européenne ; la situation du marché en 2016 est marquée par une tension croissante sur les approvisionnements, du fait des fortes demandes chinoise, indienne et européenne [7].

Pour éviter de reproduire le désastreux exemple de la mine d'Ivigtut et afin de permettre un développement durable des ressources en fluorures, plusieurs types de récupération de sous-produits fluorés sont mis en œuvre : HF et excédents de fluorures des hauts fourneaux d'aluminium ; spath fluor

(CaF_2), sous-produit des mines de calcaire ; acide fluosilicique (H_2SiF_6) des usines de fertilisants utilisant des phosphates, car les réserves en phosphates sont encore très importantes et avoisinent 2×10^{10} t ; fluorures des usines d'enrichissement nucléaire...

Grandeur et décadence des CFC, HCFC et autres PFC

Au début du XX^e siècle, l'essor de la réfrigération se trouvait confronté à la nécessité de trouver une solution de remplacement aux produits réfrigérants qui étaient alors l'ammoniac, le propane, voire SO_2 , et qui présentaient des nuisances et des risques considérables. Au début des années 1930, General Motors poursuivait, pour sa filiale Frigidaire, des recherches sur des produits de substitution beaucoup plus stables, c'est-à-dire des hydrocarbures dans lesquels tout ou partie des atomes d'hydrogène étaient remplacés

par du fluor, du chlore (et/ou du brome) : les fréons. Parmi les produits les plus vendus alors figurait le Freon 114 ($\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{Cl}$). Dans les années qui suivirent, DuPont lança un programme de recherche sur de nouvelles molécules. Les domaines d'applications de ces produits dépassèrent le marché du froid domestique et industriel pour remporter entre autres ceux des aérosols, des mousses d'isolation, de la microélectronique et de la micromécanique. Durant les décennies suivantes, le marché mondial des CFC fut propulsé jusqu'à atteindre 1,2 Mt en 1986. Un ensemble de qualités rendait ces matériaux sans grande concurrence : très grande inertie chimique, ininflammabilité, très faible toxicité, faible conductivité thermique en phase gazeuse, températures de fusion comprises entre - 80 et + 50 °C selon les composés, mais souvent proches de l'ambiante. C'est dans ce contexte que parut en 1974 le fameux article de Molina et Rowland sur la destruction de la couche d'ozone stratosphérique par les CFC [8]. Ce n'est qu'en 1985 que le British Antarctic Survey annonça l'observation d'une perte d'ozone stratosphérique au-dessus de l'Antarctique : le fameux « trou » d'ozone. Il fut clairement montré que le fluor n'est responsable en rien dans la dégradation de la couche d'ozone, et c'est le chlore qui fut montré du doigt dans les mécanismes catalytiques intervenant dans la haute stratosphère, à 35-45 km. En effet vu leur réactivité, les ions F^- et les radicaux $\text{F}^\bullet$ sont très rapidement convertis en HF et les radicaux $\text{CF}_3^\bullet$ en CF_2O , puis en CO_2 et HF, espèces qui n'affectent pas O_3 [9].

Durant ces trente dernières années, l'observation des deux phénomènes majeurs suivants a donné lieu à une prise de conscience collective au niveau planétaire :

- l'amincissement de la couche d'ozone dans certaines parties sensibles de la stratosphère ; notons que dans les plus récents relevés de la NASA, une réduction du « trou » d'ozone est observée [10] ;
- le réchauffement sensible de la planète dont l'une des origines peut se trouver dans les gaz à effet de serre (GES) qui augmentent le pourcentage de chaleur restituée à la Terre par absorption des rayonnements IR réémis.

La contribution directe d'un GES sur l'équilibre de la planète s'exprime en GWP (« global warming potential »), le GWP de CO_2 étant pris en référence⁽¹⁾. Les principaux gaz à GWP élevés sont CO_2 , CH_4 et N_2O . Toutefois, de par leur grande stabilité, un certain nombre de produits fluorés d'origine anthropique présentent un GWP extrêmement élevé : CFC, HCFC, HFC (hydrofluorocarbures), NF_3 et SF_6 sont parmi les GES les plus puissants. La nécessité de réduire considérablement les émissions de gaz à fort GWP peut être illustrée par l'exemple de SF_6 , molécule largement utilisée dans de nombreuses industries : fabrication de semi-conducteurs, applications médicales, appareillages électriques à haute tension. Dans l'industrie du magnésium par exemple, une couche de SF_6 dilué dans de l'air sec ou dans CO_2 permet de protéger le métal en fusion de l'oxydation et d'éviter des combustions particulièrement violentes. Avec un GWP 22 800 fois plus élevé que celui de CO_2 et une durée de vie atmosphérique de 3 200 ans, il apparaît nécessaire de limiter au maximum l'utilisation de l'hexafluorure de soufre.

Le Parlement européen a pris récemment deux directives drastiques pour bannir les CFC, HCFC et autres HFC à partir de 2015 : la directive MAC (pour « mobile air-conditioning »), et la F-gas Regulation qui couvre toutes les autres applications où sont impliqués les gaz fluorés. La phase actuelle de la directive MAC a débuté le 1^{er} janvier 2017 et oblige à utiliser des gaz dont le GWP ne dépasse pas 150 pour la réfrigération automobile dans toutes voitures et camions produits à partir

de cette date [11]. Parmi les phases bannies, signalons le HFC R-134a, de formule CH_2FCF_3 , qui a été utilisé pendant plusieurs décennies pour l'air conditionné dans les automobiles. Aujourd'hui, ce sont des hydrofluoroalcènes ou hydrofluoro-oléfines (HFO) qui le remplacent, en particulier, le 2,3,3,3-tétrafluoropropène, de formule $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$ et de nomenclature R-1234yf ou HFO-1234yf (GWP = 4). De même, pour combattre les feux, des produits extincteurs sans brome sont proposés et des mousses à base de fluorotélomères sont utilisées, étant donné que les tensioactifs fluorés à base de PFOS (perfluorooctane sulfonate) sont bannis [12]. Divers documents font le point sur l'utilisation des halocarbones [13].

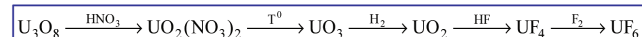
On peut considérer que s'il n'y avait pas eu, succédant à la découverte scientifique, une prise de conscience mondiale rapide sur la diminution de la couche d'ozone, le problème aurait pu devenir rapidement insoluble. Cela a amené les chercheurs et les entreprises à se surpasser dans la recherche d'avancées technologiques permettant de conserver les mêmes normes de sécurité et d'efficacité qu'avec les CFC, ou même de trouver des produits encore plus performants et moins nocifs. L'évolution globale de la situation est régulièrement suivie lors de conférences internationales qui rédigent des protocoles d'action de plus en plus contraignants pour les États : *Convention de Vienne pour la protection de la couche d'ozone*, 1981, 1985 ; *Protocole de Montréal*, 1987 ; *Protocole de Kyoto sur les GES*, 1997 ; et plus récemment conclusions de *COP21* à Paris, 2015, et *COP22* à Marrakech, 2016. Suite à cette série d'accords, les pays développés ont décidé de geler la consommation de HFC et se proposent de la diminuer de 10 % en 2019, alors que la plupart des pays en voie de développement la gèleront en 2024 pour la diminuer de 10 % en 2029.

Principales utilisations actuelles des matériaux fluorés inorganiques et perspectives

Production et stockage de l'énergie

Importance du fluor dans le cycle nucléaire

De nos jours, 60 % de la production mondiale de F_2 est consacrée à la production de UF_6 pour alimenter les centrales nucléaires. Le fluor élémentaire fait ainsi partie intégrante du « cycle du combustible nucléaire » et constitue un maillon indispensable pour la fourniture de l'électricité via ces centrales. Ce cycle peut être schématisé comme suit :



Les produits fluorés interviennent à deux niveaux dans la fabrication du combustible nucléaire : le fluorure d'hydrogène, HF, permet de transformer les concentrés miniers en UF_4 , et c'est finalement une oxydation de UF_4 par le fluor gazeux à haute température ($T > 400^\circ\text{C}$) qui aboutit à la production de l'hexafluorure d'uranium, UF_6 , grâce auquel l'enrichissement en ^{235}U peut avoir lieu. Le combustible appauvri est reconverti en composé fluoré pour élimination. La part du nucléaire dans la production d'électricité est d'environ 72 % en France. Une réflexion a été amorcée pour définir la nature des réacteurs nucléaires de génération IV. Parmi les possibilités, figurent les réacteurs à sels fondus ou « thorium molten salt reactor non moderated » (TMSR-NM) à base de LiF , ThF_4 et d'environ 4 % UF_4 et de puissance 2,5 à 3 GWth, qui fonctionneraient à partir de ^{233}U de 650 à 850 °C [14].

Diversité des composants fluorés dans les batteries à lithium-ion

À côté de la production d'électricité par voie nucléaire, les matériaux fluorés interviennent aussi dans le stockage de l'énergie produite. Dans ce domaine, les batteries Li-ion (réversibles ou non) et les piles à combustible sont souvent mises en avant. Les deux principaux types de batteries réversibles au lithium sont les batteries lithium polymère à électrode négative de lithium métallique et les batteries Li-ion qui utilisent comme électrode négative un composé d'insertion du Li. Elles nécessitent toutes deux des molécules fluorées. Alors que dans les premières, ces molécules fluorées se limitent au sel de Li (voir article de B. Améduri p. 22), le spectre de composés fluorés utilisés en batteries Li-ion est beaucoup plus large et inclut les polymères, les sels, les solvants et les additifs, et éventuellement les électrodes.

• Les premières **batteries primaires à ions Li** utilisant des fluorures de graphite (CF_x , avec $x \leq 1,3$) comme électrodes positives ont été développées dans les années 1970 par le groupe de N. Watanabe à Kyoto et commercialisées par Matsushita (batteries CF_x/Li) [15].

Ces composés sont préparés par fluoration du carbone à haute température ($> 350^\circ\text{C}$). Bien qu'ayant une faible conductivité électrique, ils présentent certains avantages tels qu'un haut OCV (« open circuit voltage ») $> 2,5\text{ V}$, un potentiel de décharge plat, une longue durée de vie sans décharge (> 10 ans à température ambiante) et une large gamme d'utilisation (entre -60 et $+90^\circ\text{C}$). À titre d'exemple, les fluorures CF_x utilisés dans les batteries commerciales développent une capacité théorique de 870 Ah kg^{-1} . Les réactions ayant lieu aux électrodes sont les suivantes :

électrode négative : $\text{Li} + \text{solv} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{solv} + \text{e}^-$

électrode positive : $\text{CF} + \text{Li} + \text{solv} \rightarrow \text{C-F-Li-solv}$

où solv est un composé de solvation de Li^+ avec une ou plusieurs molécules du solvant. La phase intermédiaire C-F-Li-solv se décompose finalement en carbone de faible cristallinité et en LiF [16].

De très nombreux types de carbones fluorés ont été testés comme matériaux d'électrode. Le type de carbone de départ est essentiel pour conduire à de bonnes performances électrochimiques ; par exemple, les capacités des cathodes en nanodisques de carbones fluorés atteignent $1\,180\text{ mAh g}^{-1}$ [17]. Afin d'augmenter les performances de ces batteries, notamment par de plus hautes densités d'énergie et puissances, des nanoparticules de CF_x ($\varnothing : 5\text{-}50\text{ nm}$) ont été synthétisées par fluoration de nanoparticules de carbone (CNP) obtenues par électrolyse de carbonates alcalins fondus. Ces fluoronanocarbones de composition $\text{CF}_{0,2}$ (F-CNP) ont effectivement montré un plus haut potentiel ($> 3\text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$), supprimant le retard observé lors de la première décharge [18].

Notons que, de par leur très grande stabilité, les fluorures de graphite CF_x sont également utilisés comme lubrifiants.

• Les **batteries secondaires/réversibles à Li-ion** contiennent aussi de très nombreux composants fluorés :

- électrodes positives fluorées pour batteries à Li-ion réversibles : fluorophosphates (LiFePO_4F , LiTiPO_4F , $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$...) ou fluorosulfates (LiMSO_4F et $\text{Li}(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)\text{SO}_4\text{F}$ (M : Co, Ni, Mn) dérivés du minéral « tavorite ») [19]. Ce type d'électrode peut également convenir pour des batteries à conduction d'ions Na^+ , comme le fluorophosphate de vanadium et sodium $\text{Na}_{1,5}\text{VOPO}_4\text{F}_{0,5}$;
- liants permettant d'augmenter les performances de cathodes de type LiFePO_4 comme des polymères, copolymères ou composites à base de PVDF [20] ;

- électrolytes fluorés tels LiBF_4 et LiPF_6 qui sont parmi les meilleurs sels conducteurs de l'ion Li^+ . Toutefois d'autres électrolytes fluorés sont en cours de développement : les fluoroéthères, les liquides ioniques fluorés constitués d'ions perfluorés tels que BF_4^- [tétrafluoroborate] ou TSFA^- [trifluorométhanesulfonyl ($(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$)] qui présentent l'avantage d'avoir une moindre inflammabilité et volatilité [21] ;

- additifs comme le tétrafluoro-oxalato-phosphate de lithium (WAC) qui permet d'augmenter la durée de vie des batteries utilisant le couple $\text{MCMB}/\text{Li}_{1,1}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]_{0,9}\text{O}_2$ (MCMB : « mesocarbon microbeads ») pour application à hautes énergies ;

- électrodes à base de fluorures d'éléments de transition : les fluorures des éléments de transition à hauts degrés d'oxydation, ou les nanocomposites carbone/fluorures métalliques (C/MF_n) obtenus par broyage mécano-chimique, permettent d'atteindre des capacités de décharge de 500 mAh g^{-1} dans des échelles de voltages de $1,5\text{-}4,5\text{ V}$ et sous une densité de courant de $7,58\text{ mAh g}^{-1}$ à 70°C [22]. Théoriquement, pour le fluorure de fer FeF_3 , le potentiel pourrait atteindre 712 mAh g^{-1} pour une réaction complète à trois électrons, alors que dans LiFePO_4 , le couple $\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}$ donnerait un maximum théorique quatre fois moindre, de 170 mAh g^{-1} . Dans des systèmes fluorés ou hydroxyfluorés à base de Fe^{3+} , les performances électrochimiques sont liées à la présence de lacunes anioniques [23]. Des mécanismes mixtes d'insertion et de conversion ont été observés dans des nanocomposites fluorés à base d'oxyhydroxyfluorure de titane [24].

- Les **batteries tout-solide à ions fluorures** (FIB : « fluoride-ion batteries ») fonctionnent non plus sur le transport d'ions lithium Li^+ , mais sur celui d'ions fluorures F^- . Les électrolytes solides les plus performants dérivent de la structure fluorine (type CaF_2) ou de la tysonite (LnF_3 , Ln : terre rare). Citons les phases PbSnF_4 ($1,5 \times 10^{-3}\text{ S cm}^{-1}$ à 27°C), $\text{Sm}_{0,94}\text{Ca}_{0,06}\text{F}_{2,94}$ ($\approx 10^{-3}\text{ S cm}^{-1}$ à 40°C), $\text{Ce}_{0,97}\text{Sr}_{0,03}\text{F}_{2,97}$ ($5 \times 10^{-4}\text{ S cm}^{-1}$ à 20°C) ou encore $\text{La}_{0,9}\text{Ba}_{0,1}\text{F}_{2,9}$ ($\approx 2 \times 10^{-4}\text{ S cm}^{-1}$ à 50°C). La dépendance thermique des conductivités ioniques des meilleurs électrolytes solides fluorés est donnée figure 1. Ces réseaux cristallins présentent en effet des lacunes qui permettent aux ions F^- de migrer facilement [26]. Les relations entre données structurales et de conduction ionique qui avaient été abordées il y a plusieurs années déjà [27] ont été récemment précisées dans le cas de la

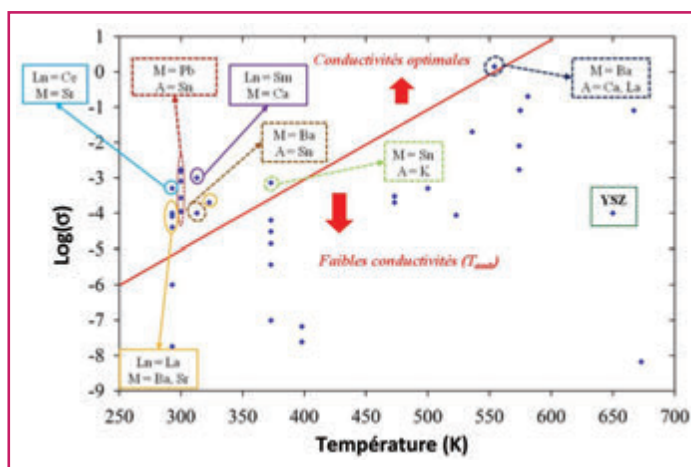


Figure 1 - Conductivité ionique en fonction de la température des meilleurs électrolytes fluorés (structures fluorine $\text{M}_{1-x}\text{A}_x\text{F}_{2+x}$: traits pointillés ; structure tysonite $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{F}_{3-x}$: traits pleins). Pour comparaison, la référence $\text{Zr}_{0,92}\text{Y}_{0,08}\text{O}_{1,96}$ est donnée (YSZ cadre vert). La droite rouge est une limite arbitraire fixée pour identifier les électrolytes jugés les plus pertinents [25].

solution solide de type tysonite $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_{3-x}$ ($x < 0,15$) [28]. En effet, d'un point de vue théorique, ces phases seraient susceptibles de délivrer de hauts potentiels (de 3,0 à 4,8 V) et de fortes capacités (1 000-1 600 Wh kg^{-1} ou 2 000-5 400 Wh L^{-1}). Une coopération en cours sur ce thème regroupe diverses équipes françaises : ICMCB-CNRS, IMMM-Le Mans, PHENIX-Jussieu, CRMD-Orléans, SAFT, Solvay. Ce concept a conduit à des piles bouton pouvant travailler à 150 °C [29]. L'utilisation de fluorures nanostructurés a donné un regain d'intérêt à ce type de systèmes.

Notons que les propriétés de conduction des ions F^- dans les phases de type tysonite sont utilisées de longue date pour le dosage des ions fluorures [30]. Un monocristal de LaF_3 dopé à EuF_2 sert de membrane solide entre deux solutions dont l'une contient un taux d'ions F^- de référence (en général NaF), et l'autre un taux d'ions F^- à déterminer. C'est le principe du dosage du fluor par électrode spécifique à LaF_3 .

Photonique

Bien que beaucoup de ces études aient vu le jour il y a quelques décennies seulement, les grandes percées réalisées depuis le début de ce siècle suscitent de grands espoirs. Les propriétés exceptionnelles des fluorures obtenus sous forme nanométrique concernent aussi bien les luminophores dans des batteries solaires, les LED (« light emitting diodes ») ou les matériaux laser [31].

En raison de l'ionicté élevée qui caractérise les liaisons M-F et de leur basse énergie de phonons, les composés inorganiques fluorés ont de larges bandes interdites (> 10 eV) et donc une haute transparence dans une large gamme spectrale : depuis le proche infrarouge (quelques μm) jusqu'à l'ultraviolet (VUV, « vacuum ultraviolet » : 150-200 nm). Lorsque la structure hôte est dopée par des ions terres rares, des états énergétiques $4f^n$ ou $4f^{n-1}$ se trouvent localisés entre la bande de valence et la bande de conduction (très souvent en haut de la bande interdite, proche de la bande de conduction). L'excitation des dopants terres rares conduit souvent à des propriétés de luminescence dans une vaste gamme du spectre optique (du proche IR au VUV) [32]. Une telle luminescence donnant naissance à une émission de lumière à une énergie plus basse que l'énergie excitatrice est appelée « downconversion ». Par contre, lorsque les espèces excitées se trouvent dans un état d'énergie supérieure à celle du photon excitateur, le mécanisme est appelé « upconversion ». Ces phénomènes ont été théorisés dans les années 1960 par F. Auzel [33]. Les structures hôtes les plus utilisées sont de types fluorine, LiLnF_4 , NaLnF_4 ou dérivées de la tysonite LnF_3 (Ln : Y/Gd). Diverses méthodes de synthèse sont utilisées pour obtenir des « upconversion nanoparticules » (UCNP), par exemple à partir de précurseurs trifluoroacétates : $\text{Ln}(\text{TFA})_3$ ou oléates.

Grâce à la poussée des nanomatériaux, d'importantes percées en biologie et médecine concernent l'imagerie médicale, les diagnostics médicaux, mais aussi le photovoltaïsme ou la photocatalyse [34]. C'est ainsi que les quantum dots à semi-conducteurs (SCQD) apparaissent comme une alternative prometteuse aux colorants en tant que marqueurs en biologie. Les premiers nanofluorures UCNP de type NaYF_4 dopé ont montré des résultats exceptionnels en tant que marqueurs biologiques [35]. Depuis, des milliers de publications ont paru sur le sujet [36].

Parmi les méthodes permettant l'obtention de céramiques transparentes fluorées, citons l'auto-fluoruration utilisant des précurseurs tels que le fluorohydrate $\text{BaF}_2 \cdot \text{HF}$ ou les

solutions solides $\text{Sr}_{1-x-y}\text{R}_x(\text{NH}_4)_y\text{F}_{2+x-y}$ [37]. Ces céramiques sont en général obtenues par forgeage à chaud ou par SPS (« spark plasma sintering ») [37]. Des céramiques transparentes de CaF_2 dopé Yb préparées à partir de nanopoudres constituent une des voies les plus prometteuses pour applications laser, avec des rendements d'émission laser similaires à ceux obtenus sur monocristal [31a].

Un nouveau traitement du cancer et tumeurs est apparu récemment : la **thérapie photodynamique**. Cette méthode comporte un photosensibilisateur et une source de lumière conduisant à la production d'oxygène. Des dérivés fluorés tels que le 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacène (BODIPY) agissent par contact au niveau même des tissus à traiter comme photosensibilisateurs, permettant de générer sous une radiation adaptée des espèces actives : radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$), superoxydes ($\text{O}_2^{\bullet-}$) et surtout la forme singulet du dioxygène O_2 ($^1\Delta_g$). Ces espèces réagissent très localement avec les composantes des cellules à traiter telles que lipides non saturés, résidus d'acides-amino et acides nucléiques [38].

Les **matériaux vitreux fluorés**, les **vitrocéramiques fluorées et oxyfluorées** sont utilisés en optique, poursuivant ainsi la tradition des verres fluorés découverts à Rennes en 1975 [39]. Les applications concernent l'amplification optique sur guide d'onde planaire aux longueurs d'onde télécom (notamment avec la luminescence de Er^{3+} à 1,55 μm) [40]. L'intérêt principal du procédé de vitrocéramisation réside dans l'obtention d'un matériau composite gardant les propriétés macroscopiques d'un verre dans lequel la terre rare se retrouve majoritairement au sein de la phase cristallisée, augmentant ainsi les rendements de luminescence. Les vitrocéramiques oxyfluorées sont composées de nanocristaux fluorés enchâssés dans la matrice vitreuse oxygénée. Ces systèmes combinent les avantages des cristaux de fluorures et des verres oxygénés. Notons que la matrice conserve ses qualités mécaniques, chimiques et thermiques et peut être fibrée, rendant ces vitrocéramiques oxyfluorées dopées aptes à servir comme fibres laser [31b].

Les **fluoroborates de béryllium et d'alcalins** $\text{MBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$, en particulier ceux à base de K et Rb, sont les seuls cristaux d'optique non linéaire (NLO) capables de produire une génération d'harmoniques dans le profond UV en dessous de 200 nm par génération de second harmonique. Ces cristaux ont permis d'ouvrir la voie de la **technologie laser en UV profond** [31c].

En raison de sa large bande d'énergie de 3,60 eV, l'**hydroxyfluorure de zinc ZnOHF** a été proposé en tant que photoélectrode dans des **cellules solaires de type QDSSC** (« quantum dot-sensitized solar cell »), mais également dans des cellules de décomposition de l'eau sensibilisées par colorant, cellules solaires à base de pérovskite, cellules solaires organiques, etc. [41]. Par ailleurs, il a été possible de déposer des nanoparticules de fluorures de terres rares de moins de 10 nm sur des nanotubes de carbone multicouches *via* du sodium dodécyl sulfate. Ces matériaux hybrides pourraient être employés comme émetteurs de champ avec des luminosités plus intenses que les diodes organiques émettrices de lumière classiques (**OLED**) [42].

Électronique

Nouveaux matériaux carbonés fluorés. Il est connu de longue date qu'une fois intercalées par des espèces fluorées, les microfibrilles de carbone sont susceptibles de présenter une conductivité électrique équivalente ou même supérieure

à celle du cuivre : $\sigma_{25^\circ\text{C}} = 1,6 \times 10^5 \text{ S cm}^{-1}$ [43]. Plus récemment, en ajustant le taux de fluor à la surface du graphène, il a été possible de moduler la conductivité du matériau entre semi-métal et isolant. Dans des transistors à effet de champ électrique à hétérostructure planaire, à base de graphène/fluorographène/graphène, la fréquence de commutation on/off est de 10^5 et reste stable jusqu'à 100°C . Une modulation de la largeur de la bande interdite peut également conduire à d'intéressantes propriétés optiques, comme dans les diodes Gr/F-Gr avec une fréquence de commutation $> 10^5$. Ces graphènes hautement fluorés peuvent être utilisés comme diélectriques efficaces de 5 nm de large en nano-électronique, avec une mention particulière pour les applications en électronique flexible [44].

Des **molécules organiques fluorées** interviennent dans l'**électronique moléculaire** comme cristaux liquides, films conducteurs transparents, émetteurs phosphorescents, cellules photosensibles à colorants...

- Les **cristaux nématiques fluorés** sont utilisés comme cristaux liquides pour dispositifs LCD (« liquid crystal display ») [31d] et sont les composants les plus courants dans les dispositifs à écrans plats. En 2014, 160 km² de ces phases ont été produits au niveau mondial.

- **Complexes fluorés d'iridium comme émetteur phosphorescents** (« organic light-emitting diode » : **OLED**). Les trois couleurs primaires (rouge, vert, bleu) sont obtenues dans les OLED à partir notamment de complexes à base d'iridium. Dans le cas de complexes d'Ir(III) émettant dans le bleu, c'est l'élément fluor qui a permis d'obtenir le maximum de rendement quantique (20-25 %), largement supérieur aux rendements des autres émetteurs [45].

Autres applications

La présentation des propriétés originales et des applications des fluorures inorganiques ne serait pas complète sans signaler leur importance en chimie, en catalyse et en environnement. Les morphologies des matériaux utilisés sont extrêmement variables puisqu'elles vont de monocristaux de 10 à 30 cm de long à des poudres nanostructurées et également à des matériaux vitreux :

- modifications de nombreuses propriétés de surface (conduction, hydrophobie, réactivité, greffage) de matériaux variés – métaux, poudres, céramiques, polymères, fibres – par fluoration sous gaz fluorants ou par plasmas radiofréquences fluorés [5b] ;
- nanofluorures à grande surface spécifique utilisés comme catalyseurs dans la production de substituts de CFC et HCFC [46] ;
- nouveaux solides nanoporeux et composés hybrides organo-inorganiques pour des applications potentielles en stockage ou séparation de gaz et en catalyse, comme les solides nanoporeux MIL qui peuvent stocker à température ambiante 400 volumes de CO₂ par volume de produit. Ces performances sont dues à l'existence dans le réseau de cages très spacieuses (20 000 Å³) pouvant accueillir et retenir les molécules de CO₂, participant ainsi à la lutte contre la pollution [47] ;
- supraconducteurs à haute T_C obtenus par insertion de fluor dans des oxydes (La₂CuO₄, LaFeAsO [48a]) et structures à couches BiS₂ [48b] ;
- poudres de pigments colorés et absorbeurs UV pour protection solaire ;
- composés ferro-, ferrimagnétiques ; composants de base pour matériaux quantiques électroniques et magnétiques [48c] ;
- ferroélectriques et multiferroïques [31e], etc.

Le fluor, élément ami ou hostile à l'homme et son environnement ?

Présence dans la nature et pollution atmosphérique

Atmosphère. Les taux en fluor dans l'atmosphère ont été évalués à environ 5 ng m⁻³ par l'Organisation mondiale de la santé (OMS) en 2002. Au niveau planétaire, la principale contribution est d'origine volcanique ; elle est estimée à 7 000-8 600 kt/an. Toutefois, dans certaines zones très industrialisées, la pollution atmosphérique par les fluorures peut avoir des effets désastreux sur les écosystèmes [49], comme dans le centre et l'ouest de la Pologne où le taux peut atteindre 2 mg/L. L'origine de cette pollution est anthropique : fonderies d'aluminium, usines de fertilisants, de briques, tuiles et céramiques. En dehors des CFC, PFC, fluorures d'hydrogène et autres gaz d'origine anthropique, très peu de gaz fluorés d'origine naturelle sont présents dans l'atmosphère.

Océans et eaux non salées. Dans les océans, le rapport F/Cl est très faible : 7×10^{-5} , ce qui correspond à seulement 1,3 ppm en poids de fluor [50]. Étant donné que le volume global des océans est de $1,4 \times 10^{21}$ L, la quantité de fluor présente peut donc être estimée à $1,8 \times 10^{12}$ t. Dans les eaux non salées (rivières, fleuves, lacs), la quantité de fluor varie de 0,01 ppm (limite de détection) à 2 ppm (ou mg/L) ; elle dépend fortement des types de terrains géologiques traversés par l'eau. Des taux record sont trouvés dans certains lacs africains d'origine volcanique et peuvent atteindre jusqu'à 70 mg/L dans le rift de l'Afrique orientale et même 300 et 700 mg/L respectivement en Éthiopie et Tanzanie.

Lithosphère. La grande majorité du fluor naturel présent dans notre environnement se trouve dans les minéraux de la croûte terrestre : plus de 300 types de minéraux contiennent de 5 à 57 % de fluor, depuis les silicates jusqu'à la griseite (LiF). Le fluor peut être considéré comme l'un des plus importants composants volatils du magma et des roches granitiques (360 ppm de fluor dans les basaltes, 245 ppm dans les andésites et 740 ppm dans les rhyolites), modifiant considérablement les propriétés de transport, de viscosité et d'éruption du magma et influant sur les compositions des roches qui en sont issues. Bien que la plupart des minéraux contenant du fluor soient répartis sur tout le globe, la majorité des fluorocarbonates de type bastnaésite d'où sont extraites les terres rares proviennent essentiellement de la mine de Baotou en Mongolie intérieure, Chine.

Plantes, organismes vivants et aliments. Dans les plantes et les êtres vivants, le fluor est majoritairement d'origine minérale. Parmi les rares molécules naturelles organofluorées, on peut citer les fluoroacétates, fluorocitrates, fluoroacétones et acides fluorooléiques [49]. En Afrique du Sud et en Australie du Sud, c'est dans les arbres du type acacia, *Dichapetalum* ou *Acacia georginae*, que les monofluoroacétates se concentrent le plus, pouvant causer la mort du bétail en raison de leur toxicité. De tous les légumes, les épinards contiennent le plus de fluor : jusqu'à 70 mg/kg. Dans les thiers (*Camellia sinensis*), une accumulation importante de fluorures minéraux a lieu dans les feuilles basses de l'arbuste en fonction de la nature du sol. Les nombreux cas de fluorose observés dans certaines régions du sud de la Chine sont essentiellement dus à l'utilisation massive de briques à base de feuilles de thé dans l'alimentation. Les teneurs moyennes en fluor dans des aliments, boissons et différentes parties du corps humain sont données dans le *tableau II*.

Tableau II - **Teneurs moyennes en fluor (en mg/kg et mg/L) dans des aliments, des boissons et différentes parties du corps humain** (d'après [51]).

eaux minérales (Fr)	Vichy Saint-Yorre	eau potable (UE)	sodas	thé	poisson	épinards	choux frisé	betterave	sel de table	briques de thé, Tibet	dentifrice (UE)	os	émail dentaire	tissus mous	sang
0,1-8	8	1,5	< 1	3-300	0,1-30	70 max.	40 max.	20 max.	250	400	1 500	600-6 000	300-2 600	<< 1	0,028

Fluor, eau potable et santé buccodentaire

Comme signalé en introduction, une des raisons qui a motivé la communauté des chimistes et physico-chimistes du fluor à faire le point sur les avantages et les inconvénients des composés fluorés a été la diffusion de « *Fluor, un ami qui vous veut du mal* » [1]. Le taux de fluor dans les eaux potables en France est très contrôlé et bien inférieur au taux limite de 1,5 mg/L dans la très grande majorité des communes : pour 83 % de l'eau du robinet, il est inférieur à 0,3 mg/L et un apport complémentaire est parfois conseillé pour la prévention de caries. Il faut répéter qu'il n'y a aucune raison de s'alarmer car il n'a jamais existé d'épidémie de fluorose en France et le cas cité dans le documentaire est isolé et hors contexte. L'Agence française de sécurité sanitaire des produits de santé (AFSSAPS) recommande également un apport quotidien de 0,05 mg/kg de poids chez les enfants de 0 à 12 ans. L'effet cariostatique du fluor a été démontré avant l'apparition des dents chez le jeune enfant, ainsi que sur les caries une fois la dentition formée.

Au niveau mondial, l'OMS a fixé dès 1958 dans les « *International Standards for Drinking Water* » une valeur moyenne tolérée en fluor dans l'eau potable : 0,8 mg/L pour les pays chauds et 1,5 mg/L pour les pays tempérés. Au-delà de 1,5 mg, il peut y avoir en effet concurrence entre bénéfice cariostatique et risque de fluorose dentaire. Il faut noter que de telles recommandations ne tiennent pas compte de facteurs externes multiples, comme un régime alimentaire pauvre en calcium qui favorise la rétention du fluor dans le corps, une forte consommation de thé, un environnement industriel ou simplement agricole (industries polluantes, utilisation de charbon pour le chauffage, engrais phosphatés), une mauvaise connaissance de l'évolution des taux en fluor des eaux souterraines et des eaux de rivières. Un document publié par l'OMS fait le point sur l'ensemble des problèmes liés à un excédent de fluorures dans l'eau potable [52]. La controverse engagée par les détracteurs de la fluoruration de l'eau potable est toujours aussi violente, notamment aux États-Unis, où seule 0,2 % de la population consomme de l'eau à plus de 2,0 mg/L en fluor. Sur Internet, des dizaines de sites « anti-fluor » mettent souvent en avant le spectre de la conspiration, utilisant des arguments fallacieux. De nos jours, l'aspect bénéfique du fluor sur la santé buccodentaire est largement reconnu, à la fois chez l'enfant et chez l'adulte, et toutes les études de l'OMS montrent clairement que la fluoration raisonnée de l'eau potable et l'utilisation de pâtes dentaires fluorées réduisent de manière significative les risques de caries [53].

Ce problème est effectivement d'une importance capitale car si dans la plupart des pays industrialisés, la fluorose n'est pas un risque majeur et que ce sont plutôt les caries dentaires qui posent un problème de santé, par contre, ces risques sont présents dans plus de vingt pays d'après les rapports de l'UNICEF (*figure 2*), par exemple en Afrique orientale, Maroc, Inde et Chine. Ces graves problèmes sont en général liés aux taux très élevés d'ions fluorures dans

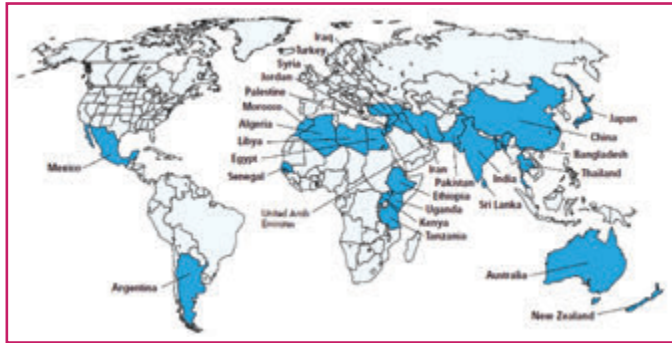


Figure 2 - Régions du monde dans lesquelles sévit la fluorose endémique [54].

les eaux souterraines, mais peuvent résulter de pratiques alimentaires particulières, comme la consommation de briques de thé polluées en Chine. De nos jours, quatre méthodes de défluoration des eaux polluées sont utilisées : co-précipitation (sulfates ou chlorures d'aluminium mélangés à l'eau qui conduisent à des composés fluorés insolubles) ; utilisation de sels de calcium (chaux ou chlorure de calcium qui forme avec les ions fluorures CaF_2 hautement insoluble) ; adsorption sur toutes sortes de substrats (argile, alumine activée, os calcinés) ; résines échangeuses d'ions à base de composés sulfonates dérivés par exemple de la noix de coco. Les procédés membranaires tels que l'osmose inverse sont les plus efficaces, même si leur coût est élevé [55].

Quel avenir pour le fluor et les produits fluorés ?

Nous avons vu que le fluor, avec sa longue histoire, est aujourd'hui présent dans les domaines les plus variés : en chimie bien sûr, mais aussi en biologie, médecine, agrochimie, nouvelles technologies, transformation de l'énergie... Grâce à ses propriétés spécifiques – réactivité, pouvoir oxydant et électronégativité très élevés –, il a donné naissance à une chimie et à des applications tout à fait remarquables. De nos jours, on compte plus de 600 000 composés contenant au moins un atome de fluor, et la chimie du fluor et des produits fluorés a permis des avancées dans des domaines extrêmement variés.

En **chimie**, l'apport des produits fluorés est considérable pour :

- les nouvelles molécules à propriétés hautement sélectives (composés fluorosulfurés utilisés comme stéroïdes, dérivés de l'acide triflique, sucres, vitamines) ;
- les polymères fluorés comme le Téflon® dont la remarquable résistance à la corrosion a révolutionné certaines utilisations : conditionnement de produits très réactifs, récipients culinaires « n'attachant pas », matériaux pour chirurgie cardiovasculaire, membranes échangeuses d'ions, tissus qui « respirent » après traitement par Gore-Tex® ;
- les milieux superacides qui servent à la production de carburants à haut indice d'octane ;

- les tensioactifs employés pour la protection des surfaces (tissus, moquettes, cuir) et la lutte contre l'incendie ;
- les matériaux fluorés à propriétés spécifiques (catalyseurs, pigments colorés, capteurs chimiques, matériaux pour la photonique et l'électronique) ;
- les nanocomposites à base de silanes fluorés et de silice ;
- les traitements de surface à des fins de protection de notre patrimoine, couches anti-graffiti et antireflets, absorbeurs UV, protection automobile.

En **biologie et médecine**, il existe des molécules fluorées à propriétés anticancéreuses, anti-inflammatoires, antibiotiques, neuroleptiques ou antihypertenseurs. Dans la détection précoce des cancers, la tomographie à émission de positrons (TEP), qui utilise le radioisotope du fluor ^{18}F , permet l'obtention d'images de très haute qualité du fonctionnement de nos organes, tissus ou cellules.

En **agronomie**, la moitié des molécules à propriétés herbicides, fongicides ou insecticides contiennent un ou plusieurs atomes de fluor.

En **photonique et microélectronique**, le fluor et les gaz fluorés occupent une place stratégique dans la chaîne de production des composants en silicium, car ils permettent d'éliminer toute trace d'impuretés à la surface du semi-conducteur qui seraient rédhibitoires pour le bon fonctionnement de nos ordinateurs. Les céramiques, verres et vitrocéramiques fluorés entrent dans la composition de fibres lasers, d'amplificateurs optiques ou de guides d'ondes pour microlasers en télécommunications.

Dans le **stockage** et la **conversion de l'énergie**, le fluor peut être considéré comme l'élément irremplaçable du cycle nucléaire. Les produits fluorés interviennent comme composants de batteries, électrolytes solides à base de conducteurs ioniques ainsi qu'en tant que membranes perfluorées de type Nafion®, au cœur des piles à combustible à membrane électrolyte polymère.

Ainsi, en ce début de XXI^e siècle, les avantages des composés fluorés sont évidents dans de très nombreux domaines de la science et de la technologie, et le futur de cet élément est très encourageant en raison des apports prometteurs des molécules et matériaux fluorés. Il n'en reste pas moins que les inconvénients causés à notre environnement par certains produits ne doivent pas être sous-estimés. Les composés dérivés de l'acide perfluorooctanoïque (PFOA) qui sont utilisés lors de l'élaboration de fluoropolymères figurent ainsi parmi les perturbateurs endocriniens au titre de polluants organiques persistants, comme des pesticides (DDT), des agents ignifugeants (polychlorobiphényles ou polychloroterphényles), le bisphénol A et les phtalates. En outre, des solutions doivent être proposées pour limiter encore plus l'émission de gaz ou de polluants fluorés. Pour cela, nous devons faire confiance aux scientifiques pour trouver les solutions les mieux adaptées.

Notes et références*

* Les références complètes – avec titre des articles et chapitres d'ouvrages cités – sont téléchargeables en annexes sur www.lactualitechimique.org, à partir de la page liée à cet article.

- (1) Par exemple $\text{GWP}_{100} = 1\,000$ signifie que sur 100 ans, l'émission de 1 kg du produit en question est identique à celui de 1 000 kg de CO_2 .
- (1) « Fluor, un ami qui vous veut du mal », documentaire de Audrey Gloaguen/Dream Way Productions, diffusé le 26 avril 2016 sur France 5 (<https://www.youtube.com/watch?v=jMFD6CScEP0>).
- (2) GIS-CNRS « Réseau Français du Fluor », www.reseau-fluor.fr (directeur : F. Leroux) ; voir aussi : Groult H. et coll., *L'Act. Chim.*, **2013**, 377, p. 11.
- (3) N° spécial « Fluor et produits fluorés à l'aube du XXI^e siècle », A. Tressaud (coord.), *L'Act. Chim.*, **2006**, 301-302.
- (4) Tressaud A., *Le fluor : histoire, applications et paradoxes*, CNRS Éditions, **2011**.

- (5) *Advanced Inorganic Fluorides*, T. Nakajima, B. Žemva, A. Tressaud (eds), Elsevier, **2000** : a) Meshri D.T., Chap. 20, p. 661-682 ; b) Cardinaud C., Tressaud A., Chap. 14, p. 437-492.
- (6) Watanabe N., *Proc. 1st Intl. Symp. Molten Salt Chem. Techn.*, Kyoto, **1983**, p. 21.
- (7) Voir le rapport du BRGM : www.mineralinfo.fr/ecomine/fluorine-substance-criticite-elevee-lunion-europeenne.
- (8) Molina M.J., Rowland F.S., *Nature*, **1974**, 249, p. 810.
- (9) McCulloch A., *J. Fluor. Chem.*, **1999**, 100, p. 163.
- (10) <https://www.youtube.com/watch?v=IBu3vltczRw>
- (11) https://ec.europa.eu/clima/policies/ft-gas/legislation_en
- (12) Jho C., *5th Reebok Foam Seminar*, **2013**, Bolton (G.-B.).
- (13) Voir par exemple les documents proposés par Halocarbène Corp. (www.halocarbon.com/literature).
- (14) Auger T. et al., Rapport PACEN/CNRS, **2008**, http://moltensalt.org/references/static/downloads/pdf/080607_CNRS_ThoriumMSR.pdf
- (15) Watanabe N., Nakajima T., Touhara H., *Graphite Fluorides*, Elsevier, **1988**.
- (16) Touhara H. et al., *Solid State Ionics*, **1984**, 14, p. 163.
- (17) Ahmad Y. et al., *Carbon*, **2015**, 94, p. 1061.
- (18) Groult H. et al., *Proceedings 2nd IISFC*, Hyderabad, November 3-7, **2014**.
- (19) Recham N. et al., *Nat. Mater.*, **2010**, 9, p. 68.
- (20) Améduri B., *Chem. Rev.*, **2009**, 109, p. 6632.
- (21) Hagiwara R., Ito Y., *J. Fluorine Chem.*, **2000**, 105, p. 221.
- (22) Badway F. et al., *J. Electrochem. Soc.*, **2003**, 150, p. A1209.
- (23) Duttine M. et al., *Chem. Mater.*, **2014**, 26, p. 4190.
- (24) Dambournet D. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, p. 13240.
- (25) Chable J., Thèse, Univ. Bordeaux/Univ. du Maine, **2015**.
- (26) Fedorov P.P. et al., *J. Fluor. Chem.*, **2011**, 132, p. 1012.
- (27) Réau J.M., Hagenmüller P., *Rev. Inorg. Chem.*, **1999**, 19, p. 45.
- (28) Chable J. et al., *Dalton Trans.*, **2015**, 44, p. 19625.
- (29) Grenier A. et al., *J. Fluorine Chem.*, **2016**, 191, p. 23.
- (30) Frant M.S., Ross J.W. Jr., *Science*, **1966**, 154, p. 1553.
- (31) *Photonic and Electronic Properties of Fluoride Materials*, A. Tressaud, K. Poeppelmeier (eds), Elsevier, **2016** : a) Gredin P., Mortier M., Chap. 4, p. 65-87 ; b) Heo J., Liu C., Chap. 7, p. 139-157 ; c) Pan S., Wang Y., Poeppelmeier K.R., Chap. 15, p. 311-354 ; d) Kirsch P., Chap. 8, p. 159-176 ; e) Calestani G., Mezzadri F., Chap. 14, p. 285-307.
- (32) Fouassier C. et al., *Mater. Res. Bull.*, **1976**, 11, p. 933.
- (33) Auzel F., *C. R. Acad. Sci. Paris*, **1966**, 262, p. 1016.
- (34) Ang L.Y. et al., *Nanomedicine*, **2011**, 6, p. 1273.
- (35) Heer S. et al., *Adv. Mater.*, **2004**, 16, p. 2102.
- (36) Han S. et al., *Nature Commun.*, **2016**, 7, p. 13059.
- (37) Fedorov P.P. et al., *J. Crystal Growth*, **2014**, 401, p. 63.
- (38) Nadeau J. et al., *SPIE Newsroom*, **2016**, 10.1117/1.201604.006430.
- (39) Poulain M. et al., *Mat. Res. Bull.*, **1975**, 10, p. 243.
- (40) Péron O. et al., *J. Non-Cryst. Solids*, **2008**, 354, p. 3586.
- (41) Chen H.N. et al., *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22, p. 23344.
- (42) Wei X. W. et al., *Mater. Res. Bull.*, **2006**, 41, p. 92.
- (43) Tressaud A. et al., *Synth. Metals*, **1991**, 40, p. 17.
- (44) Ho K.I., Lai C.S., Su C.Y., in *New Fluorinated Carbons: Fundamentals and Applications*, O. Boltalina, T. Nakajima (eds), Elsevier, Chap. 16, **2016**.
- (45) Takahira Y. et al., *J. Fluorine Chem.*, **2016**, 181, p. 56.
- (46) Rüdiger S. et al., *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, **2007**, 41, p. 299.
- (47) Férey G., *Dalton Trans.*, **2009**, 23, p. 4400.
- (48) a) Takahashi H. et al., *Nature Letter*, **2008**, 453, p. 376 ; b) Mizuguchi Y., *J. Phys. Chem. Solids*, **2015**, 84, p. 34 ; c) Pedersen K.S. et al., *Nature Commun.*, **2016**, 7, p. 12195.
- (49) Davison A.W., Weinstein L.H., in *Some problems relating to fluorides in the environment*, A. Tressaud (ed.), Elsevier, **2006**, Vol. 1, Chap. 8, p. 251-298.
- (50) Barnard W.R., Nordstrom D.K., *Atmosph. Environ.*, **1982**, 16, p. 105 [NB : taux moyens de fluor dans les sols, l'eau et l'air, et résultats des précipitations mesurés dans des sites éloignés de gisements riches en fluor ou de toute pollution fluorée].
- (51) Ponikvar M., in *Fluorine and Health*, A. Tressaud, G. Haufe (eds), Elsevier, **2008**, p. 487-552.
- (52) www.who.int/water_sanitation_health/publications/fluoride_drinking_water_full.pdf
- (53) *Recommendations for using fluoride to prevent and control dental caries in the United States*, **2001** (<https://www.cdc.gov/mmwr/preview/mmwrhtml/r5014a1.htm>) ; Petersen P.E., Lennon M.A., *Community Dent. Oral Epidemiol.*, **2004**, 32, p. 319.
- (54) Document www.who.int/water_sanitation_health/publications/fluoride_drinking_water_full.pdf, World Health Organization (WHO), **2006**.
- (55) Ponté M. et al., *Cahiers Santé*, **1996**, 6, p. 27.



Alain Tressaud

est directeur de recherche émérite au CNRS à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB)*. Il est l'un des fondateurs du Réseau Français du Fluor CNRS et est président de l'European Academy of Sciences, Bruxelles.

* Courriel : alain.tressaud@icmcb.cnrs.fr

Les (co)polymères fluorés

Propriétés exceptionnelles pour des matériaux de haute valeur ajoutée

Bruno Améduri

Résumé	Cet article aborde la synthèse, les propriétés et applications des polymères fluorés. La plupart de ces polymères de spécialité sont synthétisés par (co)polymérisation radicalaire d'oléfines fluorées. Les aspects de ces macromolécules peuvent varier de thermoplastiques à élastomères et élastomères thermoplastiques. Ces matériaux de niche indispensables dans la vie quotidienne possèdent des propriétés remarquables (inertie chimique et au rayonnement UV, thermostabilité, hydrophobie, oléophobie...) et trouvent de nombreuses applications dans des domaines high-tech. Leur production est en croissante augmentation. Plus d'informations sont données sur les applications liées à l'énergie : membranes de piles à combustible, batteries lithium-ion, systèmes électroactifs et cellules photovoltaïques.
Mots-clés	Amorçage radicalaire, copolymérisation, hydrophobie, polymères fluorés, PTFE, PVDF, thermostabilité.
Abstract	Fluorinated (co)polymers: exceptional properties for high value added materials A browse on the synthesis, properties, and applications of fluoropolymers is presented. Most of these specialty polymers are synthesized by radical (co)polymerization of fluorinated olefins. They can range from thermoplastics to elastomers and thermoplastic elastomers. These niche materials, crucial for everyday life, possess remarkable properties (chemical inertness, resistance to ageing, thermostability, hydrophobicity, oleophobicity...) and have found many applications in high-tech fields. Their production is constantly growing. A focus concerns energy-related applications such as fuel cell membranes, lithium-ion batteries, electroactive devices, and photovoltaic cells.
Keywords	Radical initiation, copolymerization, hydrophobicity, fluorinated polymers, PTFE, PVDF, thermostability.

Les polymères fluorés [1-3] sont des macromolécules de niche (représentant 5 % des polymères) de diverses morphologies – variant des élastomères aux thermoplastiques, élastomères thermoplastiques et pouvant être ou totalement amorphes ou semi-cristallins. La forte électronégativité de l'atome de fluor et son faible rayon de van der Waals (1,32 Å) confèrent une solide liaison C-F (qui présente une énergie de dissociation de 485 kJ/mol) et une faible polarisabilité. Ainsi, les polymères fluorés contenant une forte proportion d'atomes de fluor possèdent une combinaison unique de propriétés telles que de très fortes résistances thermique, au vieillissement et aux intempéries, une inertie chimique élevée (aux solvants, hydrocarbures, acides, bases), de faibles énergies de surface (effet « repellant » aux huiles et à l'eau), de faibles constantes diélectriques, indices de réfraction, facteurs de dissipation, d'inflammabilité, et d'absorption d'humidité. En outre, la présence de cette forte liaison C-F a un impact crucial sur la forte résistance à l'oxydation et la stabilité hydrolytique.

Ces polymères trouvent de nombreuses applications dans les industries chimiques (membranes de haute performance [4]), de construction (peintures et revêtements résistant aux UV et aux graffitis), automobiles et pétrochimiques, l'espace et l'aéronautique (élastomères utilisés comme joints d'étanchéité, « O-rings » ou diaphragmes [5] pour des températures extrêmes proches des réservoirs d'hydrogène

liquide ou d'hydrazine dans les « boosters » de navettes spatiales), l'optique (gainages et cœurs de fibres optiques [6]), le traitement du textile, de la pierre (en particulier revêtements de monuments anciens), la microélectronique, les dispositifs médicaux (implants, veines artificielles) et l'isolation des câbles. Malgré leur prix élevé, ces polymères de spécialité ont de nombreux développements dans les technologies modernes.

Synthèse des (co)polymères fluorés

Contrairement à la chimie organique, la chimie des polymères fluorés est relativement récente : 1934 pour le poly(chlorotrifluoroéthylène), puis en 1938, Plunkett (de DuPont de Nemours) découvre le poly(tétrafluoroéthylène) (PTFE), commercialisé sous le nom de Téflon® par cette même société. Par la suite, les divers homopolymères ont été obtenus, puis une autre génération concernant les copolymères à base de motifs constitutifs (per)fluorés a été préparée (figure 1). Plus récemment, des polymères fonctionnels apportant de nouvelles propriétés ont trouvé leur place dans un marché en pleine expansion [2-3, 7]. La consommation mondiale de polymères fluorés devrait passer de 223 000 à plus de 402 000 t entre 2012 et 2022, et les bénéfices devraient augmenter de 6,18 à 8,82 Mds de dollars entre 2013 et fin 2019 [8].

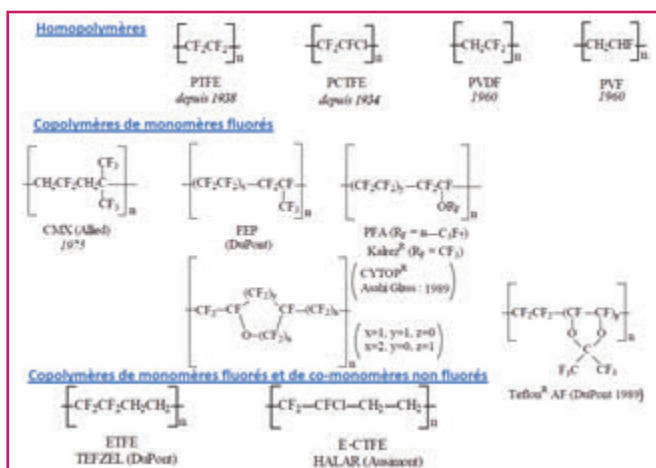


Figure 1 - Structures chimiques des polymères thermoplastiques fluorés [1-3, 13].

Cependant, certains plastiques fluorés présentent quelques inconvénients : les homopolymères fluorés ont des taux de cristallinité très élevés induisant une très faible solubilité dans les solvants organiques et ne sont pas facilement réticulables. C'est pourquoi la génération de copolymères fluorés [2-3, 5, 7, 9] (composés d'un mélange de comonomères introduisant des groupements latéraux encombrants ou favorisant un désordre dans la macromolécule, réduisant ou éliminant la cristallinité élevée des homopolymères) n'a cessé d'augmenter pour pallier ces inconvénients.

La synthèse de monomères fluorés et les procédés de polymérisation largement décrits dans la littérature (voir par ex. [1-3, 5, 7, 9-10]) ne seront pas évoqués ici.

Homopolymérisation radicalaire d'oléfines fluorées

Exceptés l'hexafluoropropène (HFP) et les perfluoro(alkyl vinyl éthers) qui ne s'homopolymérisent pas de façon radicalaire, les polymères issus de la plupart des oléfines fluorées telles que le tétrafluoroéthylène (TFE), le fluorure de vinylidène (VDF), le fluorure de vinyle (VF) et le chlorotrifluoroéthylène (CTFE) conduisent essentiellement à des polymères semi-cristallins [2-3, 7, 9].

Les poly(oléfine fluorée)s sont habituellement préparées par polymérisation radicalaire amorcée par des radicaux en solution, ou en procédé aqueux (émulsion ou suspension, les pressions pouvant varier de 10 à 300 atm) et à des températures d'environ 40-130 °C [7, 10], considéré comme une réaction hétérogène qui nécessite un tensioactif fluoré. Ces (co)polymérisations conduisent à des (co)polymères présentant des masses molaires plus élevées que celles obtenues en solution.

Contrairement au PTFE, insoluble dans tous les solvants organiques, et au PCTFE, qui n'est soluble que dans le 2,5-dichloro-1,3-bis(trifluorométhyl)benzène à 160 °C [9], le polyfluorure de vinylidène (PVDF) est soluble dans divers solvants tels que DMF, NMP, DMSO et le diméthylacétamide, et d'autant plus soluble que des comonomères (HFP, CTFE, hexafluoroisobutylène, PMVE : perfluorométhyl vinyl) lui sont associés [3, 7, 10-11].

Concernant le PTFE, quelques tentatives de solubilisation dans le CO₂ supercritique ont été effectuées avec succès. Plus récemment, certaines oléfines fluorées (TFE, VDF) ou même des acrylates à chaîne latérale fluorée ont été polymérisés en milieu CO₂ supercritique (pour des pressions

nettement supérieures à celles atteintes par les procédés en émulsion ou en suspension) [12]. Cette technique présente l'avantage d'isoler le polymère par simple dépressurisation, le(s) monomère(s) résiduel(s) et le CO₂ pouvant être recyclés vers le réacteur.

Le PTFE est le polymère fluoré le plus produit, suivi de PVDF, FEP et PCTFE. Afin de réduire sa cristallinité élevée, le TFE est copolymérisé avec d'autres comonomères (voir *tableau A* en *annexe**) [13].

Les copolymères du VDF (à base de HFP-Kynar® ou de Solef® [7, 11], respectivement commercialisés par Arkema et Solvay) sont des thermoplastiques, contrairement aux élastomères Viton®, Daiei®, Tecnoflon® produits par Chemours (ex-DuPont), Daikin et Solexis qui contiennent de plus fortes proportions de HFP.

Le VDF étant dissymétrique, il conduit à divers enchainements VDF-VDF tête-queue (ou enchainements normaux) -CH₂CF₂-CH₂CF₂-, tête-tête -CH₂CF₂-CF₂CH₂-, ou queue-queue (ou enchainements inverses) -CF₂CH₂-CH₂CF₂- [7, 10-11]. Les enchainements sont bien mis en évidence par RMN du ¹⁹F et du ¹H. Ces défauts d'enchainement tête-tête ou queue-queue – qui entraînent une amélioration des propriétés thermiques (fusion et décomposition) – sont influencés par les conditions du procédé de polymérisation et la température.

La terminaison de macroradicaux fluorés se produit essentiellement par recombinaison [3, 7].

Les polymères fluorés ont aussi été caractérisés par RMN à l'état solide [2, 7, 14], permettant de mettre en évidence le taux de cristallinité, les défauts d'enchainement et les groupements terminaux pour de faibles masses molaires. Ainsi, la cristallinité affecte la ductilité, les propriétés mécaniques, la résistance à l'impact, et ces caractéristiques dépendent aussi des défauts de structures précités (voir *tableaux A* et *B* en *annexe**).

Grâce à ses très bonnes propriétés physiques et mécaniques (voir *tableau B**), le PVDF est utilisé dans de nombreuses applications high-tech (capteurs piézoélectriques [14], revêtements et liants pour batteries Li-ion [11], fils de suture pour applications biomédicales...), mais il a trois inconvénients notables : température de fusion élevée (165 à 174 °C) générant des coûts énergétiques importants lors de la mise en œuvre (extrusion essentiellement) du PVDF ; faible solubilité dans des solvants organiques classiques (exceptés DMF, DMSO, NMP et le diméthyl acétamide) ; et difficulté de le réticuler [11, 15].

Polymérisation par ouverture de cycle de monomères fluorés cycliques

Contrairement aux oléfines fluorées qui se polymérisent en présence de radicaux, trois types de monomères peuvent être préparés par amorçage ionique [3, 16] :

- L'oxyde d'hexafluoropropène (HFPO) conduit à des perfluoropolyéthers (PFPE) par ouverture de cycle, entrant dans la composition de nombreuses applications (en électronique, lubrifiants, fluides caloporteurs...). Leur polymérisation nécessite un amorçage anionique à partir de fluorure de césium (procédé industriel) ou en présence de fluorure de potassium.
- Les oxétanes fluorés, dont la polymérisation cationique par ouverture de cycle produit des polyéthers fluorés développés par la société Daikin sous le nom de Demnum Fluid®.
- Les éthers vinyliques de structure H₂C=CHO-C₂H₄RF sont les seuls monomères fluorés oléfiniques pouvant être polymérisés par voie cationique.

(Co)polymérisation radicalaire contrôlée de monomères fluorés

À la fin des années 1970, au Japon, la société Daikin a découvert la polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) [1, 7], plus récemment appelée « reversible deactivation radical polymerisation » (RDRP). En fait, la RDRP de monomères fluorés par transfert d'iode ainsi inventée (et bien avant l'engouement pour la PRC observé au milieu des années 1990) a contribué aux premières réalisations industrielles. Asandei [17] a obtenu un meilleur contrôle de la RDRP du VDF en présence de complexe de manganèse ($\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$) par amorçage photochimique. Depuis le développement de nouvelles techniques de RDRP, très peu de succès ont été obtenus sur des monomères fluorés, exceptés la polymérisation RAFT/MADIX [18] (contrôlée par les xanthates, mise au point préalablement par Rhodia sur l'acétate de vinyle) et l'utilisation de borinates réalisée par Chung [2]. De nos jours, des produits industriels (élastomères et élastomères thermoplastiques [1, 3]) sont fabriqués par Daikin au Japon bien sûr, mais aussi par Chemours aux États-Unis et Solvay Specialty Polymers en Europe.

Propriétés des polymères fluorés

Les homopolymères fluorés

Le PTFE

Ce polymère fluoré [1-3] est le plus fabriqué au monde et représente plus de 50 % de la production de polymères fluorés (avec la République populaire de Chine en tête des pays producteurs), suivi de PVDF, FEP (copolymère poly(TFE-co-HFP)) et PCTFE [8]. Il est produit essentiellement par Solvay Specialty Polymers, ICI, Dyneon, Daikin, et Chemours sous les noms Algoflon®, Fluon®, Hostaflon®, Polyflon® et Téflon®. De 2015 à 2020, sa consommation mondiale devrait progresser d'environ 4,2 % par an et celle de l'ensemble des autres polymères fluorés d'environ 5,2 %/an.

Le PTFE est un polymère semi-cristallin dont le taux de cristallinité dépend du procédé de mise en œuvre. Il présente des propriétés remarquables (voir *tableaux A et C en annexe**) de thermostabilité (même jusqu'à 400 °C), d'insolubilité dans quasi tous les solvants, acides, bases ou carburants, mais aussi un indice d'oxygène très élevé (nettement supérieur à tous les autres polymères) lui conférant ainsi une bonne stabilité au feu, de bonnes propriétés de surface – même si les poly(acrylates fluorés) présentent des tensions superficielles critiques plus basses [6]. Par ailleurs, le PTFE reste flexible aux basses températures et présente de faibles coefficients de friction, de constante diélectrique, et facteurs de dissipation, une résistance volumique élevée et est résistant aux UV et au vieillissement.

Le PVDF

Ce thermoplastique aux propriétés très intéressantes [2, 7, 11], tant sur le plan physique (*tableaux A et B**) qu'électrique en fonction de ses morphologies cristallines et défauts d'enchaînement, est bien connu pour sa forte piézoélectricité (largement discutée [14]), mais aussi pour ses comportements pyroélectrique et ferroélectrique, essentiellement dus à sa forme β liée à la forte polarisation de la liaison C-F et à l'orientation spontanée des dipôles dans les phases cristallines. Le PVDF est cristallin à environ 50-65 % et présente cinq polymorphismes cristallins. L'arrangement spatial créé

par l'alternance des groupements CH_2 et CF_2 le long de la chaîne polymère et le moment dipolaire élevé lui confèrent une polarité unique et la constante diélectrique la plus élevée de tous les polymères (8,0).

Le PVDF est stable chimiquement dans nombreux solvants, huiles, essences ou carburants et acides forts et minéraux et est faiblement perméable aux gaz et aux liquides. Résistant aux UV, au vieillissement et aux radiations ionisantes, il est cependant sensible aux bases qui génèrent spontanément de l'acide fluorhydrique.

Sa température de transition vitreuse est d'environ - 40 °C alors que sa température de fusion varie de 158 à 175 °C en fonction des défauts d'enchaînement et de sa masse molaire. Son taux de cristallinité élevé contribue à sa forte rigidité et à sa résistance au fluage (voir *tableaux B**).

La production mondiale de PVDF était de 46 000 t en 2016 et devrait avoisiner 69 000 t en 2020, notamment grâce à son utilisation importante en revêtements [11] – par exemple sur l'Arche de la Défense ou les armatures métalliques de la Pyramide du Louvre –, comme liants pour les batteries Li-ion et couches arrière des panneaux photovoltaïques.

Le PCTFE

Les principaux PCTFE commerciaux sont produits par Honeywell (ex-Allied Signal, Aclon® ou Aclar®) et Daikin (Neoflon®) [9]. Halocarbon commercialise des oligo(CTFE).

Grâce à ses propriétés thermiques et d'inertie chimique face à de nombreux solvants, huiles et agents oxydants, le PCTFE est largement utilisé dans des applications militaires. Ce thermoplastique, aussi impliqué dans le projet Manhattan et résistant aux radiations, présente également d'excellentes propriétés thermiques et barrières aux gaz (en particulier à l'oxygène) [9]. Il est d'ailleurs considéré comme le meilleur polymère barrière aux gaz et à l'humidité (films protecteurs sur tablettes de médicaments). C'est un très bon isolant électrique impliqué dans les procédés de diffusion de l' UF_6 gazeux pour la séparation des isotopes de l'uranium. Sa gamme de température appropriée varie de - 240 à 200 °C.

Encore ductile à des températures cryogéniques et compatible avec l'oxygène liquide, il possède des températures de transition vitreuse et de fusion respectives de 50 °C et 211-216 °C (*tableau A**).

Les copolymères fluorés

La plupart des alcènes fluorés copolymérisent avec d'autres monomères fluorés, mais cette stratégie est utilisée afin d'introduire des fonctions réactives pour l'application recherchée : i) fonctions ioniques pour membranes de piles à combustible [19] ; ii) de l'époxyde, brome, nitrile, cyanate, azido, ou isocyanate pour la réticulation [15, 20] ; iii) des fonctions polaires pour apporter de l'hydrophilie ; ou iv) des comonomères introduisant des groupements latéraux (HFP, PMVE, ou PPVE) dans le but de faire chuter la température de fusion (voir *tableau A**). Il existe de nombreuses familles, résumées ci-après.

Copolymères de monomères éthyléniques fluorés

Les homopolymères fluorés sont synthétisés par polymérisation radicalaire d'oléfines fluorées et présentent une structure cristalline, de même que les thermoplastiques [2-3]. Mais l'obtention d'élastomères passe par l'utilisation de mélanges de monomères pour introduire le désordre dans les chaînes, en insérant par exemple des groupements latéraux encombrants, CF_3 ou OR_f . Ainsi, un copolymère

poly(VDF-co-HFP) contenant plus de 18 mol. % de HFP est amorphe [7]. Le *tableau D en annexe** donne la liste, les noms commerciaux et les fournisseurs des principaux élastomères fluorés [21-22].

Les deux monomères de base sont le fluorure de vinylène (VDF) et le tétrafluoroéthylène (TFE) auxquels sont associés d'autres monomères. Exceptés le produit Aflas® et le copolymère à base de VDF et d'hexafluoroisobutylène (CMX® commercialisé par la société Allied, rachetée par Honeywell) qui présentent une structure alternée, tous les copolymères sont statistiques. Cet exceptionnel développement est lié au vaste domaine d'utilisation de ces élastomères ; leur stabilité thermique variant d'environ - 30 à + 300 °C [3, 21]. À côté de cette stabilité thermique, les principales propriétés recherchées sont la résistance chimique et les bonnes propriétés mécaniques (en traction et en compression) (voir *tableau B**).

Ainsi, à 150 °C, les propriétés d'élongation sont conservées tandis que tout autre élastomère perd rapidement ses performances. La résistance à la contrainte est améliorée (50 % de la valeur initiale pendant un an à 201 °C) [2-3], ce qui est nécessaire pour les applications telle l'étanchéité en milieux agressifs. Là aussi, ces composés fluorés sont très compétitifs par rapport aux élastomères conventionnels non fluorés pour leurs résistances thermiques et leur gonflement en milieu apolaire (*figure 2*). L'introduction d'atomes de fluor conduit à des produits très résistants aux solvants non polaires et polaires. Si, vis-à-vis des acides, le comportement est tout à fait acceptable, seuls les copolymères poly(TFE-co-F₂C=CFOR_F) sont très stables en milieu basique (contrairement aux élastomères à base de VDF). Enfin, les élastomères fluorocarbonés présentent une résistance extrême aux tests de compression [21-22] – par exemple, le « compression set » (dans l'industrie de joints toriques, en particulier pour l'automobile). L'ouvrage de Moore [5] donne de nombreux détails sur la formulation et la mise en œuvre de ces composés et leurs applications.

Afin d'augmenter les propriétés mécaniques, thermiques et chimiques (réduire le gonflement en particulier, *figure 2*), ces élastomères sont réticulés [15, 20-22].

Le point crucial à améliorer dans ces copolymères est leur comportement à basse température comme le montre le *tableau E en annexe**. L'avènement des éthers trifluorovinylés a permis, du fait de la mobilité de la liaison C-O-C, d'améliorer la valeur de la température de transition vitreuse T_g [3], mais celle-ci n'est pas assez basse par comparaison avec celles des silicones fluorés (- 68 °C) ou hydrogénés (- 120 °C pour le PDMS).

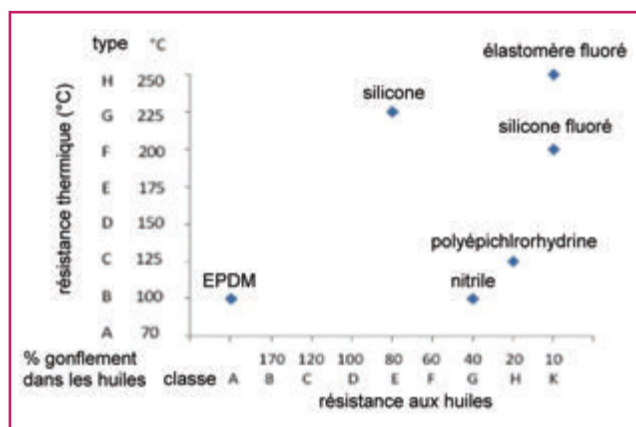


Figure 2 - Résistances thermique et chimique (aux huiles) des différents élastomères (normalisation SAE J 200).

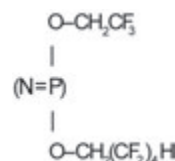
Ainsi, dans le cas de terpolymères à base de TFE et de CF₂=CF-O-CF₃ (type Kalrez® de Dupont Performance Elastomers) et des monomères ci-dessus, la diminution de T_g est fortement liée au pourcentage d'éther vinylique dont les rotules éthers introduisent de la flexibilité.

Copolymères de monomères fluorés et non fluorés

La seconde grande catégorie d'élastomères – ayant fait l'objet de nombreux travaux – est réalisée par copolymérisation d'un monomère fluoré avec un ou plusieurs monomères non fluorés [3, 9, 21-22]. Un bel exemple est l'Aflas® manufacturé par Asahi Glass. Il s'agit du copolymère poly(TFE-*alt*-propène) dont la structure est alternée (les rapports de réactivité sont $r_{C_3H_6} = 0,10$ et $r_{C_2F_4} = 0,01$ à 60 °C) et dont T_g est de - 2 °C. Ce copolymère est réticulable par de nombreuses méthodes et ses propriétés mécaniques sont excellentes. Cependant, sa tenue thermique est légèrement inférieure à celles des copolymères à base de monomères fluorés.

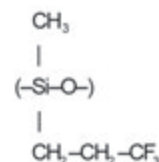
Copolymères contenant des hétéroatomes dans la chaîne

Nous ne présentons ici que les phosphazènes et silicofluorés. Comme pour les phosphazènes classiques, les homologues fluorés sont obtenus par modification chimique du poly(dichlorophosphazène). De nombreux travaux ont été réalisés par Allcock [23] (Univ. Pennsylvanie, E.-U.), spécialiste mondial. D'un point de vue industriel, la société Firestone commercialise les NPF® composés de motifs constitutifs suivants :



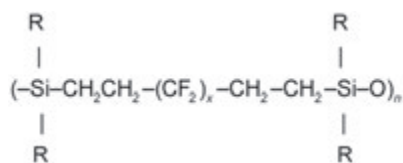
Sa T_g est de - 70 °C et ses propriétés sont satisfaisantes jusqu'à 175 °C, alors que sa masse molaire est élevée ($M_n > 10^6$ g/mol). De plus, son excellente résistance chimique associée à la présence d'atomes de phosphore confère à ces polyphosphazènes des propriétés d'ignifugation. Récemment, Allcock a réussi à préparer de nouveaux électrolytes gels pour batteries Li-ion en modifiant ces poly(dichlorophosphazènes) par des oligo(éthylène glycol)s permettant la mobilité des ions Li⁺, favorisée aussi par la flexibilité du squelette poly(phosphazène) [23].

Le polysiloxane fluoré le plus courant, commercialisé notamment par Dow Corning et depuis peu par Momentive, est préparé à partir du cyclosiloxane D₃ [1, 24] :



Sa T_g est de - 68 °C et il est possible de le réticuler par les divers procédés classiques de la chimie des silicones (peroxyde ou par les systèmes SiH/Si-vinyl). Les fluorosilicones sont utilisés pour leur résistance au gonflement dans les solvants de l'aéronautique (Skydrol Fluid®) même à 100 °C, mais ils sont surtout impliqués pour remplacer certains copolymères de monomères fluorés lorsqu'une tenue à basse température est exigée.

Cependant, la dépolymérisation thermique limite leur tenue à haute température, ce qui a conduit à des recherches sur les silicones fluorés appelés « hybrides » [24] de structure :



R = CH₃, C₂H₄-CF₃ et x = 1 à 6

Notre équipe s'est intéressée à la synthèse de tels silicones fluorés « hybrides » à partir de télomères hautement fluorés contenant des motifs VDF, TFE et HFP dont les T_g sont acceptables (- 50 à - 20 °C) et la thermostabilité nettement supérieure (d'environ 200 °C) à celle des silicones fluorés commerciaux (type Silastics® de Dow Corning). Cependant, les silicones fluorés les plus remarquables sont les Sifel®, développés par Shin Etsu, présentant des oligomères oligo(HFPO) entre deux atomes de silicium qui permettent de maintenir à la fois de très faibles T_g (ca. - 100 °C) et d'excellentes performances à hautes températures [25].

Les élastomères thermoplastiques fluorés

Les élastomères thermoplastiques sont des polymères indispensables pour des applications aéronautique ou aérospatiale, principalement pour les joints d'étanchéité, et une grande variété d'élastomères hydrocarbonés – variant des polyoléfines aux silicones – est disponible. Cependant, cet ensemble de produits nécessite d'être réticulé pour trouver des applications, ce qui limite leur réutilisation. Les chercheurs ont donc dû imaginer des polymères comportant à la fois une phase souple et, pour remplacer les zones réticulables, des zones rigides (caractérisées par des T_g et des températures de fusion, T_m, élevées) [1, 22]. Les élastomères thermoplastiques sont apparus plus récemment aussi bien en série carbonée (ex. terpolymère polystyrène-*b*-polybutadiène-*b*-polystyrène, SBS) que fluorée. Deux produits sont arrivés au stade commercial : Daiei® de Daikin [26] et Cefral® de Central Glass [27], bien en avance sur le Viton® (Chemours) ou le Tecnoflon® de Solvay Specialty Polymers [1, 3].

La société Daikin a développé des travaux originaux consacrés à la polymérisation par transfert d'iode (« iodine transfer polymerization », ITP), considérés pionniers en polymérisation radicalaire contrôlée (ou RDRP) [1, 3, 26]. Elle commercialise toute une gamme d'élastomères thermoplastiques fluorés, résultat d'une recherche très avancée en polymérisation radicalaire. Ces produits sont sans doute les plus anciens sur le marché obtenus par RDRP.

Le concept est basé sur la faible énergie de liaison des groupes terminaux iodo-fluoroalkylés tels que CF₂I ou CF(CF₃)I. Cette liaison C-I a une énergie de dissociation (BDE) d'environ 48 kcal/mol ayant pour conséquence que cette liaison est réversible à température moyenne, entraînant une constante de transfert élevée, ce qui permet de rendre réactives toutes les extrémités iodées.

Ces synthèses ont été réalisées en utilisant les connaissances généralement admises sur les copolymérisations de monomères fluorés judicieusement choisis ou avec des monomères hydrocarbonés pour obtenir des segments souples ou rigides [3, 7, 26]. Diverses stratégies de synthèse sont résumées dans une revue publiée dans ce même journal [28].

Les polymères à chaînes latérales fluorées

Les poly(acrylates) d'alcools fluorés [6] n'appartiennent pas à la série des polymères thermiquement stables, mais leurs propriétés de surface sont recherchées. En effet, les apprêts utilisés dans l'industrie textile commercialisés par exemple par 3M (Scotchgard®), Atochem (Foraperle® racheté en 2001 par DuPont, Zonyl®), Daikin (Lezanova®), Clariant (maintenant Archroma, Fluowet®) ou Asahi Glass Co. (Asahiguard®) sont leur principale application.

Rappelons que les polymères porteurs de chaînes perfluorées, notamment à plus de huit atomes de carbone, possèdent des tensions superficielles critiques exceptionnelles puisqu'elles peuvent atteindre 10 mN/m tandis que celle du PTFE (Téflon®) avoisine 18 mN/m. Les travaux de Pittman [29] démontrent l'effet des groupements en extrémité des chaînes perfluorées. En partenariat avec l'équipe des professeurs Priola et Bongiovanni (Institut Polytechnique de Turin), nous avons montré que l'utilisation de 1 à 2 % d'acrylates à chaîne latérale perfluorée dans des formulations photoréticulables améliore significativement l'hydrophobie et l'oléophobie des matériaux obtenus à partir de résines diacrylates non fluorées commerciales [30].

Par ailleurs, l'utilisation spécifique de groupements fluorés contribue à diminuer fortement l'indice de réfraction des polyacrylates fluorés, ouvrant le marché des revêtements de fibres optiques car des valeurs inférieures à 1,35 ont été atteintes [31]. De plus, les absorptions des liaisons C-F dans le proche infrarouge (domaine de rayonnement des lasers) sont très faibles et cela a aussi contribué à les utiliser en tant que cœur de fibre optique tout plastique.

Mise en œuvre de polymères fluorés

De nombreuses informations sur la mise en œuvre de polymères fluorés sont données dans les ouvrages de Smith *et coll.* [2] et de Moore [5] ou plus récemment par Kaspar [32]. Les polymères fluorés sont disponibles selon une large variété de viscosités, telles que des poudres, gommes ou granulés. Ils peuvent être extrudés à l'état fondu ou moulés par injection par des systèmes classiques de compression. De par leur état cristallin, les poly(oléfine fluorée)s peuvent présenter un certain retrait (de l'ordre de 3 %). Le PTFE est principalement mis en œuvre par moulage par compression [32] (type « ram », « block », « sheet » ou isostatique, le premier étant le seul procédé en continu) ou par frittage au cours duquel les particules de PTFE sont consolidées par coalescence produisant une structure homogène et compacte.

Applications

Cette partie résume de façon non exhaustive les applications des grandes familles de produits fluorés (figure 3) en fonction de leurs masses molaires.

Les oligomères et télomères fluorés

Ces dérivés présentent des applications innovantes [1, 3] :

- silicones fluorés (Dow Corning qui a récemment fusionné avec Daikin, Shin Etsu, Momentive Performance Materials) : joints d'étanchéité pour l'aéronautique ;
- polyéthers perfluorés (Krytox® (Chemours), Fomblin® (Solvay Specialty Polymers), Demnum® (Daikin), Aflunox® (Unimatec)) : fluides pour l'électronique ;
- télomères chlorofluorés (huiles KEL-F® (3M et Halocarbon)) : huiles thermostables ;



Figure 3 - Exemples d'applications des polymères fluorés.

- cotéomères diblocs : tensioactifs pour mousses extinctrices de feux d'hydrocarbures (A3F), cosmétiques, peintures, détergents. À côté des tensioactifs moléculaires fluorés classiques de formule $C_nF_{2n+1}-Q-G$ (où Q et G désignent respectivement un bras espaceur et un groupement hydrophile [3, 6]), il existe une série de cooligomères diblocs présentant un bloc C_nF_{2n+1} obtenu par télomérisation du TFE tandis que l'autre bloc est hydrophile [33].

Les performances de ces produits – très faibles tensions superficielles et concentrations micellaires critiques – sont exceptionnelles, ce qui leur ouvre des applications spécifiques telles que les mousses extinctrices (A3F), les additifs pour cosmétiques ou pour peintures, le traitement du textile, du cuir, de la pierre, ou les émulsifiants pour polymérisation en milieu aqueux de monomères hydrophobes (et particulièrement les monomères fluorés [33]). Ces dérivés sont commercialisés par Asahi Glass, Ciba, Archroma, Daikin, DuPont, sous les noms commerciaux respectifs de Surlin®, Unidyne®, Fluowet®, Lezanova® ou Zonyl®. Les tensioactifs perfluorés, appelés acide perfluorooctanoïque ($C_7F_{15}CO_2H$, PFOA), perfluorooctanoate d'ammonium (APFO) ou acide perfluorooctyl sulfonique ($C_8F_{17}SO_3X$, avec $X = K, Na, H, PFOS$), ont plus de 200 applications, telles que celles précitées.

Cependant, ces tensioactifs perfluorés sont bioaccumulables (ils peuvent être stockés dans le sang), persistants et toxiques à cause de leur chaîne perfluorée trop stable (liée à la force de la liaison C-F très élevée) et qui ne peut pas se dégrader ou se métaboliser, même en présence d'enzymes. Nous avons aussi proposé de nouveaux tensioactifs fluorés présentant une chaîne hydrogénéofluorée, issue de télomères du fluorure de vinylidène (VDF) ou du 3,3,3-trifluoropropène (TFP) (voir figure 4).

Les fluides fluorocarbonés et leur utilisation dans l'industrie électronique

Trois grands types de fluides sont généralement manufacturés [3, 16] : Flutec®, Fluoroinert® et Galden® ; contrairement aux deux premières séries (molécules organiques obtenues par fluoration), la troisième est constituée d'oligomères non fonctionnels d'oxyde d'hexafluoropropène (HFPO) tels que Krytox® (Chemours) ou Aflunox® (Unimatec).

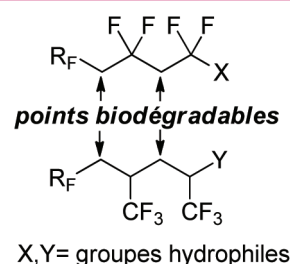


Figure 4 - Points de dégradation possibles des tensioactifs à base de fluorure de vinylidène ou de 3,3,3-trifluoropropène, R_F représentant C_4F_9 ou $(CF_3)_2CF$ (adapté de [33], avec l'aimable autorisation de Elsevier).

Une voie alternative mais très complexe et dangereuse car elle est réalisée par photopolymérisation du TFE en présence d'oxygène, conduit à la structure $CF_3-O-(CF_2-CF_2O)_n-(CF_2O)_p-CF_3$. Ces composés présentent des thermostabilités exceptionnelles et de très faibles tensions de surface. Les rotules éther introduisent de la mobilité/flexibilité, favorisant ainsi de très faibles T_g (- 100 °C) [16]. De même, la photooxydation de HFP (à 25 °C et 7 bar) produit un polyépoxyde qui, chauffé à plus de 250 °C pour détruire les fonctions peroxydes, en présence de fluor F_2 , conduit aux polyéthers fluorés, les Fomblin® (Solvay Specialty Polymers) de structures $CF_3O-[CF_2CF(CF_3)O]_n-CF_3$ [3, 16, 21]. La dernière série de polyéther, Demnum Fluid® (Daikin), est obtenue par oligomérisation par ouverture de cycle d'oxétane fluoré.

Ces oligoéthers fluorés fonctionnels sont utilisés dans des couches minces en microélectronique, joints cryogéniques, lubrifiants (même dans des milieux magnétiques), fluides de pompes et caloporteurs dans des conditions extrêmes.

Les élastomères fluorés [21-22]

- copolymères de monomères fluorés : joints toriques thermostables et inertes chimiquement dans des fluides polaires (type Skydrol®) ou apolaires pour l'aérospatiale et l'automobile ;
- silicones fluorés : joints d'étanchéité résistant aux huiles [22, 24-25] ;
- polyphosphazènes : joints inertes chimiquement et aux hydrocarbures, électrolytes de batteries Li-ion [23] ;
- autres : gommages nitroso, polyfluorure de thiocarbonyle, polytriazine comme thermostables [5, 21].

Applications des élastomères thermoplastiques fluorés commerciaux

Ces élastomères thermoplastiques [1, 3, 7, 22] ont de nombreuses applications :

- tout d'abord et principalement les « joints » (toriques ou spéciaux) utilisés pour l'industrie chimique, électronique (semi-conducteurs) et aéronautique. Le cahier des charges est très strict car ces joints doivent être de haute pureté et de très bonne résistance chimique et au gonflement dans des solvants de polarités variées ;
- ensuite, les films ou les revêtements à l'intérieur des tubes pour le transport de l'eau (très pure) ou de fluides très corrosifs (tels que l'acide fluorhydrique). Un prérequis supplémentaire est leur inflammabilité ;
- les câbles électriques, qui doivent aussi présenter des propriétés d'inflammabilité, de résistance chimique et thermique et évidemment de très faibles constantes diélectriques ;

- enfin, pour toutes applications où l'on veut éviter les contaminations, telles que les articles biomédicaux aseptisés par des rayonnements gamma ou les lentilles ophtalmiques souples [26].

Bien qu'il n'existe encore que très peu d'élastomères thermoplastiques sur le marché [26-27], les produits fluorés sont en bonne place puisque deux d'entre eux sont déjà au stade commercial. Cependant, ces produits sont encore perfectibles pour augmenter la plage de température d'utilisation, en particulier à basses températures – diminuer la T_g de la phase souple en deçà de $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ est un réel verrou technologique à lever. Le « défi » consiste à préparer des matériaux possédant d'excellentes propriétés sur une large gamme (de -60 à $+300\text{ }^{\circ}\text{C}$ par exemple [22-27]), ainsi que des propriétés thermooxydatives, de tenue thermique, de résistance aux gonflements dans les solvants polaires et non polaires (en particulier pour l'aéronautique et l'aérospatiale). De plus, les propriétés mécaniques et le « compression set » (retour à l'état initial par compression) doivent satisfaire aux cahiers des charges de joints, « seals » et « O-rings ». On peut s'attendre à ce que les chercheurs consacrent beaucoup d'efforts pour cumuler autant de propriétés.

Les polymères [1-3]

- homopolymères de monomères fluorés : revêtements protecteurs (de métaux, de réacteurs) ;
- copolymères de monomères fluorés : membranes, isolants de câbles énergie à basse constante diélectrique ;
- copolymères de monomères fluorés et non fluorés : revêtements, peintures anti-graffiti ;
- polyacrylates α -substitués ou non : protection du textile, du cuir, de la pierre, des fibres optiques ;
- polycondensats : revêtements, thermostables ; membranes de piles à combustible ;
- résines aromatiques, époxydes : polymères thermostables.

Le champ d'applications s'élargit de plus en plus, bien que les quantités de ces polymères très spécifiques soient souvent faibles ou très faibles.

Concernant les polymères à base de monomères possédant des atomes de fluor sur la double liaison, nous classons ici l'exemple des polymères thermoplastiques fluorés ne portant pas de groupes fonctionnels ou très peu (dans le cas de la réticulation), utilisés comme résines à mouler ou à injecter pour protéger divers matériaux (par exemple la câblerie, le frittage des tubes métalliques, les joints à haute résistance) mais aussi le textile Gore-Tex® (par chauffage puis expansion du PTFE) (figure 3), etc.

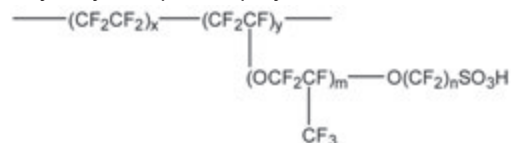
La figure 1 (voir p. 23) donne plusieurs exemples avec quelques dates d'apparition des produits et les principaux manufacturiers. On notera l'application particulière des sociétés pour trouver, en copolymérisation, les comonomères spécifiques pour gommer les défauts des grands homopolymères. Par exemple, la copolymérisation d'un macromonomère d'éther perfluorovinyle avec le TFE pour rendre le copolymère thermoplastique sans perdre les propriétés thermiques. Le tableau A en annexe* rappelle les comparaisons des propriétés mécaniques, chimiques, thermiques des principaux thermoplastiques fluorés pour applications high-tech résumées ci-après.

Application des polymères fluorés dans le domaine de l'énergie

Nous limiterons ici à quatre thématiques : membranes pour piles à combustible, électrolytes gels pour batteries

Li-ion, polymères électroactifs (piézo- et ferroélectriques) et cellules photovoltaïques.

La recherche sur les membranes de piles à combustible [19, 34] (voir tableau F en annexe*) est liée à l'exceptionnelle stabilité chimique, thermique et oxydative des polymères fluorés. Les membranes les plus efficaces sont mises en œuvre à partir des copolymères poly(TFE-co-éthers perfluorovinyles fonctionnels), essentiellement à extrémité SO_2F ensuite hydrolysée après copolymérisation, de structure :



En 2005, l'analyse du département de l'Énergie des États-Unis du coût d'une pile à combustible (HT-PEMFC) simulait le coût d'un assemblage électrode-membrane (AME) à $56\text{ } \$/\text{kW}$, en supposant une production de 500 000 unités (représentant 83 % du coût du « stack »). En 2009, le coût d'un « stack » chutait à $61\text{ } \$/\text{kW}$, et il est en constante diminution pour une estimation à $30\text{ } \$/\text{kW}$ en 2017 [35].

Cependant, ces membranes PFSA (« perfluorosulfonic acid ») perdent leurs performances dès $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ par assèchement accru, d'où la nécessité de leur trouver des alternatives (le cahier des charges des constructeurs automobiles consiste à préserver les performances de la membrane à $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 5 000 h à faible humidité relative).

Des travaux récents de notre groupe, basés sur des copolymères alternés à base de CTFE et d'éther vinylique, ont conduit à une nouvelle génération de membranes de piles à combustible protoniques, alcalines ou quasi anhydres (figure 5 [9, 19]). Dans ce dernier cas, les conductivités atteignent $8\text{ mS}/\text{cm}$ à $140\text{ }^{\circ}\text{C}$; une photo de membrane est donnée à la figure 6.

Grâce à leurs propriétés remarquables, les polymères fluorés sont très utilisés comme composants variés intervenant dans les batteries Li-ion : électrolytes polymères gels, liants de matériaux d'électrodes ou de séparateur microporeux plastifié de PVDF [11]. La recherche de polymères fluorés non cristallins est cruciale pour favoriser le transport des ions lithium. Ces électrolytes gels doivent solubiliser les sels de lithium et gonfler dans les solvants communément utilisés.

Un autre sujet intéressant à base de VDF concerne les matériaux piézo- ou ferroélectriques [14]. Le PVDF possède la constante diélectrique la plus élevée de tous les polymères (8) et ses copolymères à base de trifluoroéthylène (composés d'environ 70 mol.% VDF) sont utilisés comme capteurs dans les sonars, les cellules infrarouges, dans l'électronique imprimée, films de copolymères électroactifs ou électrostrictifs déposés sur substrat pour éviter la contrefaçon, la protection de documents, ou sur papier comme écrans tactiles, baffles ou claviers fins (figure 7 [36]), ou potentiellement pour les « actuator » ou muscles artificiels, ouvrant ainsi la voie à de nombreuses applications médicales [14].

Enfin, les polymères fluorés sont aussi utilisés comme revêtements protecteurs ou « backsheets » dans les cellules photovoltaïques organiques. Grâce à leur résistance aux intempéries et au vieillissement, les films de polyfluorure de vinyle (Tedlar® PVF, DuPont) ou de PVDF sont deux exemples qui ont déjà atteint le stade industriel. Le second a démontré des performances exceptionnelles pour de telles applications comme récemment décrit par Goldbach et coll. [11].

L'incorporation d'atomes de fluor favorise (i) une modulation des niveaux d'énergies des orbitales HOMO et LUMO, (ii) les interactions intermoléculaires qui induisent

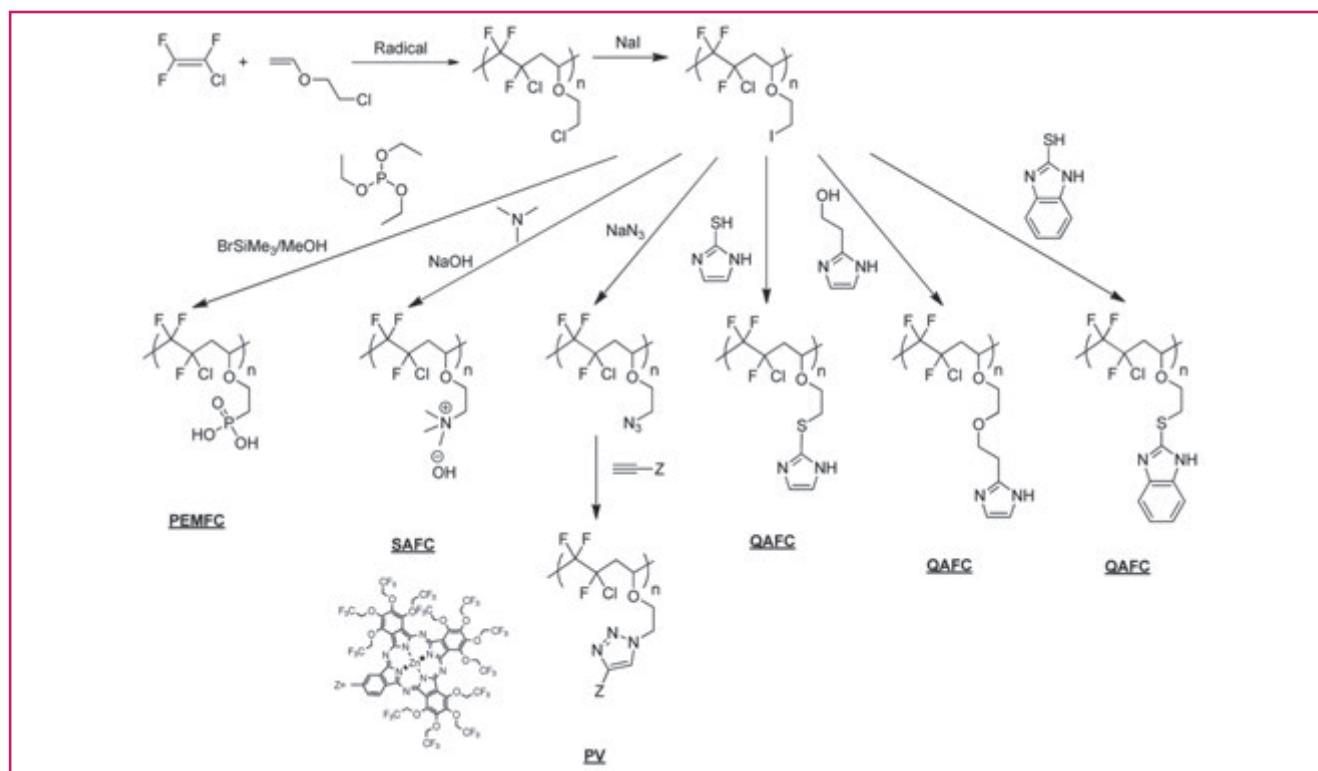


Figure 5 - Obtention de divers matériaux fluorés pour l'énergie : membranes de piles à combustible protoniques (PEMFC), alcaline (SAFC), quasi anhydres (QAFC), et photovoltaïques (PV) par modifications chimiques de copolymères poly(chlorotrifluoroéthylène-*alt*-éther vinylique) (reproduit avec aimable autorisation de [9], © 2014 American Chemical Society).



Figure 6 - Photographie de membrane constituée d'un mélange poly(chlorotrifluoroéthylène-*alt*-éther vinylique porteur de fonction triazole) (40 wt%)/s-PEEK (60 wt%) obtenue par casting sur substrat de verre (épaisseur : ca. 20 µm).

une influence significative sur la morphologie des films à base des mélanges accepteurs/donneurs, et (iii) des propriétés optiques. À ce titre, la revue de F. Meyer [37] propose un état de l'art quasi exhaustif des divers polymères fluorés de types benzothiadiazole, poly(thiophène), quinoxalines, cyclopentadithiophène, carbazole, benzosélénadiazole, thiénothiophène, ou porteurs de fonctions isoindigo présentant des performances et rendements (efficacité de la conversion de puissance, PCI) assez intéressants.

Les polymères fluorés pour l'optique [31, 38]

La recherche de polymères fluorés qui n'absorbent pas dans le visible (*via* l'absence de liaison C-H) a été intense dans les années 1980-1990 et a mené à deux découvertes de



Figure 7 - Clavier piézoélectrique imprimé sur papier utilisant un film fin de copolymère poly(VDF-co-TrFE) comme couche active (© CEA-Liten/Arkema/Arjowiggins) [36].

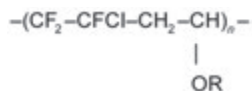
copolymères portant des cycles, permettant ainsi d'augmenter leur T_g et de les rendre amorphes : le Teflon® AF et le Cytop® développés par DuPont [2, 38] et Asahi Glass Corp. en 1989 (*figure 1* p. 23), puis l'Hyflon® AD [2] de Solvay Specialty Polymers. Mais leurs prix restent très élevés.

Les peintures fluorées

En plus des propriétés thermiques et chimiques des polymères fluorés, la résistance au rayonnement UV est nécessaire dans le domaine des revêtements.

Une « success story » est montrée grâce au caractère électroattracteur des monomères fluorés qui peuvent copolymériser avec des monomères électrodonneurs, conduisant ainsi à des copolymères accepteurs-donneurs alternés [9]. Ainsi, depuis les années 1980, la société Asahi Glass propose

de nouveaux copolymères alternés poly(CTFE-*alt*-EV), de structure :



dans laquelle le groupement R de l'éther vinylique est un groupement solubilisant (cyclohexyl), réticulant (alcool, époxyde) ou susceptible d'améliorer l'adhérence sur les supports (acides). Ces peintures, dites « Lumiflon® », ont une garantie de plus de vingt ans en milieu extérieur [3, 9].

Les polycondensats

Ce large domaine a fait l'objet de nombreux travaux visant la bonne stabilité thermique exacerbée par les groupes fluorés [2-3]. Cependant, l'amélioration de la solubilité dans les solvants organiques est recherchée par l'introduction de groupes gemfluorométhyle dans les polymères thermostables. Ces mêmes groupes apportent aussi de bonnes propriétés électriques et d'hydrophobie. Mais l'application des composés fluorés comme flexibilisants des résines thermostables reste un des plus importants défis.

Conclusion

Les oligomères et polymères fluorés représentent un domaine important de recherches grâce aux propriétés exceptionnelles apportées par la présence de groupements fluorés. Mais les tonnages de ces produits restent faibles, bien qu'ils soient impliqués dans des matériaux high-tech. Depuis plus de vingt ans, le marché des polymères fluorés, en pleine expansion, ne cesse d'augmenter avec un taux annuel moyen de production mondiale de 6-8 %, les prévisions pour 2022 l'estimant supérieure à 400 200 tonnes [8, 13].

De nombreuses recherches se poursuivent dans des secteurs très variés, telles que celles réalisées sur des polymères à base de VDF, nettement plus disponibles et surtout moins coûteux et plus faciles à mettre en œuvre que le PTFE.

Bien que leur prix puisse constituer une limitation, les propriétés et applications de ces matériaux ne sont plus à démontrer. Par exemple, les revêtements secondaires de fibres optiques contenant un groupement perfluoré permettent de réguler l'indice de réfraction et apportent une hydrophobie améliorée [31]. Les groupements fluorés introduits dans les polyuréthanes leur confèrent une nette diminution de la fragilité thermique des ponts uréthanes. De plus, si beaucoup de recherches concernent l'utilisation de groupes polyfluoroisopropylidène dans les polyimides, peu contiennent des groupements fluorés linéaires.

Les défis sont encore nombreux comme par exemple : i) la nanostructuration ou le confinement pour des applications membranes ou films électroactifs ; ii) la synthèse de nouvelles membranes de piles à combustible, en particulier de nouveaux polymères stables à moyennes températures (110-150 °C) et à faibles humidités relatives (ca. 25-30 %) ou en milieu alcalin ; iii) la découverte de nouveaux électrolytes et séparateurs ignifuges pour batteries Li-ion ; iv) la diminution des valeurs de T_g des élastomères pour des applications spatiales (ou cryogéniques) même après réticulation tout en maintenant leur inertie chimique dans les solvants de l'aéronautique et leur thermostabilité ; v) la formulation de nouvelles peintures stables aux UV, sans solvants, et réticulant à température ambiante ; vi) la synthèse de nouveaux tensioactifs performants et surtout non bioaccumulables et non toxiques ; et bien sûr vii) la diminution du prix des matériaux. Les sociétés japonaises, américaines et chinoises

ont beaucoup investi ces quinze dernières années et de tels défis devraient susciter l'intérêt de nombreux industriels et académiques dans ce domaine stimulant.

L'auteur remercie Bernard Boutevin pour les fructueuses discussions, ses collaborateurs et certaines compagnies qui lui ont fait confiance (Areva, Arkema, DuPont Performance Elastomers, Dyneon, Great Lakes-Chemtura, Honeywell, Hydro-Quebec, Solvay, Tosoh F-Tech, le CEA), le Réseau Français du Fluor (GIS), l'Agence Nationale de la Recherche (projets PREMHYS et FLUPOL), la Communauté européenne (projet SENSOILS) et Fabrice Santos Domingues (Arkema) pour la figure 7.

Notes et références**

- * Les annexes sont téléchargeables librement sur www.lactualitéchimique.org, à partir de la page liée à cet article.
- ** Les références complètes – avec le titre des articles, brevets et chapitres d'ouvrages cités – sont disponibles en annexe*.
- [1] Améduri B., Boutevin B., *Well-Architected Fluoropolymers: Synthesis, Properties and Applications*, Elsevier, **2004** ; Améduri B., in *Matières Plastiques*, 3^e édition, V. Verney, M. Carrega (eds), Chap. 24, Dunod, **2017**, p. 453-493.
- [2] Smith D.W., Iacono S.T., Iyer S.S., *Handbook of Fluoropolymer Science and Technology*, Wiley, **2014**.
- [3] Améduri B., Sawada H., *Fluoropolymers: From Fundamentals to Applications*, Vol. 1 et 2, Royal Society of Chemistry, **2016**.
- [4] Cui Z., Drioli E., Lee Y.M., *Prog. Polym. Sci.*, **2013**, 39, p. 164.
- [5] Moore A.L., *Fluoroelastomers Handbook*, PLD Publishers, **2006**.
- [6] Boutevin B., Pietrasanta Y., *Les acrylates et polyacrylates fluorés. Dérivés et applications*, EREC, **1988**.
- [7] Améduri B., *Chem. Rev.*, **2009**, 109, p. 6632.
- [8] Chemical Economy Handbook, Fluoropolymers, <https://www.ihc.com/products/fluoropolymers-chemical-economics-handbook.html>.
- [9] Boschet F., Améduri B., *Chem. Rev.*, **2014**, 114, p. 927.
- [10] Pladis P., Alexopoulos A.H., Kiparissides K., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2014**, 53, p. 7352.
- [11] Goldbach J.T. et al., in [3], Chap. 6, RSC, **2016**, p. 127-157.
- [12] Beuermann S., Imran-Ul-Haq M., *Macromol. Symp.*, **2007**, 259, p. 210.
- [13] Fluoropolymer market by type (PTFE, PVDF, FEP, fluoroelastomers) & application (automotive, electrical & electronics, chemical processing, industrial): global trends & forecast to 2018, **2013** (www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/fluoropolymer-market-497.html).
- [14] Soulestin T., Ladmira V., Améduri B., *Progr. Polym. Sci.* (sous presse: 10.1016/j.progpolymsci.2017.04.004).
- [15] Taguet A., Améduri B., Boutevin B., *Adv. Polym. Sci.*, **2005**, 184, p. 127.
- [16] Lutz P.J., Améduri B., Peruch F., in *Handbook of Telechelic Polyethers by Living Polymerizations and Precise Macromolecular Engineering*, S. Guillaume (ed.), Chap. 6, Pan Stanford Publishing Pte Ltd, **2017**, p. 309-400.
- [17] Asandei A., *Chem. Rev.*, **2016**, 116, p. 2244.
- [18] Guerre M. et al., *Macromolecules*, **2016**, 49, p. 5386.
- [19] Nakajima T., Groult H., *Advanced Fluoride-Based Materials for Energy Conversion*, Elsevier, **2015**.
- [20] Tillet G., Boutevin B., Améduri B., *Progr. Polym. Sci.*, **2011**, 36, p. 191.
- [21] Améduri B., Boutevin B., Kostov G., *Progr. Polym. Sci.*, **2001**, 26, p. 105.
- [22] Améduri B., Boutevin B., *J. Fluorine Chem.*, **2005**, 126, p. 221.
- [23] Allcock H.R., in [3], Chap. 3, RSC, **2016**.
- [24] Pasquet C. et al., in *Silicone Surface Science*, M.J. Owen, R. Dvornic (eds), Chap. 5, Springer, **2012**, p. 115-178.
- [25] Koshikawa H., Tarumi Y., Shiono H., *Sealing Technol.*, **2006**, 6, p. 7.
- [26] Tatemoto M., Shimizu T., in *Modern Fluoropolymers*, J. Scheirs (ed.), Chap. 30, Wiley, **1997**, p. 565-576.
- [27] Kawashima C., Yasumuru T., US Patent 4472557 (déposé par Central Glass) **1984**.
- [28] Améduri B., Boutevin B., *L'Act. Chim.*, **2006**, 301-302, p. 123.
- [29] Pittman A.G., in *Fluoropolymers*, L.A. Wall (ed.), Chap. 13, Wiley-Interscience, **1972**, p. 414.
- [30] Vitale A., Bongiovanni R., Améduri B., *Chem. Rev.*, **2015**, 115, p. 8835.
- [31] Okamoto Y., Mikes F., Koike K., Koike Y., in [2], Chap. 16, Wiley, **2014**, p. 377-391.
- [32] Kaspar H., in [3], Chap. 10, RSC, **2016**.
- [33] Zaggia A., Améduri B., *Cur. Opin. Colloid Interface Sci.*, **2012**, 17, p. 188.
- [34] Grot W.G., *Fluorinated Ionomers*, 2nd ed., William Andrew, Waltham, **2011**.
- [35] www.hydrogen.energy.gov/pdfs/12020_fuel_cell_system_cost_2012.pdf
- [36] www.piezotech.eu
- [37] Meyer F., *Progr. Polym. Sci.*, **2015**, 47, p. 70.
- [38] Resnick P.R., Buck W.H., in *Fluoropolymers: Synthesis and Applications*, G. Hougham, P.E. Cassidy, T. Davidson, K. Johns (eds), Chap. 22, Plenum Publ., **1999**, p. 397-420.



Bruno Améduri

est directeur de recherche au CNRS à l'Institut Charles Gerhardt*.

* Équipe Ingénierie et Architectures Macromoléculaires, Institut Charles Gerhardt, UMR CNRS 5253, École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, 8 rue de l'École Normale, F-34296 Montpellier Cedex 5.
Courriel : bruno.ameduri@enscm.fr

Fluor et santé

Thierry Billard et Emmanuel Magnier

Résumé	L'objectif de cet article est de montrer l'impact positif apporté par l'atome de fluor dans les produits de santé. Cet élément, quasiment absent des composés organiques naturels, apporte des propriétés remarquables aux molécules, ce qui a permis aux chimistes de préparer des médicaments beaucoup plus efficaces et sélectifs et cela pour presque toutes les pathologies. L'atome de fluor s'est également avéré indispensable pour l'imagerie médicale et est ainsi présent dans tous les domaines de la santé, du diagnostic au curatif.
Mots-clés	Fluor, TEP, médicaments, imagerie.
Abstract	Fluorine and health The aim of this article is to highlight the benefit of the presence of the fluorine atom for health compounds. This element, almost absent in organic natural compounds, brings remarkable properties to molecules. This has allowed chemists to design and synthesize new drugs, much more efficient and selective for all the diseases. The fluorine atom is also essential for medical imaging and is then present at each stage of the medicine, from the diagnosis to the treatment.
Keywords	Fluorine, PET, drugs, imagery.

L'atome de fluor s'est progressivement affirmé comme un élément clé, voire indispensable dans le développement de médicaments. Son introduction permet souvent d'améliorer les propriétés des substances actives et donc de diminuer les doses nécessaires ainsi que les effets indésirables grâce à une meilleure sélectivité.

Des fluorures inorganiques aux composés organiques fluorés

La fluoroapatite dans la prévention des caries dentaires

Les ions fluorures sont naturellement présents dans le corps humain et contribuent à la résistance osseuse ainsi qu'au renforcement de l'émail dentaire. C'est d'ailleurs pour cette propriété que l'atome de fluor est célèbre auprès du grand public : les publicitaires ont popularisé la maxime « *Le fluor, c'est bon pour les dents* ». Cette phrase manque toutefois de précision et mérite d'être discutée, à commencer par le terme fluor qui désigne soit l'atome soit, par abus de langage, le fluor moléculaire, F_2 , gaz toxique et extrêmement réactif. Les ions fluorures, naturellement apportés en très faible quantité par les aliments (principalement les eaux minérales, le thé mais aussi certains poissons) réagissent avec l'hydroxyapatite ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$), principal constituant de l'émail dentaire, et forment de la fluoroapatite ($Ca_5(PO_4)_3F$). Deux principaux effets bénéfiques, conséquences de cette précédente transformation, sont reconnus : inhiber des bactéries cariogènes et favoriser la minéralisation. Cependant, et à l'instar de toute substance exogène ingérée par le corps humain, un taux d'ions fluorures trop important peut avoir des conséquences dramatiques. Un excès peut provoquer chez l'adulte une fragilisation osseuse et chez l'enfant une fluorose dentaire. Cette pathologie se caractérise à un stade peu avancé par la formation de taches irréversibles et blanches sur les dents. De nombreux adolescents ont été touchés

par la fluorose à la fin du siècle dernier. Depuis, l'Agence nationale de sécurité du médicament et des produits de santé (ANSM) recommande l'apport d'ions fluorures à dose faible, contrôlée et régulée en fonction de l'âge [1]. Ainsi des limites sont fixées pour chaque tranche d'âge et aucun apport ne doit être réalisé avant l'âge de six mois.

Composés inorganiques et organiques fluorés naturels

Si la lutte pour une meilleure hygiène dentaire nécessite de recourir à des dérivés fluorés inorganiques, les médicaments ainsi que tous les composés employés pour la santé sont des molécules organiques. Deux paradoxes se cachent derrière cet état de fait. Le premier est le très faible nombre et la faible abondance de composés organiques naturels fluorés malgré une forte présence de l'atome de fluor (13^e élément) dans la croûte terrestre (*figure 1*) [2]. Le deuxième paradoxe est la grande toxicité de ces composés. Les plantes qui les produisent, présentes essentiellement dans l'hémisphère sud, sont de véritables poisons pour les troupeaux d'animaux qui les ingèrent. L'explication la plus probante réside dans la toxicité du fluoroacétate, principal composé naturel fluoré, qui s'insère de façon irréversible dans le cycle de Krebs et bloque ce dernier, c'est-à-dire le processus de la respiration cellulaire.

Malgré toutes ces données assez contradictoires, l'atome de fluor a trouvé une place de choix dans la palette des chimistes médicaux en raison des fortes modifications qu'il apporte aux molécules qui le portent.

Biosynthèse et synthèse des molécules organiques fluorées

Le très faible nombre de composés organiques fluorés provient de la faible solubilité des sources inorganiques de cet élément (fluorospas CaF_2 , cryolite Na_2AlF_6 ...) dans l'eau et les milieux physiologiques, ce qui représente un frein

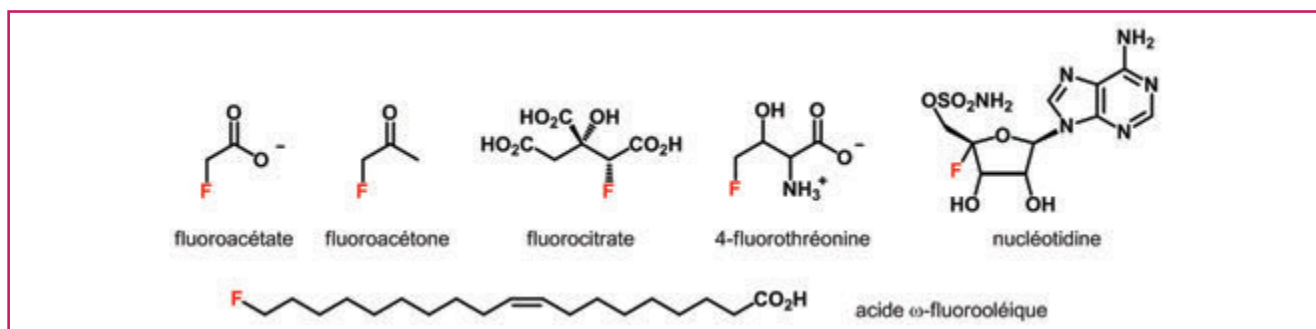


Figure 1 - Principaux composés naturels fluorés.

naturel à leur incorporation dans les systèmes biologiques. Le groupe de O'Hagan est parvenu à isoler une enzyme capable d'incorporer des sources d'anion fluorure et de produire ainsi des métabolites fluorés [3]. La seule source de briques organiques fluorées reste néanmoins l'apanage des chimistes organiciens dont les efforts remarquables ont conduit à la préparation d'une multitude de composés fluorés inédits.

Importance de l'atome de fluor dans les médicaments

Principales modifications physico-chimiques induites par cet halogène

L'atome de fluor occupe une place très particulière dans la classification périodique qui lui confère la plus grande électronégativité connue ainsi qu'une taille assez petite, caractérisée par un rayon de van der Waals compris entre ceux de l'hydrogène et de l'oxygène. Ainsi, la liaison carbone-fluor est très forte, polarisée et faiblement polarisable. De plus, l'introduction d'un atome de fluor et surtout d'un groupe fluoré peut fortement augmenter la lipophilie de la molécule qui le porte. Cela est presque toujours vrai lorsque le groupe fluoré est porté par un noyau aromatique, mais doit être nuancé lorsqu'il s'agit d'une chaîne aliphatique. Parmi d'autres conséquences remarquables de la présence de ce motif halogéné, il convient de citer les profondes modifications conformationnelles et électroniques induites non seulement par l'atome de fluor mais aussi par des groupes perfluoroalkyles.

Conséquences sur les propriétés biologiques des molécules

Ces modifications physico-chimiques peuvent entraîner des conséquences positives sur l'activité biologique [4]. La première est la protection vis-à-vis de l'oxydation métabolique des positions carbonées contiguës et adjacentes portant cet halogène. C'est la conséquence de la force de liaison C-F, difficile à cliver notamment par les cytochromes P-450. Cette propriété, très souvent utilisée pour la décoration des noyaux aromatiques, permet ainsi, en ralentissant la dégradation métabolique, de diminuer les doses nécessaires. La deuxième conséquence, complémentaire de la précédente, est l'augmentation de la lipophilie des molécules, ce qui assure un meilleur transport vers la cible notamment pour le passage de la paroi cellulaire. Enfin, la petite taille de l'atome de fluor permet de construire des molécules, mimes de composés bioactifs, sans modification stérique trop importante

afin de ne pas nuire à la reconnaissance par le site actif de la protéine. Par contre, les profondes modifications électroniques (comme la diminution de la basicité des amines ou l'augmentation de l'acidité des alcools et acides) peuvent permettre par exemple d'améliorer les interactions stabilisantes dans le site actif et ainsi de générer des molécules plus actives que leurs homologues non fluorées.

Notion de bioisostérie

Au fur et à mesure de l'amélioration des connaissances, certaines règles empiriques ont été établies et servent souvent de repère pour le « drug design ». Ainsi les fonctions organiques clés possèdent un équivalent fluoré. On parle alors de bioisostère, c'est-à-dire d'un groupe qui change peu la taille et la structure de celle que l'on veut mimer mais qui *a priori* modifiera favorablement l'activité de la molécule (figure 2). Ainsi, une fonction alcool peut être remplacée au profit d'un atome de fluor, une fonction éther par un groupe CF₂, un amide par un fluoro vinyl...

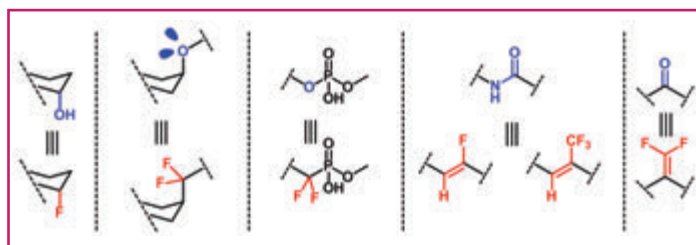


Figure 2 - Quelques exemples de groupes fluorés bioisostères.

Même si le rôle exact des atomes de fluor dans l'activité d'un composé n'est pas toujours clairement identifié ni compris, leur introduction induit presque systématiquement un changement important dans les molécules.

Quelques exemples de médicaments fluorés et de leur mode d'action

Deux exemples de médicaments parmi les plus anciens et les plus emblématiques ont été choisis afin d'illustrer la suite du propos.

Les fluorocorticoïdes

La fluoration des corticoïdes, molécules d'origine stéroïdienne utilisées dans le traitement des inflammations, a été le premier exemple de l'apport positif du fluor en médecine. La fluoration de la position 9 s'est avérée particulièrement

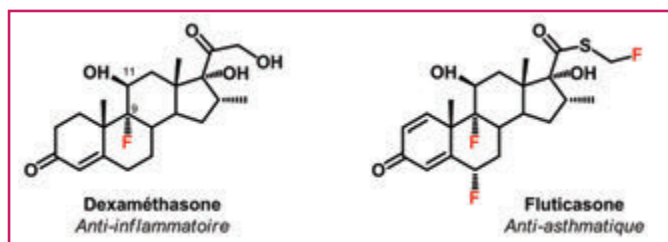


Figure 3 - Deux exemples de fluorocorticoïdes.

efficace et incontournable (figure 3). Tous les médicaments de cette famille possèdent invariablement et *a minima* un atome de fluor sur cette position. Plusieurs explications de cet effet convergent : la position 11 est à la fois moins oxydable (ce qui diminue les effets secondaires) et l'acidité de l'hydrogène porté par l'oxygène accrue, la lipophilie est exacerbée tandis que la modification conformationnelle du cycle A permet une meilleure reconnaissance par les cibles.

Le 5-fluorouracile

Cette molécule est le premier anticancéreux fluoré, commercialisé dans les années 1960 et toujours utilisé dans les traitements de certaines tumeurs, notamment celles du sein et du colon. Son mécanisme d'action consiste en une inhibition de la thymidylate synthase. Cette enzyme convertit la désoxyuridine en désoxythymidine, constituant de l'ADN des cellules (figure 4). Il s'agit d'une étape de méthylation, après incorporation de l'uracil, qui s'opère par le recrutement d'un cofacteur (l'acide tétrahydrofolique, source de méthylène) suivi par une étape d'élimination. Lorsque le fluorouracil est incorporé à la place de l'uracil, l'étape d'élimination est inhibée par la présence de l'atome de fluor, provoquant l'arrêt de ce phénomène biologique et donc de la prolifération des cellules cancéreuses.

Bilan des médicaments fluorés commercialisés

Même s'il y a des variables en fonction des pays, il est communément admis qu'environ 20 % des médicaments mis sur le marché possèdent au moins un atome de fluor. Par exemple, le médicament le plus vendu aux États-Unis en 2008, l'atorvastatine, est un composé fluoré. Pour toutes les grandes classes de pathologies, un ou plusieurs médicaments fluorés sont à la disposition des prescripteurs. Cette tendance s'accroît ainsi que la complexité des groupes fluorés associés. On peut trouver sur internet une liste exhaustive de ces médicaments [5].

Les anesthésiques

Ces composés particuliers ont une place à part dans le domaine de la santé mais sont des outils indispensables dans la panoplie des molécules organiques utilisées en médecine.

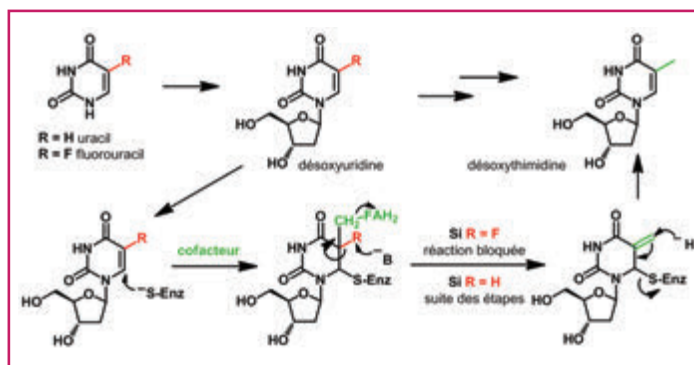


Figure 4 - Mécanisme d'action du fluorouracile.

En chirurgie, les anesthésiques par inhalation viennent souvent compléter les anesthésiques intraveineux. La figure 5 illustre l'évolution des molécules pour lesquelles la proportion d'atomes de fluor est en augmentation constante, permettant de proposer des composés toujours plus efficaces, aux effets indésirables réduits. Leur structure permet notamment de contrôler à la minute près la durée de l'anesthésie grâce aux propriétés apportées par l'atome de fluor (volatilité, taille adaptée aux récepteurs du cerveau...).

Agents de tamponnement rétinien

Le décollement de la rétine provient de la séparation des deux feuillets qui la composent par accumulation de liquide entre eux. Le traitement est chirurgical et consiste à cicatriser et colmater les trous et les déchirures rétinienues. Très souvent, une bulle de gaz peut être introduite dans l'œil pour obturer provisoirement les trous et déchirures et appuyer sur la rétine pendant la cicatrisation (figure 6). Les gaz utilisés sont en général fluorés. Dans le cas de déchirements rétiens complexes, une vitrectomie est alors réalisée et la cavité est remplie avec un liquide perfluoré (perfluorodécane, perfluorooctane) pour favoriser la réapplication rétinienne [6]. Dans certains cas, des huiles silicones peuvent également être utilisées. En particulier, une huile silicone lourde (Oxane HD®, mélange d'une oléfine mixte fluorée et hydrogénée et d'huile silicone) a été développée pour favoriser le tamponnement interne temporaire [7].

Imagerie médicale et TEP

Imagerie TEP

La tomographie par émission de positons (TEP) est une méthode d'imagerie médicale permettant de visualiser *in vivo* des phénomènes physiologiques. Elle est basée sur l'injection au patient de molécules marquées avec des radioisotopes émetteurs de positons. Les molécules utilisées en routine clinique sont des composés incorporant du fluor 18, un isotope

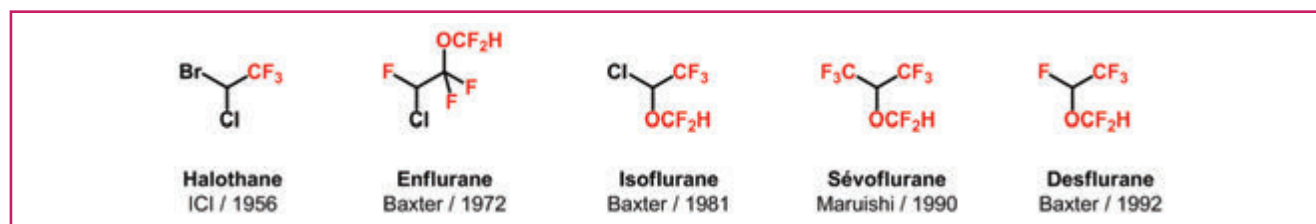


Figure 5 - Principaux anesthésiques gazeux.

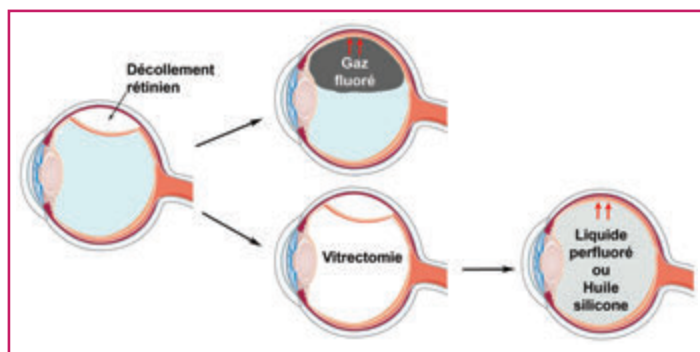
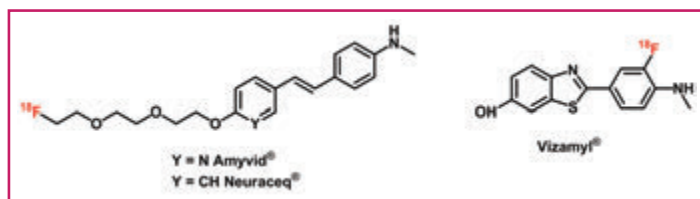


Figure 6 - Tamponnement rétinien.

non naturel du fluor, produit à l'aide d'un cyclotron [8]. La principale utilisation clinique de cette technique d'imagerie est l'oncologie via l'utilisation de [^{18}F]FDG (fluorodésoxyglucose). La grande sensibilité de la méthode permet de détecter des tumeurs à des stades précoces ainsi que d'éventuelles disséminations métastatiques. Cependant, l'imagerie TEP connaît un intérêt croissant en neurologie. Ainsi la [^{18}F]fluorodopa est non seulement utilisée dans la détection de certaines tumeurs cérébrales, mais également dans la détection de la perte fonctionnelle des terminaisons des neurones dopaminergiques dans le diagnostic de la maladie de Parkinson. Plus récemment, les molécules marquées au fluor 18 sont très étudiées pour le diagnostic des maladies neurodégénératives et trois radiotraceurs permettant de visualiser les plaques β -amyloïdes impliquées dans la maladie d'Alzheimer ont obtenu leur autorisation de mise sur le marché (AMM) auprès des instances européennes (EMA) et américaines (FDA) (figure 7) [9].

Figure 7 - Radiotraceurs TEP pour l'imagerie des plaques β -amyloïdes.

Agents de contraste pour l'échographie

L'échographie est une technique d'imagerie médicale très répandue, mais du fait du contraste insuffisant de certains tissus, certains examens sont plus délicats à réaliser. Par conséquent, des agents de contraste, réflecteurs efficaces des ultrasons, ont été développés pour faciliter certains diagnostics. Les microsphères gazeuses sont de très bons réflecteurs des ondes sonores. L'injection de microbulles gazeuses dans les veines du patient permet d'obtenir un meilleur contraste sans risque associé. Cependant, il est nécessaire que ces microbulles possèdent une persistance *in vivo* suffisante pour être efficace. Ainsi, des microsphères réalisées à partir de gaz perfluorés, peu solubles dans l'eau (C_3F_8 , SF_6 , C_6F_{14}), encapsulés dans une enveloppe composée de lipides, protéines

ou polymères ont montré une persistance intravasculaire suffisante. Plusieurs agents de contraste basés sur cette technique sont actuellement mis sur le marché [10]. Ils sont entre autres utilisés pour le diagnostic d'anomalies cardiaques ou la détection de tissus anormaux [11].

Conclusion

L'introduction d'un atome de fluor dans une molécule organique permet clairement de moduler les propriétés de cet édifice moléculaire. Même si les effets ne sont pas bénéfiques « à coup sûr », nul doute que l'apport de cet halogène est bénéfique dans le domaine de la santé. Pour l'imagerie médicale, étape cruciale dans la détection de pathologies à un stade natif, l'atome de fluor est indispensable.

Références

- [1] http://ansm.sante.fr/var/ansm_site/storage/original/application/7db1d82db7f5636b56170f59e844dd3a.pdf
- [2] O'Hagan D., Harper D.P., Fluorine-containing natural products, *J. Fluorine Chem.*, **1999**, 100, p. 127.
- [3] O'Hagan D., Schaffrath C., Cobb S.L., Hamilton J.T.G., Murphy C.D., Biochemistry: biosynthesis of an organofluorine molecule, *Nature*, **2002**, 416, p. 279.
- [4] Bégué J.-P., Bonnet-Delpon D., *Chimie bioorganique et médicinale du fluor*, CNRS Editions/EDP Sciences, **2005**.
- [5] <http://njardarson.lab.arizona.edu/sites/njardarson.lab.arizona.edu/files/Fluorinated%20Pharmaceuticals3.pdf>
- [6] Chiquet C., Thuret G., Perfluorocarbone liquides et chirurgie vitéo-rétinienne en 2011, *J. Fr. Ophtalmol.*, **2011**, 34, p. 663.
- [7] Pagot-Mathis V., Benouaich X., Mathis A., Rico-Lattes I., Dumoulin A., Tamponnement interne par huile de silicone lourde (Oxane Hd®) dans les décollements de rétine complexes, *J. Fr. Ophtalmol.*, **2006**, 29, p. 137.
- [8] Le Bars D., Fluorine-18 and medical imaging: radiopharmaceuticals for positron emission tomography, *J. Fluorine Chem.*, **2006**, 127, p. 1488.
- [9] Zhu L., Ploessi K., Kung H.F., PET/SPECT imaging agents for neurodegenerative diseases, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43, p. 6683.
- [10] Qin S., Caskey C.F., Ferrara K.W., Ultrasound contrast microbubbles in imaging and therapy: physical principles and engineering, *Phys. Med. Biol.*, **2009**, 54, p. R27.
- [11] Quail E., Microbubble ultrasound contrast agents: an update, *Eur. Radiol.*, **2007**, 17, p. 1995.



T. Billard

Thierry Billard

est directeur de recherche au CNRS à l'Institut de Chimie et Biochimie de Lyon (ICBMS, UMR 5246) et au CERMEP-Imagerie du vivant*.

Emmanuel Magnier

est directeur de recherche au CNRS à l'Institut Lavoisier de Versailles (UMR 8180)**.



E. Magnier

* Université Claude Bernard-Lyon 1, Bât. Raulin, 43 bd du 11 Novembre 1918, F-69622 Villeurbanne.

Courriel : thierry.billard@univ-lyon1.fr

** Université de Versailles-Saint-Quentin, ILV, Bât. Lavoisier, 45 avenue des États-Unis, F-78035 Versailles Cedex.

Courriel : emmanuel.magnier@uvsq.fr



CONGRÈS SCF 18
30 juin - 4 juillet 2018
Montpellier & Toulouse
www.scf18.fr

Fluor et mouillabilité de surface

Thierry Darmanin, Guilhem Godeau, Sonia Amigoni et Frédéric Guittard

Résumé	Cet article décrit les différents principes pour atteindre des propriétés superoléophobes, et en particulier l'importance des chaînes perfluorées.
Mots-clés	Superoléophobie, superhydrophobie, bioinspiration, mouillabilité, fluor.
Abstract	Fluorine and surface wettability This article reports the different principles to reach superoleophobic properties and particularly the importance of the perfluorinated chains.
Keywords	Superoleophobicity, superhydrophobicity, biosinspiration, wettability, fluorine.

Le fluor : un ami encore très précieux pour atteindre des propriétés superoléophobes.

Déposer un liquide pur ou complexe sur une surface revient à étudier sa mouillabilité et ses interactions privilégiées définies par le terme « adhésion ». La fabrication de surface anti-huile (l'huile étant définie ici comme un liquide incompatible avec l'eau) dite oléophobe voire superoléophobe est un challenge important puisqu'il faut générer un matériau possédant une énergie de surface nettement plus faible que la tension superficielle de l'huile. Cette condition est rarement atteinte : l'huile, comme par exemple un hydrocarbure de tension de surface généralement inférieure à 30 mN/m, a tendance à s'étaler ou mouiller la surface de l'ensemble des matériaux. Nous présentons ici des méthodes inspirées de la nature qui permettent d'éviter cet étalement ou même de supprimer les forces d'adhésion afin d'obtenir des matériaux superoléophobes.

Notions théoriques

Pour atteindre la superoléophobie, c'est comme pour faire un saut en hauteur : il faut de l'énergie pour passer au-dessus de la barrière énergétique entre le liquide considéré et la surface. Pour atteindre cette différence énergétique et pour un liquide donné, il faut donc ajuster les propriétés de surface. Dans le cas de la superoléophobie, il faut minimiser les interactions du matériau avec son milieu [1]. Une surface est dite superoléophobe si elle n'a quasiment pas d'interaction avec de l'huile quand son environnement est l'air ambiant. Cette faible interaction peut être apportée par l'ajustement de la combinaison de deux paramètres : la chimie de surface et la topographie (rugosité) du matériau considéré. La chimie de surface représente l'ensemble des interactions qu'une surface peut avoir avec son milieu. L'angle de contact pour une surface « lisse » (θ^Y) est donné par l'équation de Young [2] :

$$\cos \theta^Y = (\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) / \gamma_{LV}$$

où γ_{SV} est l'énergie de surface du matériau, γ_{LV} la tension de surface du liquide déposé et γ_{SL} la tension de surface entre le solide et le liquide.

Ainsi les matériaux à faible énergie de surface (γ_{SV}) sont *a priori* les mieux adaptés. Dans ce cas précis, il faut privilégier des matériaux intrinsèquement oléophobes car la « tension » de surface solide-liquide (γ_{SL}) est également très importante ;

c'est pour cela que les composés hautement hydrocarbonés qui ont une faible énergie de surface sont souvent à proscrire car leurs interactions avec les huiles (de même nature) sont très fortes. Parmi ces matériaux, il y a ceux à la fois intrinsèquement hydrophiles et oléophobes en surface comme certains matériaux inorganiques de synthèse ou ceux présents dans la nature. Il y a également ceux intrinsèquement hydrophobes et oléophobes comme par exemple ceux hautement fluorés ou composés de longues chaînes fluorées (C_nF_{2n+1}) qui permettent ainsi d'abaisser significativement l'énergie de surface [3]. L'expérience montre que seule la modification de la chimie de surface conduit uniquement à des matériaux hydrophobes (angle de contact à l'eau $\theta_{eau} < 130^\circ$) mais oléophiles (angle de contact à l'huile $\theta_{huile} < 90^\circ$), même si des produits fluorés sont utilisés [4].

Propriétés superoléophobes dans la nature

Cependant, dans la nature, de nombreuses espèces possèdent des propriétés de non-adhérence surprenantes, bien au-delà de ce que la chimie de surface seule peut atteindre [5]. Par exemple, les feuilles de lotus possèdent des propriétés dites superhydrophobes, c'est-à-dire que non seulement les angles de contact à l'eau sont très élevés ($\theta_{eau} > 150^\circ$), mais surtout que l'adhésion des gouttes d'eau (qui peut être mesurée par l'hystérèse de surface) est si faible qu'elles peuvent facilement glisser sur la surface à la manière d'un patineur [6-7]. Il a été démontré que cet effet est dû à une combinaison de cires hydrocarbonées hautement hydrophobes qui cristallisent en surface pour créer des micro- et nanostructures (rugosité adaptée qui diminue les points de contact avec la surface) (figure 1).

Dans ce cas, il est dit également que l'état de Cassie-Baxter [8] est favorisé car de l'air piégé à l'intérieur de ces structurations de surface est responsable de cet effet (figure 2).

Les feuilles de lotus sont-elles pour autant superoléophobes ? Absolument pas ! Elles sont mêmes superoléophiles. En effet, repousser une huile est beaucoup plus difficile que repousser de l'eau pour deux raisons : la tension de surface de l'huile est très faible, et les cires naturelles

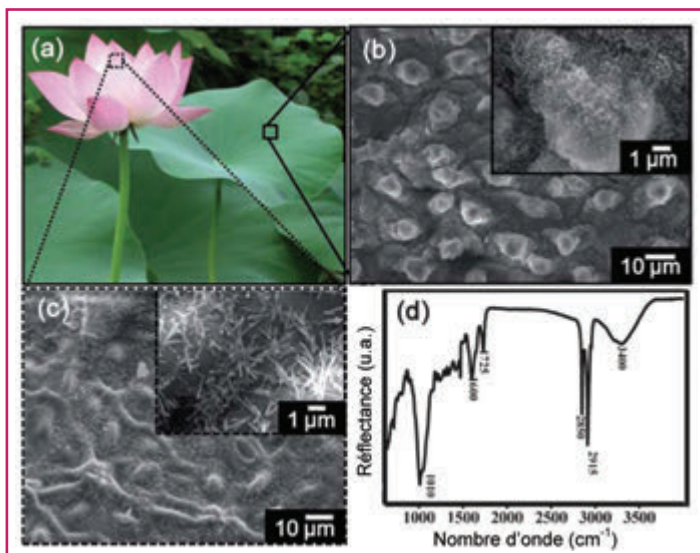


Figure 1 - a-c) Images d'une feuille de lotus à différents échelles ; d) spectre ATR-FTIR du sommet de la feuille (d'après [7] avec permission, © Royal Society of Chemistry, 2001).

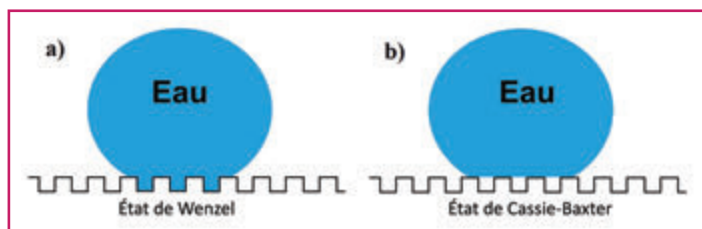


Figure 2 - Représentation schématisée d'une goutte d'eau sur une surface rugueuse dans un état (a) de Wenzel (adhésion) et (b) de Cassie-Baxter (non-adhésion).

sont intrinsèquement hydrophobes mais oléophiles et ont donc une très forte compatibilité avec l'huile.

Existe-t-il dans la nature des espèces superoléophobes sans la présence de chaînes ou de matériaux hautement fluorés ? Il a été montré très récemment que des collemboles, des insectes qui vivent sous terre, possèdent cette propriété très spécifique [9-10]. Ces insectes sont capables de repousser des liquides à faible tension de surface et possèdent également des propriétés anti-bioadhésives (figure 3). Afin d'obtenir ces propriétés exceptionnelles, ils ont développé sur leur surface des topographies extrêmement ordonnées avec des courbures dites réentrantes (comme des structures en forme de T ou de champignon) dont il a été démontré

qu'elles agissent comme des freins ralentissant le mouillage des huiles [11].

Fabrication de surfaces superoléophobes

Par exemple, des structures cylindriques en champignon avec des structures « doublement » réentrantes ont été rapportées dans la littérature [12]. Ces structures ont permis de repousser des liquides de tension de surface aussi faible que 11,9 mN/m (perfluorohexane), et cela sans utiliser de produits fluorés (figure 4). Ici, la première structure réentrante permet de repousser des liquides à faible tension de surface avec du fluor, et la seconde de s'affranchir du fluor.

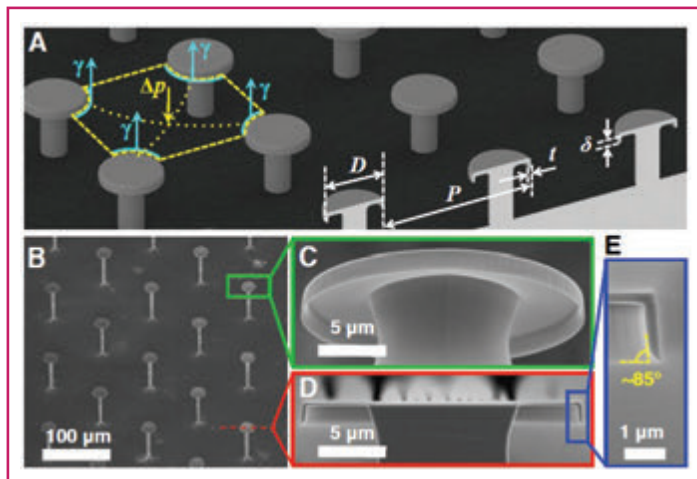


Figure 4 - Fabrication d'arrangements cylindriques avec des structures doublement réentrantes [12] (reproduit avec permission, © American Association for the Advancement of Science).

Cependant, ces structures sont extrêmement complexes à synthétiser et d'autres méthodes ont été développées afin d'atteindre des propriétés superoléophobes. C'est ici que les composés fluorés interviennent. Pour fabriquer des surfaces superoléophobes, les stratégies utilisées dans la littérature consistent souvent à structurer des surfaces en utilisant des composés fluorés pour leurs propriétés potentiellement hautement oléophobes et pour abaisser l'énergie de surface. Une des méthodes les plus utilisées est de structurer des surfaces puis d'ajouter une monocouche fluorée en extrême surface [13-14]. Par exemple, la première méthode reportée dans la littérature consistait en l'anodisation de substrats d'aluminium suivie de la modification de l'extrême surface avec un

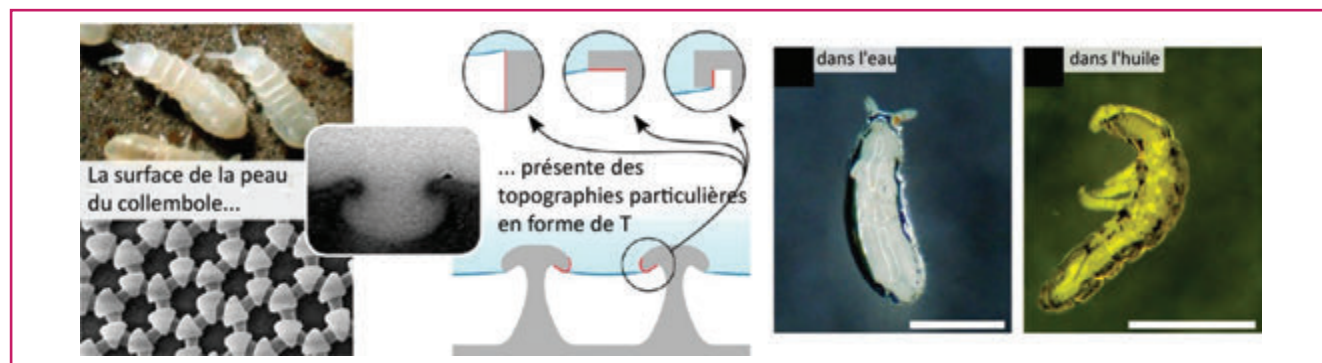


Figure 3 - Topographie de la peau du collembole *Orthonychiurus stachianus* (d'après [9] avec permission, © American Chemical Society, 2013).

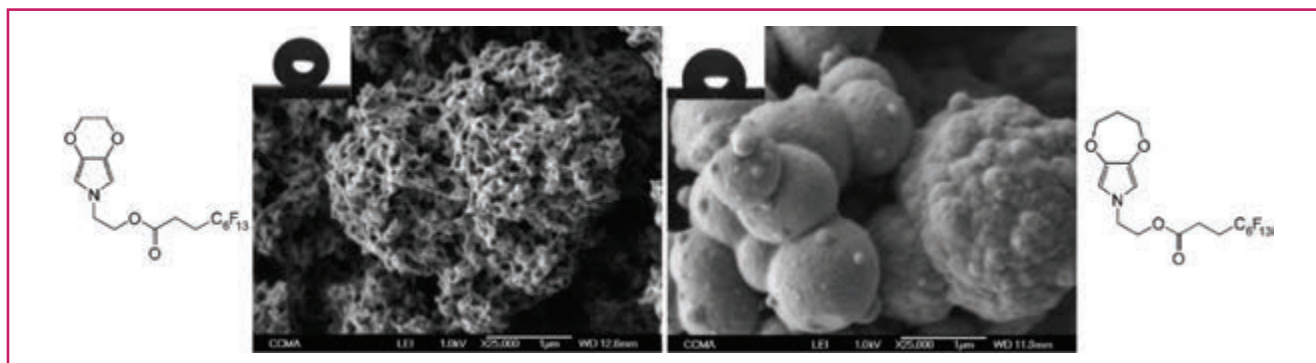


Figure 5 - Morphologie de surface et oléophobie de polymères conducteurs fluorés obtenus par électropolymérisation à partir de dérivés de l'EDOP (à gauche) et de dérivés du ProDOP (à droite) [18]. En encart : une goutte d'hexadécane en contact avec ces surfaces.

phosphate fluoré. De nombreuses méthodes peuvent être utilisées pour structurer des surfaces comme l'anodisation, des attaques chimiques, le traitement plasma, le laser, le dépôt chimique en phase vapeur, l'électrodéposition de métaux, les procédés hydrothermes ou encore l'utilisation de nanoparticules. Selon la nature du substrat à modifier en extrême surface, différents composés fluorés sont disponibles comme des thiols, phosphates, acides ou composés silylés. Une des méthodes les plus répandues consiste à utiliser des nanoparticules fluorées, par exemple des nanoparticules de silice (SiO_2) [15]. Des silsesquioxanes (POSS), qui sont des molécules chimiquement proches de SiO_2 mais en forme de cage, ont également été utilisées pour atteindre des propriétés superoléophobes après greffage de molécules hautement fluorées [11]. Par ailleurs, des matériaux fluorés structurés peuvent également être obtenus en attaquant un matériau intrinsèquement fluoré (PVDF, PTFE...) initialement lisse par traitement plasma ou laser [16]. Une autre méthode consiste en la déposition de matériaux fluorés structurés en utilisant différentes techniques comme les méthodes d'enduction, le spray, l'électrospinning, les dépôts en phase vapeur ou encore l'électropolymérisation [17].

Cette dernière technique peut s'appliquer parfaitement à l'électrodéposition de polymères conducteurs permettant la modulation ou la régulation des propriétés oléophobes à superoléophobes par le contrôle de la forme des nano/microstructures. En effet, en contrôlant la nature chimique du monomère et les paramètres électrochimiques, il a été possible d'obtenir des structurations de surface très variées comme des particules sphériques, des nanofibres, des nanotubes ou encore des nanofeuillets. Le greffage de chaînes fluorées a permis d'atteindre des propriétés superhydrophobes mais également superoléophobes « en une étape ». À titre d'exemple, les dérivés fluorés du 3,4-éthylènedioxythiophène (EDOT) ont montré les meilleures performances superoléophobes dues à la présence de microstructures et nanoporosités (figure 5) [18]. Sur ces surfaces, les angles de contact à l'hexadécane sont très élevés (jusqu'à 150°) tout en ayant une faible adhésion.

En utilisant des longs espaceurs alkyles et/ou des connecteurs polaires (comme des amides) entre le polymère et les chaînes fluorées, il a même été possible d'atteindre des propriétés superoléophobes avec de courtes chaînes fluorées (C_4F_9) afin de réduire la bioaccumulation potentielle des matériaux développés [19]. Des propriétés superoléophobes ont aussi été obtenues en utilisant cette stratégie à partir de dérivés du 3,4-éthylènedioxythiophène (EDOT), ce qui est dû à la présence de nanofibres de surface (figure 6) [20]. Ces propriétés peuvent également être amplifiées en électropolymérisant

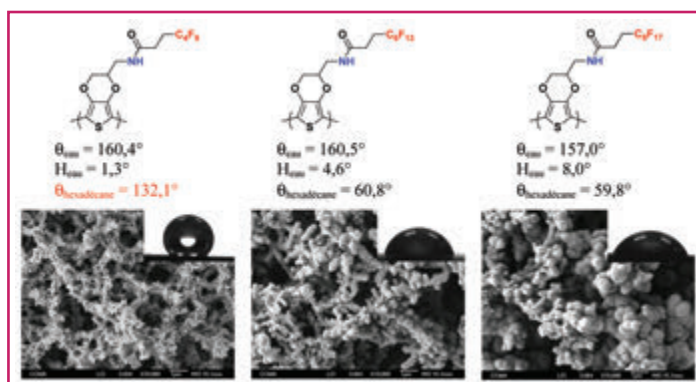


Figure 6 - Surfaces superoléophobes obtenues par électropolymérisation de dérivés de l'EDOT avec un connecteur amide [20].

ces monomères sur des surfaces déjà structurées comme des surfaces micro-plottées ou des grilles métalliques [21].

En copolymérisant avec des monomères contenant des motifs sensibles à des stimuli comme des fonctions acide carboxylique (sensibles au pH) ou des ammoniums quaternaires (sensibles à l'échange d'ions), il a également été possible d'obtenir des surfaces superoléophobes réversibles en fonction de ces stimuli [22].

Dans les approches précédemment citées, la chimie de surface est contrôlée initialement lors du choix du monomère et la morphologie de surface est contrôlée lors de la polymérisation. Cette méthode efficace nécessite la synthèse d'autant de monomères que de surfaces. Il s'agit donc d'une tâche fastidieuse. Pour parer à cet inconvénient, des approches alternatives ont été décrites. Dans ces nouvelles stratégies, un unique monomère est électropolymérisé en vue de développer des surfaces structurées plateformes susceptibles d'accepter, *a posteriori*, une grande variété de modifications. Dans cette approche, la fonctionnalisation (ici le passage de la propriété hydro- et oléophobe) intervient après la polymérisation : on parle alors de *post-fonctionnalisation*. Cette approche a connu une forte expansion ces dix dernières années, notamment avec l'avènement de la chimie clic [23]. Si la *post-fonctionnalisation* est aujourd'hui largement employée pour la fonctionnalisation de polymère conducteur, son utilisation pour l'élaboration de surfaces oléophobes est moins connue. Deux réactions ont tout particulièrement été étudiées : la réaction de Huisgen et celle de Staudinger Vilarassa (figure 7) [24].

Considérée par beaucoup comme le fer de lance de la chimie clic, la réaction de Huisgen [25] est aujourd'hui incontournable dans le domaine de la *post-fonctionnalisation*

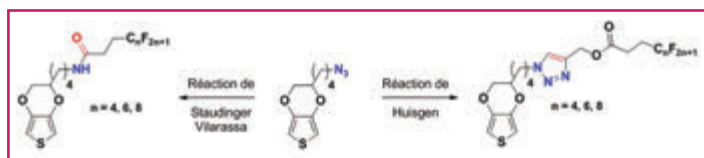


Figure 7 - Synthèse de monomères par réaction de Huisgen et de Staudinger-Vilarassa [24].

et il est donc naturel qu'elle ait été étudiée. Particulièrement attractive dans sa version catalysée au cuivre décrite par Meldall puis Sharpless [26], elle permet la formation en une étape d'un motif 1,2,3-triazole à partir d'un groupement azoture et d'un alcyne vrai. Cette réaction a pu être utilisée avec succès pour élaborer des surfaces hautement fluorées aussi bien à partir de surfaces présentant des groupements azoture que des surfaces présentant des motifs alcyne vrai. La *post*-fonctionnalisation de surfaces par de nombreuses chaînes semiperfluorées ou des chaînes mixtes hydrocarbonées/perfluorées a pu être réalisée avec succès. Les surfaces ainsi *post*-fonctionnalisées ont pu être caractérisées pour leur morphologie et leur mouillabilité notamment pour caractériser leur comportement oléophobe (figure 8) [27]. Il a été mis en évidence une influence très importante de la *post*-fonctionnalisation par la réaction de Huisgen sur la morphologie de surface et par conséquent sur la mouillabilité.

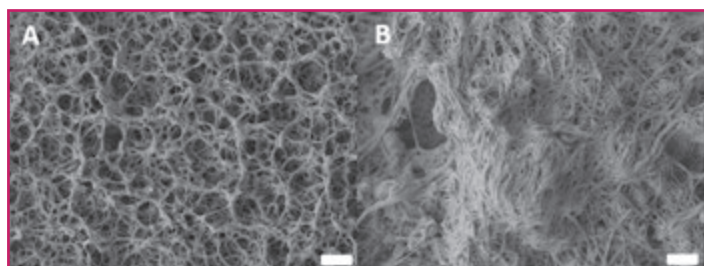


Figure 8 - Surfaces obtenues avant (A) et après (B) *post*-fonctionnalisation par la réaction de Huisgen [27].

Également basée sur la réactivité du motif azoture, la réaction de Staudinger-Vilarassa est moins populaire [28]. Reposant sur les travaux de Hermann Staudinger, elle débute par la formation d'un motif iminophosphorane par réaction entre une phosphine et un groupement azoture. L'iminophosphorane peut alors réagir sur différents motifs électrophiles, dont la nature induit celle du motif formé. Dans le cas de la réaction de Staudinger-Vilarassa, le centre électrophile est un motif acide carboxylique activé et la réaction conduit à la formation d'un amide. La forme activée de l'acide peut être un anhydride, un chlorure d'acyle, un ester O-succinimide ou simplement un acide carboxylique activé *in situ* par un carbodiimide. L'utilisation d'acides carboxyliques semiperfluorés pour la *post*-fonctionnalisation de surface par la réaction de Staudinger-Vilarassa a conduit à l'obtention de surfaces hautement oléophobes avec des angles de contact dépassant les 130° à l'hexadécane (figure 9) [29].

Bien que très efficaces, les réactions de Staudinger-Vilarassa et de Huisgen présentent néanmoins un inconvénient : elles conduisent à la formation de liens irréversibles. L'utilisation de chimie alternative, comme par exemple la chimie du soufre, est intéressante au regard des réactions de *post*-fonctionnalisation plus traditionnelles. Les motifs thiols sont capables de former spontanément des liens disulfures avec d'autres thiols, ces liens pouvant se former ou se rompre selon les conditions oxydoréductrices du milieu.

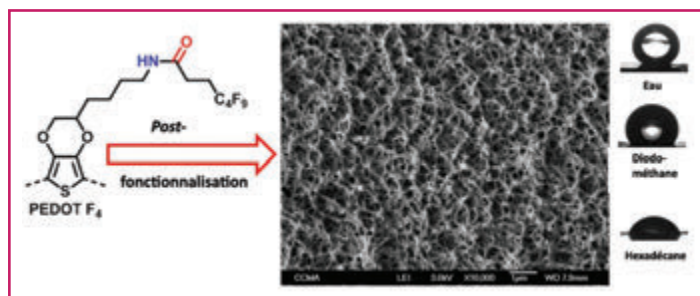


Figure 9 - Surfaces obtenues après *post*-fonctionnalisation par la réaction de Staudinger-Vilarassa [29].

En faisant appel à des motifs thiols semiperfluorés, cette approche est une voie de *post*-fonctionnalisation efficace et originale pour l'élaboration de surfaces conductrices aux propriétés oléophobes réversibles [30].

Conclusion

La découverte du fluor a conduit à des matériaux aux propriétés remarquables dans tous les domaines scientifiques et pour de nombreuses applications industrielles, notamment par la mise en évidence de leur propriété de surface hautement hydrophobe. Ces matériaux modèles ont également permis aux scientifiques, par des études conjointes en écotoxicité et dans les matériaux biomimétiques, de dépasser ces propriétés hydrophobes en (re)découvrant les qualités exceptionnelles déjà présentes dans la nature, c'est-à-dire la superhydrophobie, avec des valeurs d'hystérésis modulables. Ceci a été obtenu avec des matériaux sans fluor ou possédant de faibles longueurs de chaîne fluorée, permettant une écotoxicité favorable.

Cependant, pour atteindre la superoléophobie, la présence du fluor est à ce jour une condition nécessaire. Cette propriété peut être parfaitement atteinte grâce aux développements récents décrits dans cet article.

Références

- [1] Bellanger H., Darmanin T., Taffin de Givenchy E., Guittard F., Chemical and physical pathways for the preparation of superoleophobic surfaces and related wetting theories, *Chem. Rev.*, **2014**, 114, p. 2694.
- [2] Young T., An essay on the cohesion of fluids, *Philos. Trans. R. Soc. London*, **1805**, 95, p. 65.
- [3] Honda K. *et al.*, Effect of surface molecular aggregation state and surface molecular motion on wetting behavior of water on poly(fluoroalkylmethacrylate) thin films, *Macromolecules*, **2010**, 43, p. 454.
- [4] Genzer J., Efimenko K., Creating long-lived superhydrophobic polymer surfaces through mechanically assembled monolayers, *Science*, **2000**, 290, p. 2130.
- [5] Darmanin T., Guittard F., Superhydrophobic and superoleophobic properties in nature, *Mater. Today*, **2015**, 18, p. 273.
- [6] Koch K., Bhushan B., Barthlott W., Multifunctional surface structures of plants: an inspiration for biomimetics, *Prog. Mater. Sci.*, **2009**, 54, p. 137.
- [7] Afsal M., Chen L.-J., Anomalous adhesive superhydrophobicity on aligned ZnO nanowire arrays grown on a lotus leaf, *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21, p. 18061.
- [8] Cassie A.B.D., Baxter S., Wettability of porous surfaces, *Trans. Faraday Soc.*, **1944**, 40, p. 546.
- [9] Hensel R. *et al.*, Wetting resistance at its topographical limit: the benefit of mushroom and serif T structures, *Langmuir*, **2013**, 29, p. 1100.
- [10] Helbig R., Nickerl J., Neinhuis C., Werner C., Smart skin patterns protect springtails, *Plos One*, **2011**, 6, e25105.
- [11] Tuteja A. *et al.*, Designing superoleophobic surfaces, *Science*, **2007**, 318, p. 1618.
- [12] Liu T., Kim C.-J., Turning a surface superrepellent even to completely wetting liquids, *Science*, **2014**, 346, p. 1096.
- [13] Yao X., Gao J., Song Y., Jiang L., Superoleophobic surfaces with controllable oil adhesion and their application in oil transportation, *Adv. Funct. Mater.*, **2011**, 21, p. 4270.
- [14] Li S., Jin M., Yu C., Liao M., Wetting behavior of superhydrophobic surface in the liquid influenced by the existing of air layer, *Colloids Surf. A*, **2013**, 430, p. 46.

- [15] Motlagh N.V., Birjandi F.C., Sargolzaei J., Shahtahmassebi N., Durable, superhydrophobic, superoleophobic and corrosion resistant coating on the stainless steel surface using a scalable, *Appl. Surf. Sci.*, **2013**, 283, p. 636.
- [16] Ellinas K. *et al.*, Plasma micro-nanotextured, scratch, water and hexadecane resistant, superhydrophobic, and superamphiphobic polymeric surfaces with perfluorinated monolayers, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**, 6, p. 6510.
- [17] Choi G.-R. *et al.*, Superamphiphobic web of PTFEMA fibers via simple electrospinning without functionalization, *Macromol. Mater. Eng.*, **2010**, 295, p. 995.
- [18] Darmanin T., Guittard F., Molecular design of conductive polymers to modulate superoleophobic properties, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, p. 7928.
- [19] Darmanin T., Guittard F., Highly oleophobic properties of PEDOP polymers with short perfluorobutyl chains separated by long alkyl spacers and amido connectors, *Macromol. Chem. Phys.*, **2013**, 214, p. 2036.
- [20] Darmanin T., Guittard F., Superoleophobic surfaces with short fluorinated chains?, *Soft Matter*, **2013**, 9, p. 5982.
- [21] Darmanin T., Bombera R., Colpo P., Valsesia A., Laugier J.-P., Rossi F., Guittard F., Bioinspired rose petal-like substrates generated by electropolymerization on micropatterned gold substrates, *ChemPlusChem*, **2017**, 82, p. 352.
- [22] Taleb S., Darmanin T., Guittard F., Superoleophobic/superhydrophobic PEDOP conducting copolymers with dual-responsivity by voltage and ion exchange, *Mater. Today Commun.*, **2016**, 6, p. 1.
- [23] Kolb H.C., Finn M.G., Sharpless K.B., Click chemistry: diverse chemical function from a few good reactions, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, p. 2004.
- [24] Godeau G., N'Na J., El Kout E., Ben Trad R., Darmanin T., El Kateb M., Beji M., Guittard F., Staudinger Vilarassa reaction versus Huisgen reaction for the control of surface hydrophobicity and water adhesion, *Polymer. Adv. Tech.*, **2016**, 27, p. 993.
- [25] Huisgen R., *In 1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*, Wiley, **1984**.
- [26] Rostovtsev V.V., Green L.G., Fokin V.V., Sharpless K.B., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2002**, 41, p. 2596.
- [27] Godeau G., Darmanin T., Guittard F., Hydrocarbon/perfluorocarbon mixed chain azides for surface post-functionalization, *J. Fluorine Chem.*, **2016**, 184, p. 8.
- [28] Burés J., Martín M., Urpí F., Vilarrasa J., Catalytic Staudinger-Vilarrasa reaction for the direct ligation of carboxylic acids and azides, *J. Org. Chem.*, **2009**, 74, p. 2203.
- [29] Godeau G., Darmanin T., Guittard F., Ante versus post-functionalization to control surface structures with superhydrophobic and superoleophobic properties, *RSC Adv.*, **2015**, 5, p. 63945.
- [30] Godeau G., Ben Taher Y., Pujol M., Guittard F., Darmanin T., Perfluorinated ProDOT monomers for superhydrophobic/oleophobic surfaces elaboration, *J. Fluorine Chem.*, **2016**, 191, p. 91.



T. Darmanin



G. Godeau



S. Amigoni



F. Guittard

Thierry Darmanin (auteur correspondant), Guilhem Godeau et Sonia Amigoni sont maîtres de conférences, et Frédéric Guittard, professeur des universités, à l'Université Côte d'Azur*.

* Université Côte d'Azur, NICE Lab, IMREDD, F-06200 Nice.
Courriel : thierry.darmanin@unice.fr



LabCollector
www.labcollector.com



SOLUTION MODULAIRE DE CAHIER ET DE GESTION DE LABORATOIRE

Trouver



Construire



Insérer



CENTRALISE LA GESTION DE VOTRE INVENTAIRE
gestion de stocks, système de code barres intégré

OPTIMISE LA TRAÇABILITÉ DE VOS ÉCHANTILLONS
emplacement, historique des entrées/sorties

RÉPERTORIE VOS RÉSULTATS GRÂCE AU CAHIER DE LABORATOIRE ÉLECTRONIQUE (ELN)
signature électronique, partage sécurisé



VERSION GRATUITE

Scientists to Scientists



AgileBio Paris, 01 41 79 15 85
contact@agilebio.com

Solution adoptée dans plus de 600 laboratoires dans le monde !

Quelles histoires et quelles philosophies pour les enseignants de chimie ?



Histoires de la chimie ? Philosophies de la chimie ? *A priori*, ces thématiques semblent fort éloignées des préoccupations des enseignants. Le programme à traiter est trop chargé pour se payer le luxe de perdre du temps voire d'ennuyer nos étudiants et/ou élèves avec des discussions oiseuses sur les théories du passé, fausses de surcroît. Et d'abord pourquoi cet emploi du pluriel ? N'y a-t-il pas qu'une seule histoire, celle qui mène nécessairement au savoir que nous enseignons aujourd'hui ? N'y a-t-il pas qu'une philosophie de la science, celle qui montre en quoi elle est une connaissance véritable et distincte du reste, qui n'est que croyance et superstition ?

La journée thématique « Histoires et philosophies de la chimie, quels apports pour son enseignement ? »⁽¹⁾, organisée par la division Enseignement-Formation (DEF) de la Société Chimique de France (SCF) le 18 janvier dernier avec le partenariat du groupe d'Histoire de la chimie de la SCF et du groupe physique-chimie de l'Inspection générale de l'Éducation nationale (IGEN), avait d'abord pour objectif de s'attaquer à ces préjugés. Non, la chimie n'a pas suivi

un cheminement linéaire et unique ; elle est une expérience plurielle, faite d'approches différentes dont la coexistence fait précisément la richesse. Non, l'opposition entre croyances et savoir scientifique ne va pas de soi et mérite d'être pensée lors de l'enseignement des sciences. Il y a même urgence⁽²⁾... Nous ne pouvons plus nous contenter d'affirmer la supériorité de la science sur les autres champs de la pensée, estimant que nos élèves et étudiants l'accepteront comme une vérité révélée. Enfin non, s'intéresser à l'histoire de la chimie, ce n'est pas regarder dans le rétroviseur. Bien au contraire, l'approche historique, sous réserve qu'elle soit un tant soit peu maîtrisée par l'enseignant, permet un enseignement plus moderne et plus stimulant. La chimie est une belle invention de l'esprit humain. Elle a suscité de nombreuses interrogations. Qu'est-ce que la matière, pourquoi et comment se transforme-t-elle ? La science a-t-elle pour vocation la satisfaction de notre curiosité ou bien ne vaut-elle que par ses retombées techniques ? Et puis la chimie est une aventure humaine. Retracer le parcours de celles et ceux qui l'ont faite, décrire leur passion dévorante pour cette discipline à laquelle ils ont choisi de consacrer leur vie permet de rendre notre discipline plus attractive.

Mais soyons réalistes. Nous, chimistes, n'allons pas nous improviser historiens et philosophes. En revanche, nous pouvons enrichir notre discours en croisant, en dialoguant, en prêtant davantage l'oreille aux historiens et aux philosophes. Cette journée thématique visait précisément à créer un espace de parole libre et d'échange au sein d'une population hétéroclite, faite d'enseignants du secondaire, du supérieur, d'historiens, de philosophes, de chercheurs en chimie, de didacticiens, de spécialistes de la pensée critique... Il s'agissait de susciter une ambiance de créativité propice à l'innovation. Nous avons ainsi discuté de sujets aussi divers et passionnants que le rôle des illustrations historiques dans l'enseignement de la chimie, la reconstruction pédagogique des concepts, les apports multiples de l'histoire dans l'enseignement, l'enseignement des sciences comme outil de développement de la pensée critique du citoyen, la modélisation en chimie, la nature de la connaissance scientifique, pour finalement nous poser – enfin ! – la question « Qu'est-ce que la chimie ? ».

Au cours de cette journée, quelques idées sont ressorties. La première est que l'histoire des sciences doit être intégrée à l'enseignement, et pas enseignée à part. Ce travail doit être réalisé, autant que faire se peut, à partir des sources primaires, d'autant plus que celles-ci sont désormais facilement accessibles. Autre source intéressante : l'iconographie scientifique, qui pourrait être avantageusement exploitée comme support pédagogique. Concernant l'enseignement de la chimie, plusieurs difficultés ont été pointées. L'appropriation de concepts abstraits est l'un des obstacles qui se trouve

fréquemment sur le chemin de l'apprenant. Analyser l'élaboration et l'évolution de ces concepts permet de faciliter cette appropriation. La recherche de représentations chez les élèves et étudiants est une autre difficulté, qu'il faut absolument prendre en considération. Il faut travailler sur ces représentations (même erronées), les critiquer plutôt que les éluder, approche qui ne peut rendre notre enseignement que plus stimulant. Reste la question du rôle d'un cours de science, de chimie en particulier. La mise en place de la pensée critique chez le citoyen est une donnée importante, à ne pas négliger. Mais il s'agit d'un processus à cinétique lente... Enfin, la science – la vraie ! – ne correspond pas toujours à l'image que l'on s'en fait ; s'intéresser à la nature de la science et à l'épistémologie devrait faire aussi partie de la démarche des enseignants.

Au final, qu'en est-il ressorti ? Beaucoup d'enthousiasme, de passion, de fougue, et quelques fois d'émportements chez les participants et l'envie de se retrouver très bientôt. Et aussi les productions qui constituent ce dossier, dans lesquelles nous invitons le lecteur – qu'il soit enseignant ou non – à se plonger.

Enfin, sur une idée du professeur Pierre Laszlo, auteur de nombreux ouvrages destinés à l'enseignement et à la vulgarisation de la chimie, nous avons travaillé à l'élaboration d'une bibliothèque « idéale » d'histoire et de philosophie de la chimie⁽³⁾.

Les organisateurs remercient celles et ceux sans qui cette journée n'aurait pas pu avoir lieu : la DEF de la SCF, le groupe d'Histoire de la chimie et sa présidente Danielle Fauque, la Fondation de la Maison de la Chimie, l'Union des professeurs de physique et de chimie, ainsi que le groupe de Physique-chimie de l'IGEN, en particulier Marie-Blanche Mauhourat pour le lancement de la journée. Merci infiniment également à Marie Guitou, Franck Launay, Jérôme Randon, Françoise Brénon et Jean-Pierre Foulon, pour leur aide précieuse, Odile Marcombes, Jeanne-Laure Dormieux, Marc-Olivier Reula, Julien Pouard, Émilie Ramel et Nathalie Pierquet, les équipes techniques du lycée Pierre-Gilles de Gennes – ENCPB qui a accueilli la journée, ainsi que Marc Holfeltz pour la captation vidéo.

Xavier Bataille et Vangelis Antzoulatos,
organisateurs de la journée

- (1) Le programme de la journée ainsi que les vidéos des interventions sont disponibles sur le site de la Société Chimique de France : www.societechimiquedefrance.fr/Archives-JTE.html, dont la vidéo de l'intervention de Pierre Laszlo, qui avait été annulée le 18 janvier et a été enregistrée le 7 juin au siège de la SCF. En plus des conférences, des ateliers, animés par Francis Beaubois, Estelle Juteau-Vigier, Yann Guillou, Mohamed Soudani et Filip Decaster et dont les résumés sont disponibles sur www.societechimiquedefrance.fr/IMG/pdf/resumes_jt_hec_18_janvier_encpb2.pdf, ont permis à plusieurs enseignants et chercheurs de présenter leurs travaux. D'autre part, un stand a été dédié au site Médiachimie (www.mediachimie.org) et l'éditeur Dunod a présenté une sélection d'ouvrages consacrés à l'histoire des sciences.
- (2) Les textes officiels font d'ailleurs état d'une nécessité d'intégrer cette réflexion dans les enseignements. Dans le préambule du programme de physique-chimie en terminale S, on lit ainsi : « *La connaissance objective et rationnelle doit être distinguée de l'opinion et de la croyance.* » Dans le préambule des programmes de physique-chimie des classes de seconde générale et premières S et L-ES, on peut encore lire : « *Contrairement à la pensée dogmatique, la science n'est pas faite de vérités révélées intangibles, mais de questionnements, de recherches et de réponses qui évoluent et s'enrichissent avec le temps.* » Dans le texte du socle commun (*Journal officiel de la République française* n° 78 du 2 avril 2015), la même idée est développée : « *La démarche scientifique a pour objectif d'expliquer l'Univers, d'en comprendre les évolutions, selon une approche rationnelle privilégiant les faits et hypothèses vérifiables, en distinguant ce qui est du domaine des opinions et croyances.* »
- (3) Cette bibliothèque idéale est disponible en annexe téléchargeable librement sur www.lactualitechimique.org, page liée à cet article. Elle est également en ligne sur la page du groupe d'Histoire de la chimie : www.societechimiquedefrance.fr/IMG/pdf/bibliographie_histoire_chimie_v2_juin_2017-2.pdf



X. Bataille

Xavier Bataille

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



V. Antzoulatos

Vangelis Antzoulatos

est enseignant en BTS au lycée de l'Escaut de Valenciennes, membre associé du laboratoire Savoirs, Textes, Langages, Université de Lille 1.

* Contacts : xavierbataille@free.fr ; vangelis.antzoulatos@gmail.com



Photo : H. Hadi/SCF, DR.

Quelques bonnes raisons d'intégrer l'histoire de la chimie dans l'enseignement

Éric Jacques et Xavier Bataille

Résumé Cet article propose d'apporter quelques arguments à l'appui de la thèse défendant l'utilisation de l'histoire et de la philosophie de la chimie dans l'enseignement. L'histoire de la chimie permet en effet non seulement de contextualiser et de devenir un outil d'enseignement, mais aussi d'illustrer la démarche scientifique, la réussite par l'erreur, la richesse historique des concepts, l'incarnation de ses idées par ses acteurs. Elle permet de rappeler qu'elle est une aventure humaine impliquant des devoirs et des responsabilités. Elle est source de vocations, d'innovations et d'interrogations si riches et multiples qu'elle interroge autant les apprenants que les enseignants.

Mots-clés Enseignement, chimie, histoire, philosophie, innovation, formation.

Abstract **Some good reasons for teaching history of chemistry**
This article shows how history and philosophy of chemistry could be taught. In fact, history of chemistry allows students to be connected with the background of the history, the process of investigation, the error approach, to know that chemistry contains a lot of concepts and ideas due to scientific actors, and also to remember that these human adventures involve duties and responsibilities for the chemists. Source of vocation and innovation, history of chemistry is also at the origin of many questions both for students and teachers.

Keywords Teaching, chemistry, history, philosophy, innovation, professional training.

L'histoire de la chimie n'est pas seulement un vernis que l'on dépose sur un cours. Bien utilisée et exploitée sous différentes formes, elle peut venir en aide et servir tant le professeur que l'étudiant dans les différentes phases de l'enseignement et de l'apprentissage. Ainsi, face aux difficultés, l'histoire des sciences et l'épistémologie représentent une source dans laquelle il sera possible de puiser afin de les surmonter.

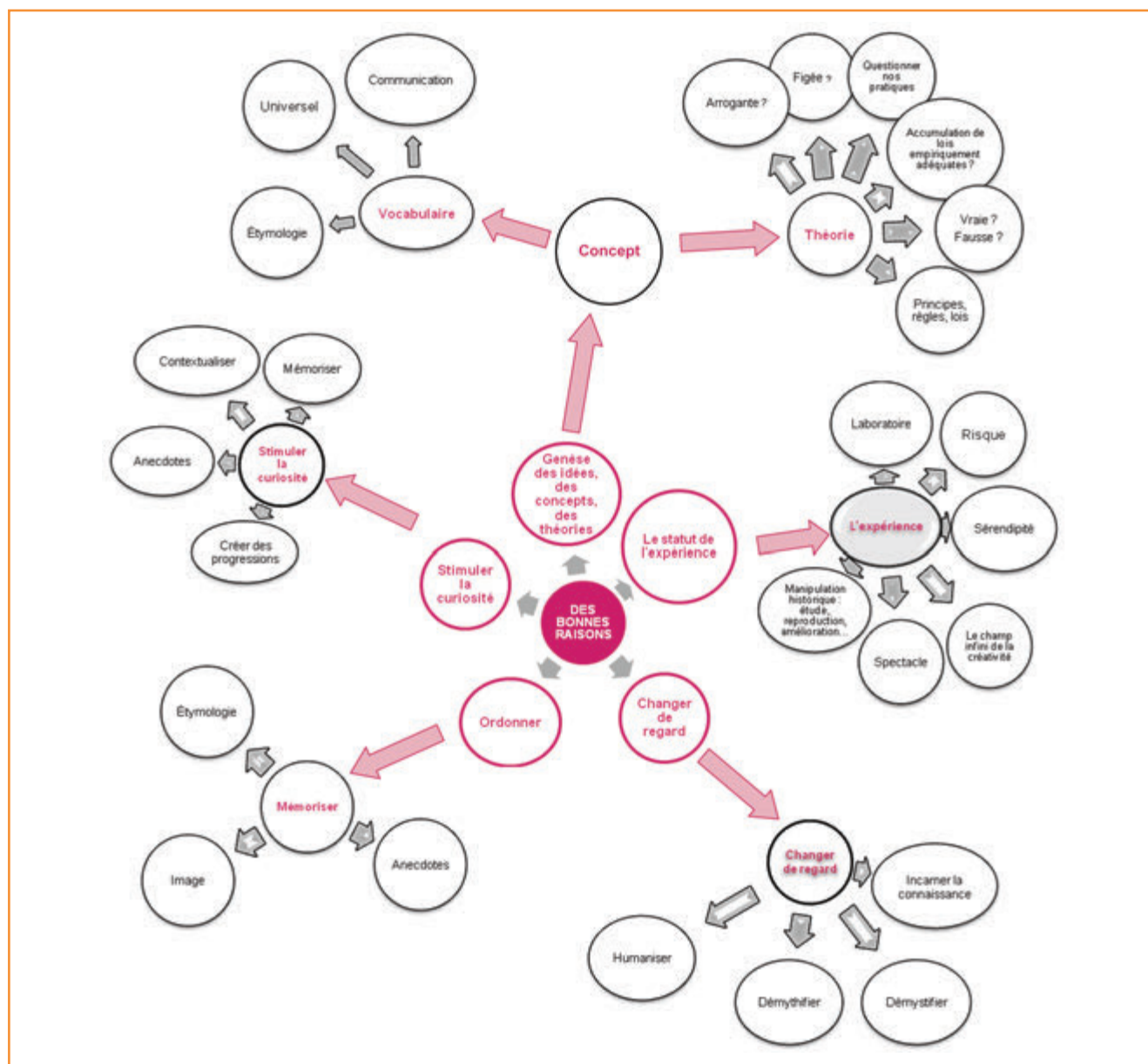
Nous avons essayé de lister quelques bonnes raisons d'intégrer de l'histoire des sciences et de l'épistémologie dans un cours de chimie. Elles peuvent permettre de :

- stimuler la curiosité, voire susciter des vocations ;
- incarner une science trop souvent présentée comme un corpus monolithique et achevé ;
- introduire des idées et des concepts ;
- organiser ses connaissances ;
- remédier à des difficultés d'appropriation des connaissances en chimie ;
- retracer la genèse d'un concept, d'un modèle, d'une théorie ;
- contextualiser le savoir et faciliter son apprentissage ;
- utiliser l'histoire comme support de progressions pédagogiques ;
- s'imprégner de la méthodologie des historiens et se méfier des apocryphes, comme des hagiographies ;
- se poser la question de l'histoire de la science (écrite par les vainqueurs ?) présentée comme objective mais peut-être construite *a posteriori* ;
- exploiter les expériences historiques (les étudier, les reproduire, les améliorer) ;

- se rappeler que l'on utilise des modèles qui se doivent d'être validés et qui présentent des limites ;
- changer le regard sur la science (et la chimie en particulier) et ceux et celles qui la font ;
- rappeler que le scientifique a un devoir éthique et moral ;
- questionner les modes de pensées dictés par les habitudes ;
- questionner nos pratiques éducatives ;
- questionner notre rapport au savoir ;
- questionner la démarche scientifique ;
- démy(s)t(h)ifier la science ;
- relativiser son propre savoir et la notion d'expert scientifique ;
- utiliser, réinvestir le savoir-faire des philosophes pour avoir un regard critique sur la chimie, comme science et comme technologie ;
- interroger les contours de la chimie en tant que discipline scientifique, quelles en sont les méthodes propres, les spécificités et les objets ;
- développer le sens de l'innovation, de la créativité ;
- et peut-être encore bien d'autres...

Détaillons un peu...

Stimuler la curiosité est l'une des premières actions que l'on peut réussir grâce à l'histoire des sciences. En effet, celle-ci regorge d'anecdotes, incidents, accidents, rebondissements, petites et grandes histoires qui vont pouvoir capter l'attention du public. Le choix doit cependant être réfléchi et correspondre à un but précis. Il est par exemple inutile de dire que Lavoisier est mort guillotiné en mai 1794 parce qu'il était



L'ensemble des bonnes raisons a été positionné sur cette carte heuristique.

collecteur d'impôts. Par contre, montrer que c'est parce qu'il était fermier général et donc comptable, qu'il put avoir l'idée de transposer les bilans financiers aux bilans en masse d'espèces chimiques donne une entrée en matière intéressante. Évoquer les aventures de Berthollet en Égypte [1], présenter la découverte des composés isomères par Berzelius, Wöhler et Liebig comme un mystère, suivre Pasteur dans son enquête sur les acides tartrique et paratartrique..., il est possible de faire autre chose au début d'un cours qu'une introduction conceptuelle ou un rappel de notions afin de pouvoir entrer dans le vif du sujet. L'accroche interpelle le public, mais attention à ce que les étudiants ne mémorisent pas que l'anecdote.

Incarner une science trop souvent présentée comme un corpus monolithique et achevé. La science est le fruit de la créativité humaine. En raconter l'histoire revient à l'incarner, à montrer que derrière les expériences, les concepts, les lois et les équations, se cachent des hommes, des opposants et des partisans, des heurts, des encensements et

des disgrâces, un décor, une époque, un contexte qui vont permettre de pouvoir introduire et cerner les modèles que l'on utilise en chimie.

Introduire des idées et des concepts permet de montrer que la science s'appuie sur des théories de nature variable, bien utiles pour modéliser notamment ce qui est le propre de la chimie, l'invisible atome. Pour le décrire, il est ainsi possible d'évoquer Démocrite pour qui « *Les atomes sont illimités en grandeur et en nombre [...]. Le feu, l'air, la terre, l'eau, ce sont des ensembles d'atomes incorruptibles et fixes en raison de leur fermeté* » [2]. On montre alors que la représentation d'un concept dépend de l'époque à laquelle est attaché son concepteur. On peut également s'imprégner de modèles plus récents comme celui de Thomson [3] ou de Lewis dont la forme cubique sera une vraie surprise même s'il décrit de manière assez précise la composition de l'atome : « *L'atome est composé d'un cœur et d'un extérieur ou couche qui contient des électrons négatifs en nombre égal à l'excès de charges positives contenues dans le noyau* » [4]. Cette

répartition des électrons dans les couches, sphérique cette fois, sera de son côté décrite dans le modèle de Kossel [5]. Il existe donc, en puisant dans l'histoire, différents modèles adaptables à différents niveaux d'apprentissage. Utiliser l'histoire des sciences, c'est aussi introduire une progressivité dans notre présentation des connaissances. Si certaines théories contemporaines paraissent compliquées, c'est parce qu'elles se sont complexifiées au cours du temps, à partir d'un point de départ simple. Montrer cette construction permet de mieux accepter la complexité du concept.

Organiser ses connaissances. Avoir une vision de l'évolution historique d'une technique, d'un concept ou d'une théorie permet de mieux la comprendre, donc de mieux la retenir, par augmentation du nombre de points d'ancrages mémoriels. Face aux néologismes, aux origines complexes des termes de chimie, aux étymologies difficiles à cerner, à la polysémie de certains mots, il y a de quoi comprendre les difficultés et les obstacles rencontrés par les étudiants dans leur apprentissage.

L'histoire des sciences permet donc de **remédier à des difficultés d'appropriation**.

Retracer la genèse, c'est comprendre l'idée, le concept ou la technique au-delà de sa simple fonctionnalité. Cela permet également une meilleure mémorisation en associant l'idée à un personnage, à une définition, à une histoire. Prenons le cas de l'électronégativité. D'où vient ce terme ? Pourquoi n'utilise-t-on plus le terme d'électropositivité ? La réponse en revient justement à son concepteur, Berzelius : « *J'appelle substances électropositives, celles qui, dans les décompositions opérées par la pile électrique se rangent autour du pôle positif et électro-négatives celles qui se rassemblent autour du pôle négatif* » [6]. Au cours du temps, la signification des termes a donc changé et le concept d'électronégativité a évolué jusqu'à faire disparaître l'électropositivité. Comment le comprendre sans l'histoire des sciences ?

Contextualiser le savoir pour faciliter son apprentissage découle alors de ce qui vient d'être dit. L'enseignant pense parfois enseigner des évidences qui, sans formation didactique, posent invariablement problème. La contextualisation est un bon moyen de montrer comment les savants et les scientifiques ont fait pour construire et faire avancer la science en franchissant ces obstacles initiaux que sont les mots et les idées qu'on leur associe. On peut aussi montrer que par le passé, même de grands chimistes se mirent en danger au laboratoire, ce qui permet de faire reposer le discours sur la sécurité sur des cas concrets. On peut citer Gay-Lussac, Davy, Berzelius, blessés plusieurs fois, ou encore Dulong, victime d'une explosion de chlorure d'azote (NCl_3) qui lui fit perdre un œil et plusieurs doigts [7].

Utiliser l'histoire comme support de progressions pédagogiques. Parmi les nombreuses techniques utilisées pour enseigner la chimie organique [8], l'approche historique fonctionne particulièrement bien.

Se rappeler que l'on utilise des modèles qui se doivent d'être validés et qui présentent des limites. Nombreux sont les exemples où, au cours du temps, les modèles ont été complétés, modifiés, améliorés..., mais est-ce pour autant que ceux utilisés aujourd'hui sont nécessairement les bons ? Non, ce sont ceux que l'on accepte.

Changer le regard sur la chimie et ceux qui la font en enseignant les sciences comme une aventure faite d'investigations, d'essais et d'erreurs : l'histoire des sciences montre que la chimie n'est en rien figée mais incarnée par ses acteurs dont les caractères, les influences, les engagements eurent un rôle dans son évolution. Rappelons que tous les (grands) chimistes ne le devinrent que par l'apprentissage, le travail, l'obstination et la passion : Dalton était météorologue, Joule brasseur, Priestley prédicateur, Lavoisier avocat, Vauquelin pharmacien, Berthollet médecin...

Questionner les modes de pensée dictés par les habitudes. Si l'histoire des sciences doit permettre au professeur de transmettre des savoirs et d'interroger ses étudiants, elle permet également de l'interroger lui-même sur ses pratiques, ses démarches et la finalité de son enseignement. Un enseignant en science enseigne-t-il les sciences ou la démarche scientifique ? L'étude de l'histoire de sa discipline couplée à la philosophie ne l'incite-t-elle pas dans certains cas à remettre en question ce qu'il croit savoir avec certitude ?

Ce qui précède amène nécessairement à questionner nos pratiques éducatives et notre rapport au savoir. Sait-on encore que le nombre d'Avogadro n'a pas été déterminé par Avogadro comme on le lit de plus en plus dans des manuels et sur Internet, mais la première fois par Loschmidt en 1865 ? Ou encore que la loi de Klechkowski a été établie par Erwin Madelung ? On pense parfois que les lois et les concepts tels qu'on les utilise maintenant sont à l'identique de leur forme originelle, comme la loi d'action de masse. À lire la publication de ses deux auteurs, Guldberg et Waage, on se rendrait compte qu'elle a bien changé [9] : « *Si dans un procédé chimique A et B sont changés en A' et B' et inversement [...], alors un équilibre s'établit en raison des forces agissant entre A et B et égal aux forces agissant entre A' et B'. Si les masses actives de A' et B' sont exprimées par p' et q' et leur affinité par k', la force chimique qui agit entre A' et B' s'exprime par l'expression k'.p'.q'. Cette expression représente les masses de A' et B' qui sont changées en A et B. La condition d'équilibre s'écrit alors k.p.q = k'.p'.q'.* » Quel est vraiment le lien avec ce qui est enseigné aujourd'hui ?

Questionner la démarche scientifique. Pratiquer l'histoire des sciences peut-il induire chez l'enseignant un éveil au sens critique qu'il partagera avec ses élèves ? Faut-il s'accorder à dire que la théorie du phlogistique est fausse et que la théorie de l'oxydation de Lavoisier est vraie ? Aujourd'hui encore, peut-être contre toute attente, les avis divergent [10].

Démystifier et démythifier la science. Grâce à l'histoire, il est possible de montrer que la réussite naît notamment de l'erreur, que le consensus vient de la controverse et que le génie cache généralement des esprits brillants d'hommes passionnés... et faillibles [11].

Relativiser son propre savoir et la notion d'expert, comme nous venons de le voir, s'impose afin de cerner les limites de notre savoir, celles de notre discipline et surtout celles que l'on (s')impose parfois à tort.

Utiliser, réinvestir le savoir-faire des philosophes pour avoir un regard critique sur la chimie, comme science et comme technologie. Interroger les contours de la chimie. La science peut-elle mentir [12] ? En ayant une approche critique de ce que l'on enseigne, on déclenche un mécanisme

d'interrogation sur le statut de cette science, de sa fondation et de ses modèles, de ses techniques et technologies.

Développer le sens de l'innovation, de la créativité.

De plus en plus, l'enseignement des sciences calque sa pratique sur la démarche scientifique : l'expérimentation, la modélisation, le doute, l'apprentissage par essai-erreur, des usages auxquels les enseignants n'ont pas toujours été formés. Certains restent persuadés qu'il faut commencer par apprendre les règles, les lois et les formules avant de les utiliser, le tout illustré artificiellement par l'expérience adaptée qui sert à vérifier ce que l'on veut montrer ; d'autres ont leurs choix dictés par l'évaluation facile d'exercices démonstratifs et mathématisés tellement éloignés des problématiques réelles des chimistes contemporains. Est-ce là la démarche scientifique ? S'opposer au modèle, le tester pour en vérifier la validité est un processus fondamental de la démarche scientifique. Face à la science, il faut être à la fois respectueux et irrévérencieux car c'est ainsi qu'elle peut progresser. Casser les codes pour mieux la reconstruire, telle est la plus belle réussite des grands savants.

Notes et références

- [1] L'anecdote sert à comprendre, elle peut aussi servir à situer le contexte d'une découverte. C'est non loin du Caire, et non à Paris, que Berthollet, qui accompagna Bonaparte en Égypte entre 1798 et 1799, fit la découverte du caractère renversable de l'action chimique et donc des équilibres en chimie. Berthollet C.-L., Observations sur les lacs de Natron, *Journal de physique, de chimie et d'histoire naturelle*, **1800**, 51, p. 5.
- [2] Voilquin J., *Les Penseurs Grecs avant Socrate*, GF-Flammarion, **1964**, p. 193.
- [3] Thomson J.J., On the structure of the atom, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, **1904**, VI, p. 238.
- [4] Lewis G.-N., The atom and the molecule, *J. Am. Chem. Soc.*, **1916**, 38, p. 762.
- [5] Kossel W., Molecule formation as a question of atomic structure, *Ann. Phys. (Berlin)*, **1916**, 49, p. 229.
- [6] Berzelius J.J., Essai sur la nomenclature chimique, *Journal de physique, de chimie et d'histoire naturelle*, **1811**, 51, p. 257.
- [7] Viel C., Des accidents dans les laboratoires de chimie au XIX^e siècle, *Revue d'histoire de la pharmacie*, **2005**, 93(346), p. 175.
- [8] Bataille X., L'enseignement de la chimie organique, pour qui ? pour()quoi ?, comment ? *Revue de Chimie Paris*, **2016**, 353, p. 12 et 354, p. 6.
- [9] Guldberg C.-M., Waage P., *Source Book in Chemistry 1400-1900*, Leicester, **1952**, p. 468-469.
- [10] Chang H., *Is water H₂O? Evidence, Realism and Pluralism*, Springer Netherlands, **2012**.
- [11] On doit à Lavoisier un bel exemple d'« erreur » scientifique commise par un grand chimiste : « Nous avons donné à la base de la portion respirable de l'air le nom d'oxygène, en le dérivant de deux mots grecs ὀξύς, acide, γεινωμαι, j'engendre, parce qu'en effet une des propriétés les plus générales de cette base est de former des acides en se combinant avec la plupart des substances. » Lavoisier A.-L., *Traité élémentaire de chimie*, **1789**, p. 55.
- [12] Cartright N., *How the Law of Physics Lie*, OUP Oxford, **1983**.



X. Bataille

Xavier Bataille*

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

Éric Jacques

est professeur agrégé de sciences physiques, enseignant et formateur en chimie, lycée Louis-Vincent de Metz, Maison pour la Science et Université de Lorraine.



E. Jacques

* Contact : xavierbataille@free.fr



Interfaces Solide-Liquide :

La problématique des aspects moléculaires pour les applications industrielles [SLIMAIA]

Rueil-Malmaison (près de Paris) ■ du 27 au 29 mars 2018



www.rs-slimaia.com

slimaia@ifpen.fr

Pour **PARTAGER, ÉCHANGER, DÉBATTRE** autour des progrès réalisés dans le domaine des interfaces solide-liquide (SLI) au carrefour de la chimie, de la chimie analytique, de la chimie physique, de la catalyse et de la géochimie, avec les acteurs du monde universitaire, de la recherche appliquée et de l'industrie.

Dans le cadre du projet
Slimcat ANR-14-CE08-0019



En partenariat avec



université
PARIS-SACLAY



ICGM
Institut Charles Gerhardt Montpellier



@IFPENInnovation
#slimaia2018

Quel est le moteur des réactions chimiques ?

Vangelis Antzoulatos

Résumé	L'un des services que l'histoire des sciences peut rendre aux enseignants est de faciliter l'appropriation des concepts en reconstituant leur généalogie. Cela est illustré ici à partir de l'exemple de la thermodynamique chimique. Le concept d'énergie libre, par exemple, peut poser des difficultés aux étudiants en raison de son caractère abstrait, alors que c'est pourtant pour répondre à des problèmes bien concrets qu'il a été élaboré.
Mots-clés	Berthelot, thermochimie, thermodynamique, entropie, XIX^e siècle, affinité, atomisme.
Abstract	What is the driving force of chemical reactions? History of sciences can be of great help for the teacher as it facilitates the acquisition of knowledge. To illustrate this, the example of chemical thermodynamics is taken here. Concepts like free energy, for instance, present considerable difficulties of understanding for many students because of their abstract nature, although they have been elaborated to solve concrete problems.
Keywords	Berthelot, thermochemistry, thermodynamics, entropy, XIXth century, affinity, atomism.

Cet article porte sur la thermodynamique chimique et sur une approche historique de son enseignement. Des concepts tels que l'énergie libre, par exemple, posent en effet de nombreuses difficultés aux étudiants en raison de leur caractère abstrait, alors que leur élaboration a pourtant été motivée par des problèmes bien concrets. Dès lors, retracer leur généalogie ne permettrait-il pas de faciliter leur maîtrise et leur « apprentissage » ?

De l'attirance à l'attraction

Les transformations chimiques ont longtemps constitué une grande source de perplexité. L'un des grands défis posés à ceux qui les ont pensés fut l'électivité : pourquoi une substance A réagit avec une substance B, mais pas avec la substance C ? C'est pour répondre à cette question que le concept d'affinité a été créé [1]. À l'origine, il ne s'agit pas d'un concept à proprement parler, mais plutôt d'une notion anthropomorphique, proche de l'attirance amoureuse. On la trouve chez Empédocle (490-435 av. J.-C.), avec les quatre éléments unis par l'amour et séparés par la haine ; chez Hippocrate (460-370 av. J.-C.), selon qui le semblable s'unit avec le semblable ; au Moyen Âge, chez Albert le Grand (v. 1193-1280) par exemple ; et enfin au XVI^e siècle, avec les métallurgistes et les iatrochimistes. L'affinité ne permet alors que d'expliquer *a posteriori* les transformations, son rôle est de légitimer les pratiques en les intégrant dans un cadre explicatif.

À partir du XVII^e siècle, les explications se veulent plus mécanistes et rejettent l'idée d'action à distance, jugée trop mystique. Expliquer un phénomène, c'est désormais le ramener à des considérations de figures et de mouvements, c'est lui donner une représentation spatiale. Au moment où la chimie s'institutionnalise et cherche à gagner en visibilité⁽¹⁾, ce langage mécaniste est repris par ceux qui cherchent à populariser leur pratique. Nicolas Lémery (1645-1715), par exemple, veut faire de la chimie une science démonstrative et en même temps crédible en évitant toute spéculation.

Les acides sont décrits comme des corpuscules pointus, qui transpercent et brisent tout ce qui s'oppose à leur mouvement. Exit les explications fondées sur l'amour ou la sympathie, c'est maintenant le registre de la guerre qui est convoqué.

Isaac Newton (1643-1727) redéfinit le mécanisme en réhabilitant la notion d'action à distance, et en décrivant la matière comme formée de corpuscules et de vide. Plutôt que d'expliquer les phénomènes, il s'agit désormais de les prévoir en les mathématisant. Mais ce programme, qui a montré sa puissance dans le domaine de la mécanique céleste, semble échouer en chimie : quantifier les affinités entre corpuscules n'est pas chose facile... C'est pourtant un programme auquel de nombreux chimistes s'attellent au XVIII^e siècle, notamment ceux qui cherchent à construire des tables d'affinités⁽²⁾. La théorie des attractions électives, publiée en 1775 [2] par le chimiste suédois Torbern Bergman (1735-1784) est l'un des points culminants de la tentative d'assujettir la chimie à la mécanique newtonienne. Pour construire sa table des affinités, ce dernier entreprend une étude systématique de réactions de déplacement de type $AB + C = AC + B$. Selon lui en effet, les réactions chimiques sont forcément totales et univoques, et si le déplacement considéré se produit, c'est que l'affinité entre A et C est plus forte que celle qui lie A et B. En d'autres termes, l'affinité est une grandeur constante, caractéristique d'un couple de substances donné.

L'*Essai de statique chimique* [3] de Claude-Louis Berthollet (1748-1822), publié en 1801, impose un véritable changement de paradigme. Ayant constaté que de nombreuses réactions se produisent dans le sens opposé aux prédictions des tables d'affinités, Berthollet propose de corriger la théorie de Bergman : l'affinité n'est pas une constante mais dépend des masses (autrement dit des quantités) des corps en présence. Cette *action des masses* bouleverse les conceptions sur l'action chimique car celle-ci est désormais fondamentalement équilibrée, et non plus totale et univoque. En effet, lors de la réaction de déplacement $AB + C = AC + B$, la masse

des produits augmente, et par là leur capacité à s'opposer à la réaction qui les a formés. On aboutit alors à un équilibre, au sens mécanique du terme : les « forces chimiques » (les affinités) permettant de former AC sont neutralisées par celles qui permettent de former AB.

De la force chimique à l'énergie chimique

En raison de leur complexité, et surtout parce que le programme atomiste se révèle plus mobilisateur au début du XIX^e siècle, les questions posées dans l'*Essai* tardent à s'imposer aux chimistes. Le problème statique de la composition des substances et de leur représentation prend le pas sur celui de comprendre leur changement. Quelques élèves de Berthollet à la Société d'Arcueil continuent cependant à s'intéresser à des questions telles que l'action des masses, et insistent au cours des années 1830 sur la nécessité d'un retour aux affinités. Pour une telle étude, un instrument s'impose progressivement : le calorimètre. N'y a-t-il pas en effet opposition entre l'action répulsive de la chaleur et la force attractive des affinités ? La chaleur libérée lors de la formation des produits pourrait ainsi constituer une mesure des affinités. Une nouvelle discipline émerge – la thermochimie – grâce aux efforts de Germain Hess (1802-1850), Pierre-Antoine Favre (1813-1880) ou encore Julius Thomsen (1826-1909). Malgré tout, il est frappant de constater qu'aucun d'eux ne cherche réellement à bâtir une théorie prédictive de l'action chimique. Thomsen a bien énoncé un principe permettant de prévoir les réactions à partir des dégagements de chaleur, mais l'a très vite délaissé pour s'intéresser à d'autres questions en lien avec la théorie structurale.

Marcellin Berthelot (1827-1907) aborde la question des affinités sous un nouvel angle, en la reliant aux problématiques de la synthèse organique. Prévoir les réactions chimiques est désormais un problème crucial pour guider le chimiste-ingénieur. À partir de 1864, Berthelot fait de la thermochimie la clé de voute d'une nouvelle théorie qu'il développe pour se démarquer d'un programme rival, de plus en plus puissant : la chimie structurale fondée sur l'atomisme. Ce n'est pas que Berthelot ne croit pas aux atomes, à ce sujet il est bien plus ouvert qu'on ne le dit⁽³⁾. Simplement, il pense que les formules synoptiques (ancêtres des formules développées) sont trop figées pour comprendre le *changement* chimique. Bref, il veut compléter cette approche statique par une chimie plus dynamique, une chimie qui accorde une place au facteur temps, aux dégagements de chaleur et aux forces à l'œuvre lors des transformations. En un mot, cette *mécanique chimique* qu'il cherche à développer est une première ébauche de ce qui deviendra la thermodynamique chimique. Critiquer la théorie atomique au XIX^e siècle a donc contribué à développer des approches fécondes...

La philosophie scientifique de Berthelot est matérialiste. Selon lui, « *Le monde est aujourd'hui sans mystère* » [4]. Exit les forces occultes telles que la force vitale ; les phénomènes chimiques sont entièrement compréhensibles en termes de mécanique moléculaire, suggère l'auteur. Lors de la formation d'un composé, il y a précipitation des molécules⁽⁴⁾ de ses composants les unes sur les autres en raison de l'action attractive des affinités. Dès lors, des « *collisions* » ont lieu, et « *de là le dégagement de chaleur, comparable à celui qui a lieu au moment du choc de deux masses sensibles, par exemple d'un marteau sur une enclume* » [5]. Cette image, qui peut faire sourire, ne suggère rien d'autre qu'un fait accepté aujourd'hui : la formation d'un lien chimique produit de la chaleur. Mais

Berthelot va plus loin. De ce fait, il tire un critère de spontanéité uniquement fondé sur le concept d'énergie. Puisque le fait chimique est régi par les lois de la mécanique, une réaction est spontanée dès lors qu'un travail positif des affinités est effectué, autrement dit que l'énergie interne diminue :

$$\Delta U = -W \text{ (chimique)} < 0 \quad (1)$$

Or, pour un système à volume constant, n'effectuant pas de travail extérieur, le premier principe de la thermodynamique s'écrit :

$$\Delta U = Q \quad (2)$$

Soit d'après l'équation (1) :

$$Q < 0 \quad (3)$$

Un processus chimique spontané est donc forcément exothermique. Berthelot en déduit son principe du travail maximum, dont voici l'énoncé définitif qu'il donne en 1875 : « *Tout changement chimique, accompli sans l'intervention d'une énergie étrangère, tend vers la production du corps ou du système de corps qui dégage le plus de chaleur* » [6]. Le seul critère de spontanéité est donc la stabilité des produits formés, c'est-à-dire que l'énergie interne joue le rôle de l'énergie potentielle⁽⁵⁾. Qu'est-ce qui ne fonctionne pas dans cette manière de raisonner ? En réalité, on ne peut pas faire d'une diminution de l'énergie potentielle un critère de spontanéité, ce qui signifie que l'inégalité posée dans l'équation (1) n'est pas valide pour un système chimique. C'est ce qu'ont montré Josiah Willard Gibbs (1839-1903) et Hermann von Helmholtz (1821-1894), principaux artisans de la thermodynamique chimique. Tout comme Berthelot, ils ont cherché à déterminer la fonction mathématique pouvant jouer le rôle de l'énergie potentielle en chimie. Mais entre-temps, Rudolf Clausius (1822-1888) était passé par là. En 1865, il crée le concept d'entropie, ce qui lui permet d'énoncer en 1868 le second principe comme suit : « *L'entropie de l'Univers tend vers un maximum* » [7]. Le « moteur » des réactions chimiques n'est pas la diminution de l'énergie du système, c'est l'augmentation de l'entropie de l'Univers⁽⁶⁾. Pour calculer cette dernière, il faut considérer deux termes :

- L'entropie du milieu extérieur, ΔS_e , qui est augmentée par un dégagement de chaleur en provenance du système :

$$\Delta S_e = -\frac{Q}{T} = -\frac{\Delta U}{T} \quad (4)$$

Ce terme correspond précisément au principe du travail maximum. Si Q est négatif, l'entropie du milieu extérieur augmente.

- L'entropie du système, ΔS_{syst} , terme qu'il faut ajouter au précédent, et que Berthelot ignorait jusqu'en 1894.

La somme des deux termes doit être positive :

$$\Delta S_{\text{syst}} - \frac{\Delta U}{T} > 0 \quad (5)$$

En définissant la fonction énergie libre comme $\mathcal{F} = U - TS$, il vient que la fonction $\mathcal{F}$, pour une transformation à volume constant, doit nécessairement diminuer. Il est donc tout à fait possible qu'un travail négatif soit effectué, du moment qu'une réaction augmente suffisamment l'entropie du système ; c'est le cas des réactions endothermiques spontanées. L'énergie libre est appelée comme telle car elle correspond à l'énergie du système qu'il est possible de transformer en travail. Elle correspond donc à l'énergie potentielle en chimie. Mais attention : il ne s'agit que d'une analogie formelle avec les lois de la mécanique.

La thermodynamique chimique n'est donc pas la négation du système thermochimique, comme cela a souvent été

suggéré, mais plutôt une version plus sophistiquée, qui prend en compte le second principe de la thermodynamique. C'est d'ailleurs ce que vont affirmer des savants de l'époque, comme Jacobus Henricus van't Hoff (1852-1911), qui reconnaissent l'importance de la contribution de Berthelot comme une première approche qu'il a fallu ensuite compléter.

Des petits Berthelot sur Internet...

Retracer la genèse des concepts permet de mieux identifier les obstacles épistémologiques auxquels est confronté l'étudiant qui les apprend. À ce titre, les forums sur Internet constituent une source intéressante à exploiter, car il est difficile de formuler une question sur un sujet que l'on comprend mal, et celle-ci révèle souvent les présupposés qui sont à l'origine de la difficulté. Par exemple, la question « Quel est le moteur des réactions chimiques ? » n'est-elle pas sous-tendue par une représentation mécaniste des phénomènes ? Rien d'étonnant à cela, compte tenu de l'exposé historique qui précède. L'idée de ramener l'acte chimique à des considérations de mécanique a longtemps hanté les chimistes. On voit ainsi fleurir sur ces forums des raisonnements « à la Berthelot », ainsi que des énoncés quasiment identiques au principe du travail maximum, y compris chez ceux qui répondent aux questions ! À un étudiant qui s'interroge sur la notion de réaction spontanée, l'animateur du forum répond ainsi que cela « signifie juste qu'elle n'a pas besoin d'un apport d'énergie pour se produire. » Un autre étudiant demande si on peut provoquer une réaction non spontanée et se voit répondre que cela est possible « en utilisant n'importe quelle sorte d'énergie », lumineuse, électrique et... thermique ! En 1894, dans une correspondance⁽⁷⁾ avec Berthelot, Henry Le Chatelier (1850-1936) expliquait à celui-ci que cette manière de raisonner, fondée uniquement sur le concept d'énergie, revenait à faire la même erreur que de supposer la possibilité d'un moteur à partir d'une seule source thermique. L'énergie thermique n'est pas entièrement transformable en énergie chimique, seule une portion de cette énergie l'est. Il s'agit précisément de l'énergie « libre ».

Utiliser l'histoire dans un cours de chimie à seule fin d'illustration, ou comme préambule avant d'entrer dans le vif du sujet, n'a que peu d'intérêt. Les éléments historiques peuvent être intégrés de manière bien plus efficace et plus stimulante en en faisant une source de problèmes et de questionnements. On pourrait objecter que questionner les fondements d'une théorie n'est profitable que pour les initiés. Mais les exemples précédents montrent qu'au contraire, on peut accéder à une connaissance plus intuitive de celle-ci en rappelant sa raison d'être. L'utilisation de l'histoire permet également d'humaniser des disciplines comme la thermodynamique chimique, parfois perçue comme rebutante en raison

de son caractère abstrait. Son élaboration est pourtant une véritable aventure humaine, ponctuée de doutes, de controverses, de périodes d'euphorie... Bref, tous les éléments sont réunis pour que nous puissions en faire une aventure passionnante !

Notes et références

- (1) En France, les cours de « chymie » publics et gratuits du Jardin du Roi (devenu le Jardin des Plantes) attirent un public nombreux dès la seconde moitié du XVII^e siècle.
- (2) Il serait très réducteur de parler de « rêve newtonien » et de faire de ces constructeurs de tables des suiveurs de Newton, car tous n'adhéraient pas à sa conception.
- (3) Jean Jacques, dans *Berthelot, autopsie d'un mythe* (Belin, 1987), a qualifié la position de Berthelot de combat d'arrière-garde dans la biographie qu'il consacre au savant. Cependant, son analyse ne repose pas sur une étude précise de l'œuvre, ni du contexte dans lequel elle s'inscrit.
- (4) S'opposer aux représentations structurales n'empêche pas de concevoir la matière comme fondamentalement discontinue. Les débats sur l'atomisme au XIX^e siècle sont plus complexes qu'il n'y paraît, comme l'a bien souligné Alan Rocke dans *Chemical Atomism in the Nineteenth Century: From Dalton to Cannizzaro* (Ohio State University Press, 1984).
- (5) Pour simplifier les raisonnements, nous ne considérons que des transformations à volume constant. À pression constante, l'énergie doit être remplacée par l'enthalpie.
- (6) Cette manière de raisonner est souvent invoquée en mécanique : si je lâche une pierre, elle rejoint le point le plus bas de manière à diminuer son énergie potentielle. En réalité, le second principe se cache derrière ce fait : si la pierre atteint un état de repos au lieu de rebondir indéfiniment, c'est en vertu de phénomènes de dissipation, et au final d'une production de chaleur qui augmente l'entropie de l'Univers. Les seules équations de la mécanique newtonienne, entièrement réversibles, ne permettent pas de doter la physique d'une flèche du temps ; voir à ce sujet *La Nouvelle Alliance : Métamorphose de la Science* de I. Prigogine et I. Stengers (Folio, 1986).
- (7) Toutes les lettres se trouvent à l'Académie des sciences (fonds Berthelot et Le Chatelier).
- [1] Goupil M., *Du flou au clair ? Histoire de l'affinité chimique*, Éditions du CTHS, 1991.
- [2] Bergman T.O., *Disquisitio de attractionibus electivis*, Nova acta regiae societatis scientiarum Upsalensis, 1775.
- [3] Berthollet C.-L., *Essai de statique chimique*, 2 tomes, Imprimerie Demonville et Sœurs, 1803.
- [4] Berthelot M., *Les origines de l'alchimie*, G. Steinheil (ed.), 1885, p. V. (réédité en 2015, Ed. Mimesis).
- [5] Berthelot M., Recherches de thermochimie, *Ann. Chim.*, 1865, 4(6), p. 292.
- [6] Berthelot M., Sur les principes généraux de la thermochimie, *Ann. Chim.*, 1865, 5(4), p. 6.
- [7] Clausius, R., *Théorie mécanique de la chaleur*, T. 1, trad. F. Folie, E. Lacroix, 1868, p. 420.



Vangelis Antzoulatos*

est enseignant en BTS au lycée de l'Escaut de Valenciennes, membre associé du laboratoire Savoirs, Textes, Langages, Université de Lille 1.

* Contact : vangelis.antzoulatos@gmail.com



Lancement des adhésions SCF 2017-2018 pour les étudiants

Rejoignez le réseau des chimistes !

Découvrir les avantages
sur www.societechimiquedefrance.fr

Comment utiliser des textes historiques pour travailler la démarche de modélisation en chimie ?

Alain Rabier

Résumé	L'analyse d'extraits de textes historiques originaux permet de sensibiliser les étudiants à la démarche de modélisation en chimie. Cette approche présente un double intérêt : introduire des connaissances culturelles disciplinaires permettant de mieux comprendre comment certains concepts ont été élaborés, et poser quelques fondements épistémologiques concernant la notion de modèle scientifique.
Mots-clés	Démarche de modélisation, textes historiques originaux, université, Lémery, Newton, Hartsoeker.
Abstract	Using historic texts to approach the modeling in chemistry The analysis of extracts of original historic texts allows making students sensitive in the thought processes of modeling in chemistry. This approach presents a double interest: to develop disciplinary cultural knowledge allowing understanding better how certain concepts have been developed, and to put some epistemological foundations concerning the notion of scientific model.
Keywords	Modelling approach, historic texts, university, Lemery, Newton, Hartsoeker.

Faire découvrir la méthodologie scientifique au travers des textes historiques est une activité proposée depuis plusieurs années à divers publics de l'Académie de Toulouse : étudiants de 3^e année de licence physique-chimie, professeurs stagiaires (certifiés et agrégés) de physique-chimie... Cet article décrit plus particulièrement la démarche de modélisation en chimie qui est travaillée avec ces publics en s'appuyant sur la construction du concept d'acide à partir de textes de Nicolas Lémery, Isaac Newton et Nicolas Hartsoeker (voir encadré).

L'utilisation de textes historiques à des fins didactiques pour introduire ou développer la structure d'un modèle et la démarche de modélisation en chimie doit essayer d'éviter un certain nombre de « pièges » :

- le jugement rétroactif à l'aune de nos connaissances actuelles ;
- le contresens possible sur le vocabulaire de l'époque que l'on veut traduire en langage actuel ;
- le présupposé de la progression linéaire des connaissances scientifiques.

La grille de lecture proposée aux étudiants s'appuie sur la définition d'un modèle donnée par Robardet et Guillaud [1], pour lesquels un modèle est un « *outil rationnel construit au moyen d'un langage en vue de permettre l'étude d'une réalité empirique locale parfaitement circonscrite à un ensemble de phénomènes déterminé.* » Il se compose des éléments suivants :

- **des objets expérimentaux** : protocoles, réactifs utilisés, caractéristiques et propriétés des produits formés, observations de toutes sortes... ;
- **des relations entre objets expérimentaux** : internes au champ expérimental, qui viennent de l'analyse faite de l'expérience (tel acide agit sur tel métal) ;
- **des objets théoriques** : pures constructions de l'esprit qui ne relèvent pas d'une réalité observable (particules pointues de Lémery) ;

Nicolas Lémery (1645-1715), né à Rouen, apprenti apothicaire puis élève à Paris de C. Glaser, chimiste du jardin du Roi, devient pharmacien apothicaire en 1672. Il donne dans son laboratoire des cours privés de chimie qui rencontrent un énorme succès. Son *Cours de Chymie*, publié en 1675, sera traduit dans la plupart des langues européennes et réédité de nombreuses fois.



Nicolas Hartsoeker (1656-1725), né à Gouda au Pays-Bas, est à la fois astronome, biologiste, physicien et chimiste. Contemporain de Huygens avec qui il collabore notamment à l'amélioration du microscope, il publie en 1706 *Conjectures physiques*, puis en 1708, la *Suite des conjectures physiques*. En biologie, il soutient une théorie selon laquelle l'embryon est préformé dans le spermatozoïde (animalculisme).

Isaac Newton (1642-1727), né à Woolsthorpe en Angleterre, est philosophe, mathématicien, physicien, alchimiste, astronome et théologien. En 1687, il publie les *Philosophiæ Naturalis Principia Mathematica*, ouvrage dans lequel il montre que le mouvement des corps célestes peut être mathématisé et donc prévu grâce au concept d'attraction universelle, conçu comme une action à distance (en opposition aux actions de contact du mécanisme cartésien). Fort du succès de cette nouvelle méthode, Newton cherche à étendre son champ d'application à l'ensemble des phénomènes de la nature, comme l'électricité, le magnétisme ou encore la chimie. Cela fait l'objet de l'ouvrage *Optiks*, publié en 1704, dans lequel figure la question XXXI consacrée aux phénomènes chimiques. Newton y suggère que le fait chimique pourrait être prédit de la même manière que le mouvement des corps célestes si l'on était capable de connaître l'expression mathématique de l'affinité, conçue comme une force d'attraction.

- **des relations entre objets théoriques** ;
- **des relations entre le champ expérimental et le champ théorique** : elles permettent au modèle de devenir opératoire, c'est-à-dire permettant d'interpréter mais aussi de prédire.

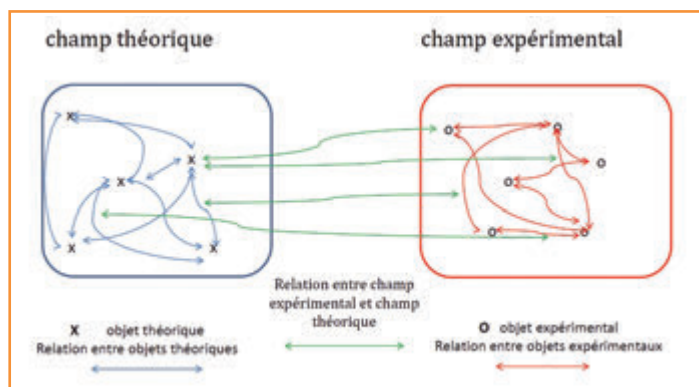


Figure 1 - « Grille de lecture » des textes étudiés.

Les relations entre ces divers éléments sont représentées à la figure 1.

La thématique retenue étant « les premières modélisations des concepts d'acide et de base », les étudiants travaillent sur des textes des trois ouvrages suivants :

- *Cours de chymie*, Nicolas Lémery (1645-1715), 1675 [2] ;

- *Optiks, Question XXXI*, Isaac Newton (1642-1727), 1704 [3] ;
- *Conjectures physiques, 7^e discours*, Nicolas Hartsoeker (1656-1725), 1706 [4].

Les notions d'acides et de bases sont étudiées depuis le collège et le modèle de Brønsted-Lowry est connu des étudiants et des professeurs stagiaires. Il est d'abord proposé une présentation rapide de l'évolution historique de ces concepts afin de contextualiser les travaux des scientifiques dont ils vont étudier les textes. La grille d'analyse de la structure d'un modèle est présentée et explicitée à partir d'un exemple.

Les étudiants travaillent ensuite sur des extraits choisis des ouvrages cités afin d'en extraire les différents éléments (voir tableau).

La comparaison des deux modèles permet de réaliser qu'à la même époque, des mêmes observations expérimentales pouvaient être conceptualisées de manière fort différente. Pour Lémery, l'approche est plutôt analogique. Pour Newton, c'est la loi de la gravitation universelle, valable pour tous les phénomènes, qui guide sa démarche, même si pour l'interprétation des phénomènes chimiques il admet la nécessité d'introduire des forces répulsives.

Éléments du modèle	Lémery <i>Cours de chymie</i> 1675	Newton <i>Question XXXI (Optiks)</i> 1704
Objets expérimentaux	vinaigre, eaux-fortes, eau régale, alcalis...	eau, huile de vitriol, esprit de vitriol, sel de tartre, limaille de fer...
Relations entre les objets expérimentaux	[...] <i>un acide pénètre et dissout bien un mixte qu'un autre ne peut pas raréfier : ainsi le vinaigre s'empreint du plomb que les eaux-fortes ne peuvent dissoudre ; l'eau forte dissout le mercure, et le vinaigre ne peut le pénétrer</i>	[...] <i>l'Esprit de Vitriol versé sur de la limaille de fer, la dissout avec ébullition & avec une grande chaleur</i>
Objets théoriques	[...] <i>des particules de sel pointues lesquelles sont en agitation</i> [...] <i>pointes plus ou moins aiguës des différentes sortes d'acides</i> [...] <i>l'alcali est une matière composée de parties roides et cassantes, dont les pores sont figurés</i>	[...] <i>Dieu forma la matière en particules solides, massives, dures, impénétrables</i> [...] <i>ces particules primitives sont solides, elles sont incomparablement plus dures qu'aucun des corps poreux qui en sont composés</i> [...] <i>elles ne s'usent ni ne se rompent jamais, rien n'étant capable, selon le cours de ordinaire de la Nature, de diviser en plusieurs parties ce qui a été fait originairement un</i>
Relations entre les objets théoriques	[...] <i>c'est aussi cette différence en subtilité de pointes qui fait qu'un acide pénètre et dissout bien un mixte</i> [...] <i>les pointes acides y étant entrées [dans les pores], elles brisent et écartent tout ce qui s'oppose à leur mouvement</i>	[...] <i>les particules s'attirent mutuellement par une force qui dans le contact immédiat est extrêmement puissante [la force] les fait se précipiter sur les particules des corps [les particules des acides] circulent à travers les particules des corps, si elles sont de nature métallique ou pierreuse & adhèrent à elles très étroitement et de tout côté</i>
Relations entre le champ expérimental et le champ théorique	[...] <i>il fait des picotements sur la langue semblables, ou fort approchant, à ceux qu'on recevrait de quelque matière taillée en pointes très fines</i> [...] <i>les acides trouvant plus ou moins de résistance, ils font une plus forte ou une plus faible effervescence</i> [...] <i>non seulement tous les sels se cristallisent en pointes [...] ces cristaux sont composés de pointes différentes en longueur et en grosseur les unes des autres, et il faut attribuer cette diversité aux pointes plus ou moins aiguës des différentes sortes d'acides</i> [...] <i>l'acide rompt ses pointes, en sorte, principalement, dans les alcalis bien compactes, que quand on veut le retirer, il a perdu presque toute son acidité</i>	[...] <i>par leur force attractive aussi qui les fait se précipiter sur les particules des corps, elles remuent le fluide et excitent la chaleur</i> [...] <i>elles secouent si fortement quelques particules qu'elles envoient dans l'air et génèrent des bulles : c'est la raison des dissolutions et des fermentations violentes</i> [...] <i>quand les particules acides sont appliquées sur la langue ou sur quelque partie du corps sensible, elles quittent la terre subtile avec laquelle elles étaient avant, elles se précipitent et dissocient ses parties et causent une sensation douloureuse</i> [...] <i>Et lorsque l'Eau Forte, ou l'Esprit de Vitriol versé sur de la limaille de fer, la dissout avec ébullition & avec une grande chaleur : n'est-ce pas un mouvement violent des parties de l'Eau Forte, ou de l'Esprit de Vitriol qui produit cette chaleur et cette ébullition ? Ce mouvement ne prouve-t-il pas que les parties acides de la Liqueur se jettent avec violence sur les parties du Métal, & entrent par force dans ses pores jusqu'à ce qu'elles aient pénétré entre les particules extérieures du Métal & le reste de la masse dont il est composé</i>

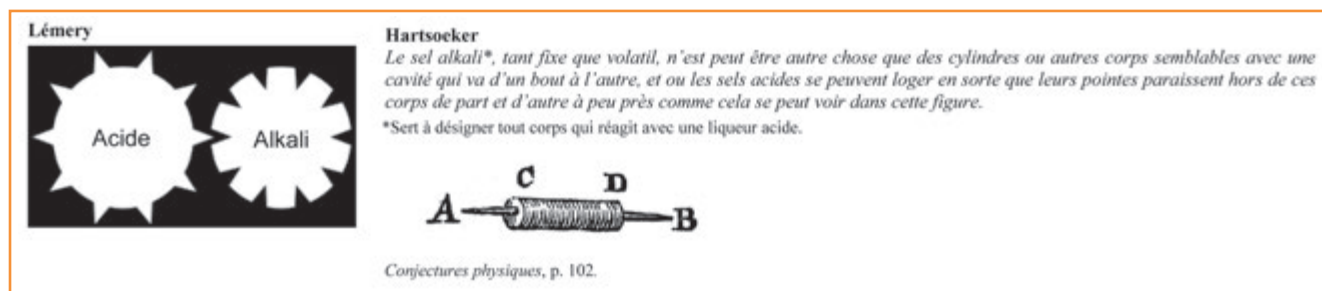


Figure 2 - Modèles « image » des acides et des alkalis selon Lémery et Hartsoeker.

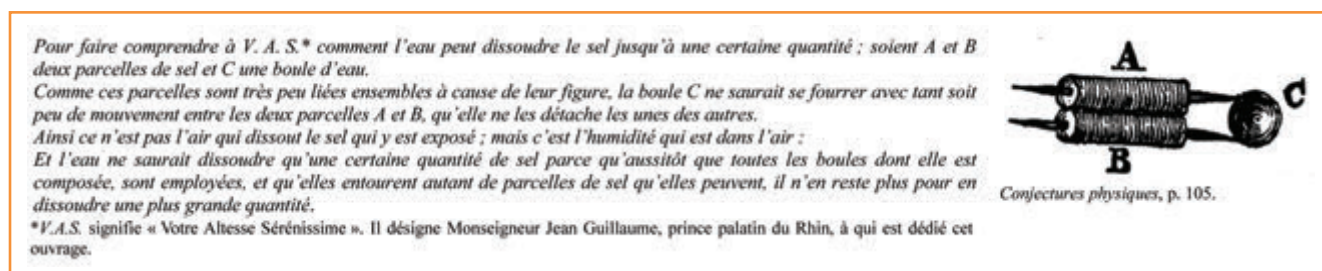


Figure 3 - Interprétation des phénomènes de solubilité et de saturation par Hartsoeker.

L'étude ultérieure d'un extrait de l'ouvrage de Hartsoeker permet d'illustrer la modification du modèle de Lémery afin d'étendre son domaine de validité.

Nicolas Hartsoeker sait que certains sels neutres composés à partir d'acide peuvent se décomposer et restituer un acide. Le modèle qu'il va alors proposer constitue une modification de l'imagerie tout en gardant le principe « acide = corps pointu » (figure 2). Modification que Bensaude-Vincent et Stengers expriment ainsi : « Les pointes de l'acide ne s'usent plus ou ne se cassent plus, elles rentrent dans l'alkali comme des épées dans des fourreaux, dont elles aussi peuvent ressortir. La composition masque donc l'acidité mais ne la détruit pas » [5].

Avec son modèle, Hartsoeker peut aussi donner une interprétation des phénomènes de solubilité et de saturation pour les solutions aqueuses (figure 3).

Ce travail se déroule sur deux séances. La première, de type cours magistral et d'une durée d'une heure, sert à présenter l'évolution historique des concepts d'acide et de base ainsi que la structure du modèle et sa grille d'analyse. La seconde est conçue comme une séance de travaux dirigés (TD) qui commence par un travail individuel (lecture des textes), se poursuit par un travail de groupe (3 ou 4 étudiants) sur l'analyse des textes proposés à l'aide de la grille de lecture présentée, et se termine par une mise en commun qui permet de comparer les deux outils d'interprétation au niveau des hypothèses prises en compte et des limites de validité.

Au cours de cette activité, les étudiants prennent conscience que le développement de la science qu'est la chimie n'est pas que décrire la réalité, mais a pour finalité d'élaborer des modèles permettant d'interpréter et de prévoir au mieux cette réalité. « Les chercheurs mettent au point des théories et construisent de modèles pour être capable de dire : **tout se passe comme si** et non **tout se passe ainsi**. » [6]... et aussi de prévoir que ça se passera ainsi !

Références

- [1] Robardet G., Guillaud J.-C., *Éléments de didactique des sciences physiques*, PUF, 1997.
- [2] Lémery N., *Cours de chymie contenant la manière de faire les opérations qui sont en usage dans la médecine, par une méthode facile*, Nouvelle édition, revue, corrigée Par M. Baron, 1757, p. 17-20, consulté sur Gallica le 16/11/2016, <http://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k918604.r=1%C3%A9mery?rk=21459;2>
- [3] Newton I., *Optique de Newton. Tome 2/, traduction nouvelle, faite par M*** sur la dernière édition originale, ornée de vingt-une planches, & approuvée par l'Académie royale des sciences ; dédiée au Roi, par M. Beauzée, éditeur de cet ouvrage, l'un des quarante de l'Académie françoise ; de l'Académie della Crusca ; des Académies royales de Rouen, de Metz, & d'Arras ; professeur émérite de l'École royale militaire, & secrétaire-interprète de monseigneur comte d'Artois. Tome premier. [-Second]., 1787, Question XXXI, consulté sur Gallica le 16/11/2016, <http://catalogue.bnf.fr/ark:/12148/cb310125953>*
- [4] Hartsoeker N., *Conjectures physiques*, 1706, p. 101-118, consulté sur Gallica le 16/11/2016, <http://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k949279>
- [5] Bensaude-Vincent B., Stengers I., *Histoire de la chimie*, Éd. La Découverte, 1995.
- [6] Scheidecker-Chevallier M., Laporte G., *La démarche de modélisation en chimie*, Ellipses, 1999.



Alain Rabier

est enseignant en master MEEF Physique Chimie à l'École supérieure du professorat et de l'éducation (ESPE) Toulouse Midi-Pyrénées*.

* ESPE Toulouse Midi Pyrénées, Site de Toulouse Rangueil, 118 route de Narbonne, F-31078 Toulouse Cedex 4.
Courriel : alain.rabier@univ-tlse2.fr

Approaching the history of science through its images in science teacher education

The case of the pneumatic apparatus

Pere Grapí

Abstract The search for appropriate formats to present the history of science to science teachers is far from a minor issue. This paper addresses the question of the suitability of historical images of science when used as teaching resources. Discussions about images enable students to discover elements that can help them to both generate and share explanations. The objective is not so much to teach the history of science as to make use of it with an alternative approach by means of homeopathic doses through images. Joseph Priestley's 1775 image of the pneumatic apparatus may be suitable as a guiding resource to promote discussion about issues such as the nature of the aerial state, the interaction between theory and apparatus design, or the constraints and risks of the materials used in the making of apparatuses.

Keywords Gases, pneumatic apparatus, science teacher education, historical images.

Résumé **Enseigner l'histoire des sciences par les illustrations : l'exemple de l'appareil pneumatique**
Pour les professeurs, la recherche de supports appropriés pour enseigner l'histoire des sciences est loin d'être une préoccupation mineure. Les discussions autour d'images peuvent en effet aider les étudiants à découvrir et partager des connaissances. L'objectif est d'enseigner l'histoire des sciences par petites touches grâce à cette méthode alternative. Par exemple, l'image de l'appareil pneumatique de Joseph Priestley datée de 1775 permet d'aborder la nature de l'air, l'interaction entre la théorie et la conception de l'appareil, ainsi que les contraintes et risques inhérents.

Mots-clés Gaz, appareil pneumatique, enseignement des sciences, images historiques.

The idea for this article comes from my own experience acquired from the years I have spent in science teacher education and is addressed to the training of science teachers in the history of science. Since prospective and in-service science teachers are not expected to have enrolled in historical courses during their university careers, post-graduate courses in science teacher education, including a number of sessions devoted to the history of science, are intended to fill this training gap. The use of inscriptions as teaching resources in these kinds of courses has proved to be advantageous. Illustrations such as paintings, photographs, tables, drawings, diagrams, formulas, etc. help students to discover for themselves some aspects of the images that may serve to promote discussion and participation, thereby enabling them to share explanations. Hereafter, the term "image" will be employed in a very broad sense as a synonym for "non-verbal resource" [1].

The purpose of this paper is to explore the idea of using the history of science through its historical images rather than teaching the history of science by means of academic contents. Historical images may facilitate the introduction and discussion of important issues such as the scientist's mental framework, his or her actual practice of science, the material culture or the spaces of scientific practice of the time. For instance, the allegory from the frontispiece of the book *Almagestum Novum* (figure 1), written by Giovanni Batista Riccioli in 1651, can be used to discuss the world-systems

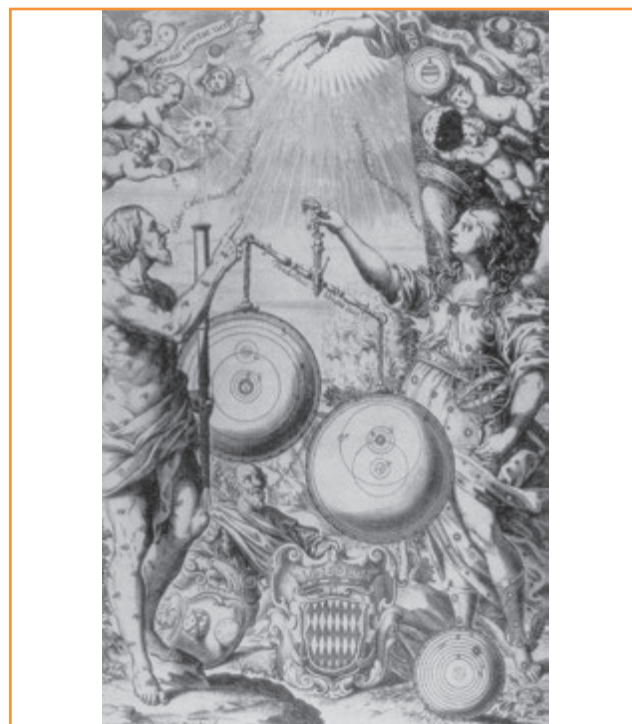


Figure 1 - Detail from the frontispiece of Riccioli's *Almagestum Novum* (Bologna, 1651).



Figure 2 - One of the two drawings by Marie-Anne Paulze (Madame Lavoisier), c. 1790.

of Ptolemy, Copernicus and Brahe [2]. In addition, either of the two drawings (*figure 2*) by Madame Lavoisier, illustrating experiments on human respiration that were conducted by Lavoisier and his colleagues in his laboratory at the Arsenal, can be used to discuss the division of work and roles in laboratory life during Lavoisier's time [3].

Priestley's pneumatic apparatus: a historical image as a teaching resource

With this purpose in mind, the image of Joseph Priestley's pneumatic apparatus, published in 1775 in his work *Experiments and Observations on Different Kinds of Air* (*figure 3*), has been chosen as a starting resource with the aim of immersing science teachers in some aspects of the history of science, particularly in the history of chemistry, and may be of great help to them in their training.

While images can be used in different ways to enable the audience to understand what is being said, in the field of science, at least, images are not regarded as self-sufficient descriptions. At this point, a distinction should be made between an initial stand-alone image without any accompanying text, such as Madame Lavoisier's drawings, and images imbedded in a text. In this latter case, any adequate interpretation of the image requires an understanding of the text in which it appears [4]. This means that our image of Priestley's pneumatic apparatus should be accompanied by a corresponding oral or written description.

In what follows, an abridged version of Priestley's description of his pneumatic apparatus is provided. Not all the elements depicted in the figure are presented, and Priestley's own terminology has been preserved as far as possible. Together with the image of the pneumatic apparatus, this description would constitute the working material for a training session devoted to the history of chemistry for science teachers [5].

Firstly, according to Priestley, experimental procedures could not be fully described in words and only after much practice a person could be able to carry out complex experiments easily. His pneumatic apparatus (*figure 3*) consisted of a wooden oval-shaped trough (a) filled with water, at one end of which there was a wooden shelf (bb) under the water.

For the storage of the several *kinds of air*, Priestley used cylindrical glass jars (c), which once removed from the trough he placed in pots or tea-dishes of different sizes (2). The procedure consisted of immersing the dish in the water and sliding the jar into the dish so that both could be removed

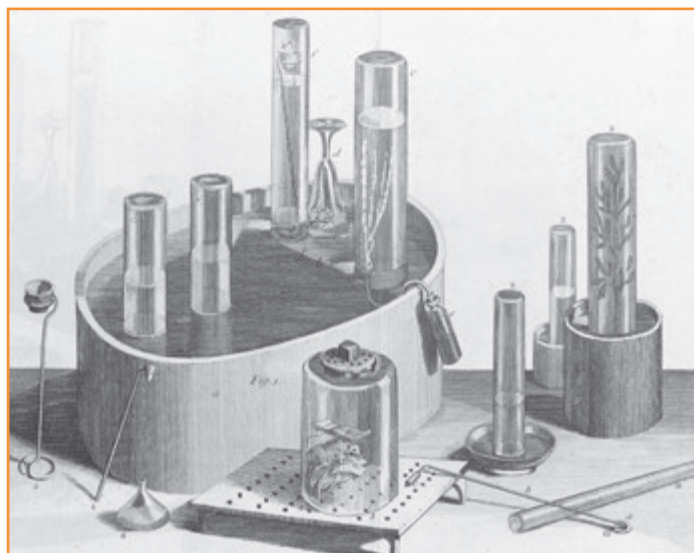


Figure 3 - Joseph Priestley's pneumatic apparatus. From *Experiments and Observations on Different Kinds of Air* (London, 1775), Frontispiece.



Figure 4 - Cavendish's device for transferring gases. From *Philosophical Transactions* (1766), vol. 56, plate 7, p. 141.

together. The main use of the tea dishes was to transfer a jar from one place to another. When it was necessary to support a small pot at a considerable height inside a jar, a wire stand (5) was used, a utensil that could easily be bent and adapted to any height (f).

Another usual operation consisted in pouring air from a vessel with a wide mouth into another with a narrow mouth, in which case a funnel (6) was needed. The operation first involved filling the vessel into which the air was to be transferred with water (*figure 4*). Then with one hand the mouth of this vessel together with the funnel were held under water, while the other hand was used to pour the air upward so that it rose through the funnel into the vessel, thereby displacing water within [6].

In order to generate and collect air by the dissolution of metals by acids or any other process, materials were placed inside a small flask equipped with a narrow glass tube bent and inserted through a perforated airtight cork (e) (*figure 3*).

The end of this tube was introduced under the mouth of a cylindrical jar (c) placed on the shelf and into which the released air could be collected. Heat could be applied to the small flask when necessary by means of a candle. Alternatively, the flask could be immersed in a water bath filled with warm or boiling water. One of the risks involved in this operation was that the flask might break due to a sudden application of heat. For the collection of the kinds of air that are soluble in water, Priestley took advantage of Cavendish's innovation by using mercury instead of water. In this way, even extremely water-soluble airs could be isolated with the aid of the pneumatic apparatus.

Finally, in an experiment to determine if a mouse could live in any kind of air, he found it very convenient to use the hollow part of a tall beer-glass filled with the air (d). The mouse was held by the back of the neck and drawn through the water into the glass. According to Priestley, if the air was good the mouse would survive, having suffered nothing by its passage through the water. He also found that a plant could be put into a vessel with any kind of air (2).

In order to keep the mice comfortably, they were placed inside a glass jar (3) open at both the top and bottom and standing on a tin plate covered with another plate of the same kind. Both the lower and upper plates were perforated, which allowed for ventilation. Small pieces of paper or washcloth were also placed inside for cleaning purposes.

An alternative approach to the history of chemistry

The next phase in the training session would consist in proposing a number of general topics arising from the image of Priestley's pneumatic apparatus and its accompanying description, which could be presented to students for the purposes of discussion. Such topics might be as follows:

- the interaction between theoretical views and the design of experimental devices;
- the versatility of an experimental device;
- materials used in the construction of experimental apparatuses: their constraints and risks;
- the use of animals for experimentation;
- tacit knowledge in the practice of chemistry.

By focusing on the first topic, the interaction between theory and the design of experimental devices, the session with trainee teachers would continue with an open question to initiate a debate. For instance, the trigger question might be as follows: "*Have you noticed the absence of the term «gas» in this description concerning gaseous substances?*"

Of course, the absence of the term "gas" or "gases" in reference to the standard third state of matter is quite noticeable [7]. Indeed, Priestley refers to his pneumatic apparatus as an apparatus to "generate and collect several *kinds of air*". The fact is that until the end of the 18th century, chemistry remained a two-dimensional discipline, attention being paid primarily to solid and liquid materials and neglecting what we now call "gases". The variety of terms used in the past to refer to gases – such as spirits, airs, exhalations, fumes or vapours – is evidence of the lack of understanding of the gaseous state. According to the prevailing Aristotelian philosophy, common air was regarded as an elementary substance rather than one exemplifying the gaseous state of matter. Furthermore, common air was very far from being perceived as a mixture of gases. The different *airs* or *kinds of air* were first recognized by their external qualities. For this reason, they were referred to as *inflammable air*, *fixed air* or *respirable*

air, on the assumption that they all constituted atmospheric air in varying degrees of purity and containing alien particles that modified their elasticity [8].

At this point in the session, the teacher-trainer could bring the relationship between theory and the configuration of the pneumatic apparatus to the attention of the audience by recalling the first steps in the development of the pneumatic apparatus. The prototype of a pneumatic apparatus was a device invented by Stephen Hales in 1727 for isolating and measuring the amount of air released from different materials by heating or fermentation. The fact is that this was an apparatus for *washing* airs rather than collecting them. In brief, the basic idea or inspiration for the pneumatic apparatus resembled an *air washing machine* for purifying those released airs by intercepting and retaining their impurities in the water. It is therefore clear that the prototype of the pneumatic apparatus was theory-laden [9].

Ironically, however, the purifying water of Hales's device became unsuitable for collecting water-soluble gases such as *fixed air* (carbon dioxide) or the *volatile alkali* (ammonia). To overcome this difficulty, Cavendish suggested substituting mercury for water in the apparatus, as mentioned above. Nevertheless, it was Priestley who fully developed this innovation to isolate water-soluble gases such as hydrogen sulphide, ammonia or sulphur dioxide. In any event, in this context, it is worth noting that mercury was more expensive than water, and it became advisable to replace mercury with water covered by a layer of oil [10].

For this stage in the session, teachers should be acquainted with some theoretical aspects of late 18th century chemistry. At that time, early speculations on airs as variations of atmospheric air had evolved in the light of the phlogiston theory. Phlogiston was an intangible fluid entity that was assumed to be given off in combustion, and for a time the theory was accepted to interpret the nature of gases. Thus, it was understood that the air that enabled a mouse to live longer than in common air was *dephlogisticated air* (i.e. dioxygen), whereas the gas later known as nitrogen was *phlogisticated air*. In accordance with this theory, atmospheric air consisted essentially of a mixture of phlogisticated and dephlogisticated air. So once again, a new theoretical framework came to influence the experimental design of the pneumatic apparatus.

The early interpretation of combustion in terms of the phlogiston theory led to the use of water again in the apparatus instead of mercury. It was therefore believed that, during the burning of materials, such as a piece of phosphorous placed inside a bell jar inverted over water in an apparatus (*figure 5*), phlogiston was released and saturated the common air. On the other hand, certain hypothetical fixed air was given off from this same air and was absorbed by the water, thereby causing a contraction in volume of the air sample. Accordingly, it was believed that if experimenters wished to measure this decrease in volume, they needed to use water instead of mercury. However, from 1773 onwards, when Lavoisier began to suspect that no fixed air was given off from the common air during burning, experiments involving combustion were commonly performed over mercury in the pneumatic apparatus [11].

Thus, Hales's conception of his pneumatic apparatus prototype, together with the alternating use of water and mercury as a medium for the combustion of phosphorous in the pneumatic apparatus, are cases that serve to exemplify the influence of a theoretical framework on the design of an experimental device.

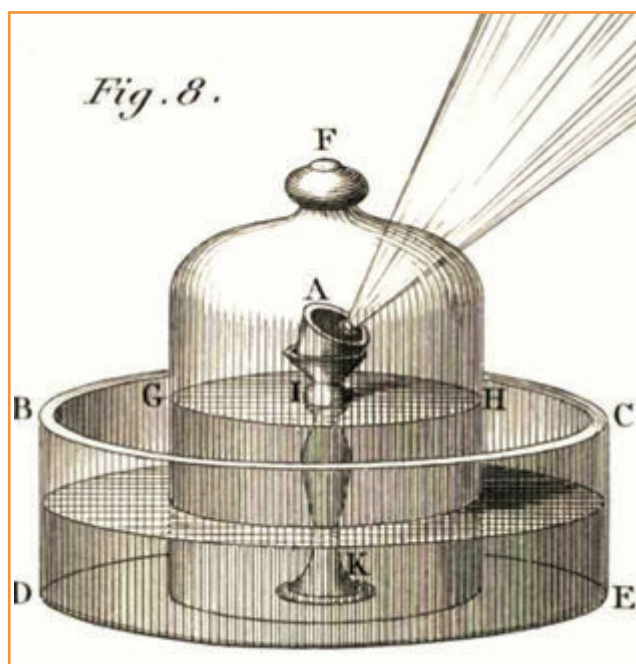


Figure 5 - Lavoisier's experiment on the combustion of phosphorous. From *Opuscles physiques et chimiques* (Paris, 1774), vol. 1, plate 2.

By way of conclusion

Any of the above mentioned topics suggested for the encouragement of discussion would be a suitable candidate for an exploration of the history of chemistry. Images are powerful resources because they are able to provide insights and interpretations on a subject, thereby enhancing and complementing those arising from textual sources alone. One may readily realize the importance of images when one considers how much harder it is to convince when we are deprived of them [12]. It is for all these reasons that historical images of chemistry can furnish a basic teaching resource with which science teachers may approach the history of chemistry. We are fortunate that the history of chemistry is rich enough to provide us with significant images to assist in the achievement of this aim.

Notes and references

- * See his biography in: Fauque D., Joseph Priestley (1733-1804), *L'Act. Chim.*, **2017**, 421, p. 60.
- [1] Mazzolini R.G., *Non-Verbal Communication in Science Prior to 1900*, Leo S. Olschki, **1993**, p. vii.
 - [2] Grapí P., *Innovative Methods for Science Education: History of Science, ICT and Inquiry Based Science Teaching*, O. Bruneau, P. Grapí, P. Heering, S. Laubé, M.R. Massa-Esteve (eds), Frank & Timme, **2012**, p. 57-80.
 - [3] Beretta M., Imaging the experiments on respiration and transpiration of Lavoisier and Séguin: two unknown drawings by Madame Lavoisier, *Nuncius*, **2012**, 27, p. 163.
 - [4] Lynch M., *Representation in Scientific Practice*, M. Lynch, S. Woolgar (eds), The MIT Press, **1990**, p. 153-186.
 - [5] Priestley J., *Experiments and Observations of Different Kinds of Air*, J. Johnson, London, **1775**, p. 7.
 - [6] An image from a paper by Cavendish is shown to illustrate this operation. In this image, the vessel is not held with the hand but it is suspended from a string.
 - [7] Jan Baptist van Helmont was responsible for the introduction of the term "gas" (from the Greek *chaos*) to refer to those "spirits" produced by chemical operations; in particular, distillations that were difficult to retain in vessels. Lavoisier recovered the word more than a century and a half later.
 - [8] Badash L., Joseph's Priestley's apparatus for pneumatic chemistry, *Journal of the History of Medicine*, **1964**, 19, p. 139; Parascandola J., Ihde A.J., History of the pneumatic trough, *Isis*, **1969**, 60, p. 351.
 - [9] The importance of the pneumatic apparatus as a device for the collection of pure gases was not recognized until the works of chemists and natural philosophers such as Joseph Black in 1755 and Henry Cavendish in 1766; the latter isolated *inflammable air* (hydrogen), the first of many gases to be discovered with the aid of the pneumatic apparatus.
 - [10] Crosland M., *Instruments and Experimentation in the History of Chemistry*, F.L. Holmes, T.H. Levere (eds), The MIT Press, **2000**, p. 79-104.
 - [11] Holmes F.L., *Antoine Lavoisier. The Next Crucial Year. Or, The Sources of His Quantitative Method in Chemistry*, Princeton University Press, **1998**, p. 84.
 - [12] Latour B., *Representation in Scientific Practice*, M. Lynch, S. Woolgar (eds), The MIT Press, **1990**, p. 19-68.



Pere Grapí

is an affiliated member of the Centre d'Història de la Ciència (CEHC) at the Universitat Autònoma of Barcelona*.

* CEHC, Universitat Autònoma of Barcelona, Latorre 62, 3 – 3, 08201, Sabadell, Spain.
E-mail: pgrapi@gmail.com

CHIMIE ET...

Une collection intelligente à vocation pédagogique à mettre en toutes les mains !!

Commandez en ligne sur laboutique.edpsciences.fr

Plaidoyer pour l'autodéfense intellectuelle au cœur de l'enseignement des sciences

Denis Caroti, Albin Guillaud et Richard Monvoisin

Résumé Enseigner la pensée critique est nécessaire aussi bien pour distinguer les contenus scientifiques des contenus pseudoscientifiques, critiquer les médias, qu'évaluer les thérapies efficaces, déceler les mensonges à but commercial ou politique, ou prévenir l'intrusion des idéologies en science, comme dans le cas du créationnisme. Cet apprentissage procure les moyens de se défendre intellectuellement face aux idées reçues, préjugés et arguments fallacieux, avec des outils simples, tirés de différents champs disciplinaires et partageant un socle commun fondé sur la démarche scientifique. Développer l'esprit critique prend alors tout son sens, non seulement dans le milieu éducatif, mais également dans la vie de tout citoyen qui, soumis à des flots incessants d'informations, devrait être en mesure de faire ses choix en connaissance de cause. Un exemple pédagogique concernant l'utilisation abusive de mots fortement connotés, nommé « effet impact », est présenté pour illustrer cette démarche.

Mots-clés Esprit critique, autodéfense intellectuelle, science, éducation.

Abstract **Plea for intellectual self-defense at the heart of the science teaching**
Face to an endlessly information stream, teaching critical thinking is of primary importance in order to allow people to distinguish scientific from pseudoscientific contents, to evaluate health informations, to detect commercial or political lies, or to prevent ideological intrusions into science as for creationism. It is a truly learning of an intellectual self-defense, built by the mean of simple tools drawn from different fields, but sharing a common foundation based on the scientific approach of the world. Developing critical thinking is not only relevant in an educational context, but also for the citizenship practice. Indeed, everybody should be able to make informed private and political choices without falling in the classical intellectual traps. In this paper, an example of critical thinking pedagogy is given by using the topic of the highly connoted words we named "impact-effect words".

Keywords Critical thinking, intellectual self defense, science, teaching.

Astrologues, radiesthésistes, défenseuses et défenseurs de la théorie de la Terre creuse, créationnistes, contestataires du lien entre VIH et SIDA, climatonégationnistes, théologien(ne)s mais aussi politiques, médecins, journalistes, scientifiques et expert(e)s en tous genres, nombreuses sont les personnes qui postulent, imposent et affirment des assertions, révisent le passé et l'histoire, prévoient l'avenir ou proposent des moyens de le modifier. Autant d'affirmations plus ou moins étranges, faussement ou réellement controversées, parfois contradictoires entre elles. Que ce soit par simple plaisir ou par nécessité, il nous arrive de chercher à évaluer la fiabilité de certains de ces discours, qui peuvent avoir des conséquences dramatiques sur notre vie privée ou sociale, en matière de santé, de vie professionnelle ou de choix politiques.

Malheureusement, il n'est pas possible d'être expert en tout et à considérer différents travaux [1-2], un niveau éducatif supérieur ne garantit pas une capacité d'analyse suffisante pour distinguer le vraisemblable du moins vraisemblable, voire tout simplement le vrai du faux. Cerise sur le gâteau, alors que les médias devraient nous aider en proposant des contenus à haut degré de fiabilité, bon nombre d'entre eux opèrent une marchandisation de l'information en privilégiant l'immédiat et le sensationnel, en offrant un marché cognitif partial, au détriment de l'investigation longue et rigoureuse.

Sur la base de ce constat, la diffusion d'un ensemble d'aptitudes et de dispositions que l'on range dans la catégorie générique d'*esprit critique* paraît contribuer, en regard des études [3], à favoriser des choix au maximum de la connaissance de cause. Les enseignants ont aussi un rôle crucial à jouer, et il faut noter la prise de conscience récente du ministère de l'Éducation nationale sur ce sujet, faisant du développement de l'esprit critique des élèves un enjeu essentiel de tous les enseignements⁽¹⁾.

Pensée critique ?

La pensée critique mêle un ensemble d'aptitudes, de dispositions et de savoir-faire permettant une analyse, un tri et une évaluation efficaces des informations, de leurs sources et des arguments invoqués pour en soutenir tel ou tel aspect [4]. Un point s'avère saillant dans cet ensemble hétérogène qu'est la pensée critique : le doute. Un doute raisonnable et méthodique cependant car « *Douter de tout ou tout croire, ce sont deux solutions également commodes, qui l'une et l'autre nous dispensent de réfléchir* » nous avertit Henri Poincaré [5]. User d'un doute raisonnable n'est pas chose facile, et l'enseigner encore moins. C'est pourquoi nous utilisons plusieurs « tactiques » pédagogiques, notamment vis-à-vis de celles



Le CORTECS (Collectif de Recherche Transdisciplinaire Esprit Critique & Sciences) est un collectif né en 2010 à Grenoble, Marseille et Montpellier. Son but est de réunir tous les acteurs, enseignants, chercheurs, étudiants travaillant sur un sujet développant l'esprit critique, quelle que soit leur origine disciplinaire. Il s'agit d'un pont transdisciplinaire et inter-universités (www.cortecs.org).

et ceux contestant les connaissances enseignées, comme la gravitation entre deux objets de masse faible, l'existence des atomes, la réalité des missions Apollo et des premiers pas sur la Lune, la théorie de l'évolution ou bien la sphéricité de la Terre.

Croyance, savoir et degré de confiance

Les questions d'élèves se résument souvent à celles-ci : pourquoi faire confiance à ce que dit l'enseignant ? Pourquoi croire celui-ci si je ne peux pas constater par moi-même ce qu'il avance ?

Dire que la science n'est pas affaire de croyance ne suffit généralement pas, car on s'entendra répondre que l'enseignant doit lui aussi croire à ce qu'il enseigne, puisqu'il n'a pas pu tout vérifier par lui-même. Chicane difficile à négocier.

À un(e) élève affirmant qu'il est normal de douter de l'existence des atomes car il n'en a jamais vus, nous répondons souvent par une question : « As-tu déjà vu une Australienne ? La tour Eiffel ? Pas à la télévision ou en photo, non, en vrai ! ». Presque tous les élèves répondent non. « Doutes-tu de l'existence de la tour Eiffel pour autant ? De l'Australie ? ». Là encore, la réponse est toujours négative, permettant de faire comprendre la nécessité de dépasser ce doute extrême. C'est un point de départ : si nous ne doutons pas de tout, si nous faisons parfois confiance et si nous admettons que certaines choses sont vraies, bref, si nous savons qu'elles sont vraies, quelles sont les raisons qui nous en convainquent ? Comment sait-on ce que l'on sait, notamment en sciences ? Et inversement, quels sont les biais à contourner pour éviter de croire des choses fausses ?

Mots croisés de Haack

Une stratégie permettant de donner des raisons autres qu'expérimentales à ces interrogations consiste à utiliser une sorte de principe de cohérence ou de continuité : prenons

un(e) élève qui remet en cause l'âge de la Terre, ou la réalité de l'attraction entre deux objets, par exemple des trousseaux, en prétextant que nous aussi, nous faisons confiance à certaines personnes (les scientifiques) comme lui fait confiance à d'autres (conspirationnistes, négationnistes, textes sacrés). On l'invite alors à sortir son téléphone portable. Comment fonctionne-t-il ? Comment peut-il transmettre des informations à distance ? Comment peut-il indiquer sa position ? L'électromagnétisme permet d'expliquer la propagation des ondes, la relativité générale permet d'expliquer la réussite de la géolocalisation, la connaissance de certaines propriétés des atomes permet d'expliquer comment le courant électrique circule dans les puces électroniques. Toutes ces théories s'entremêlent comme les mots sur une grille de mots croisés [6] : si une seule était fautive, les autres seraient aussi dangereusement remises en question. De façon cohérente, on tisse ainsi le maillage étroit des théories scientifiques entre elles et on remonte de proche en proche de la physique atomique à la radioactivité puis à la datation des fossiles.

Ainsi, par continuité et cohérence, même si l'on n'observe pas directement l'âge de la Terre, les atomes ou la gravitation entre des masses faibles, l'existence du portable (ou de tout autre objet technologique) dont on fait l'expérience directement devrait nous convaincre, au-delà de tout doute raisonnable, d'accorder notre confiance aux connaissances scientifiques. Il ne s'agit pas de croyance aveugle, ni de doute borgne, mais d'un flux de confiance dépendant de bases objectives.

Scénarios clos vs. théories réfutables

Il est facile de présenter nombre d'illusions et autres paréidolies⁽²⁾ pour discuter et argumenter sur la présence réelle du diable dans les fumées des attentats du World Trade Center de 2001 et de questionner ainsi les élèves sur la faillibilité des sens humains et la valeur ténue et malléable du témoignage. Il est hélas fréquent que la réalité de certains phénomènes ne soit même pas discutable, les élèves restant insensibles aux réfutations, immunisés contre les arguments opposés car pris dans une construction théorique incontestable. Seulement, quelle valeur accorder à une affirmation qui ne pourra être contredite ? Dans quelle mesure une telle affirmation pourra concurrencer telle autre, immunisée aussi contre toute contradiction ? Comment faire si aucun argument n'est en mesure de démontrer la fausseté ni de l'une ni de l'autre ? Pire, si l'on accepte une seule de ces affirmations irréfutables, alors il faut accepter toutes les affirmations du même genre. C'est alors le bon moment pour poser la question de la réfutabilité des hypothèses [7] et mettre à l'épreuve les affirmations ou les scénarios⁽³⁾ ayant l'ambition de décrire le réel au plus près de ce qu'il est. Y a-t-il un intérêt à discuter avec une personne qui n'aura jamais tort, qui sera toujours capable de trouver une explication *ad hoc* pour nier les preuves contraires à ses affirmations ? La réponse est simple : sans possibilité de réfuter une « théorie » ou une affirmation prétendant décrire le monde, celle-ci ne peut prétendre à concurrencer des versions réfutables.

La question primordiale est donc celle-ci : existe-t-il un argument (ou une expérience) qui pourrait montrer que l'affirmation est fautive ? Si non, votre interlocutrice ou votre interlocuteur s'enferme dans l'irréfutabilité au sens défini ci-dessus ; si oui, alors examinons cet argument. Pour reprendre l'exemple des doutes sur l'existence de missions lunaires et du fait que des astronautes aient réellement marché sur la Lune, doutes qui surviennent régulièrement lorsque l'on

présente une activité autour de la gravitation, nous prenons soin dans un premier temps de recueillir ces doutes, sans les rejeter *a priori*. Puis nous posons la question suivante : « *Tu as l'air convaincu que toute cette histoire est fausse. Je ne suis pas d'accord avec toi mais je serais prêt à changer d'avis si tu avais des arguments solides à me proposer. De ton côté, es-tu prêt à changer d'avis si je t'apporte des arguments ?* » Souvent, très souvent même, les élèves sont surpris par cette attitude – pensant que nous aurions tendance à nous énerver et à rejeter toute contestation – et abandonnent toute forme d'argumentation, n'en ayant pas vraiment. Pour les autres, mieux documentés, ne restent que deux possibilités : déclarer ouvertement devant toute la classe qu'ils ne sont pas prêts à changer d'avis (ce qui, après quelques explications, paraît totalement incompatible avec une attitude scientifique comme on cherche à la développer en cours), ou bien accepter de confronter leurs arguments. Bien entendu, si cette alternative est choisie, il faut être capable de répondre aux arguments proposés, ce qui demande parfois d'y revenir le cours suivant, à la suite d'un travail spécifique, même si les arguments invoqués pour soutenir l'existence d'un complot lunaire ont déjà trouvé maintes réfutations, disponibles sur plusieurs sites et ouvrages⁽⁴⁾.

Effet impact

Une part de l'autodéfense intellectuelle se joue également sur le lexique. Dans notre « kit de premiers secours linguistique » pour déjouer les pièges liés à l'utilisation des mots, se trouve l'effet « impact », qui caractérise ainsi le *poids* des mots, la façon dont on utilise la *connotation* de ceux-ci au détriment de la *dénotation*, afin d'induire une idée différente de ce qu'ils désignent initialement. En tête des mots fortement connotés, le terme « chimique », qui induit immédiatement l'idée d'une substance *toxique* ou *nocive* : préférons-nous manger un yaourt « naturel » ou « chimique » ? Il y a une tendance à associer quasi systématiquement l'adjectif « naturel » à des termes comme « bon » ou « sain », et à en déduire un lien causal non justifié entre ce qui est *naturel* et ce qui est *bon* pour nous. Et pourtant, ce qui est naturel n'est pas forcément bon, et il suffira de déguster quelques champignons vénéneux ou autres plantes produisant des molécules « chimiques » toxiques pour s'en convaincre. Si cela ne suffit pas, la vision des dégâts engendrés par un ouragan lève les derniers doutes sur un lien direct entre *naturel* et *bon*.

Il est tout à fait possible de tester les réactions face à ce type de mots : à la manière des expériences conduites par Paul Rozin *et coll.* sur la pensée magique [8], prenons deux verres propres et remplissons-les d'eau en présence des élèves. Demandons-leur ensuite d'écrire sur l'un des verres « eau chimique » et sur l'autre « eau naturelle »⁽⁵⁾. Enfin, posons la question suivante : « *Sur une échelle de 1 à 10, évaluez votre désir de boire chacun des verres* ». Les résultats, comme ceux de Rozin, montrent toujours une note moyenne inférieure pour le verre étiqueté « négativement », ici le verre avec l'eau « chimique ». Le principe de similitude permet de comprendre ce « dégoût » pour une eau (l'objet) qui serait identique au mot (l'image) puisque d'après ce biais de raisonnement, l'image a les propriétés de l'objet. Qualifier une substance de chimique lui confère alors les propriétés négatives que porte cet adjectif.

Dans un second temps, on peut justement profiter de cette expérience préalable pour demander aux élèves d'écrire sur un papier le premier mot qui leur vient en pensant à « chimique » : dangereux, toxique, pas naturel, industriel,

artificiel, faux, laboratoire... sont les plus fréquents. Il est alors plus que nécessaire de prendre le temps d'évoquer la différence entre connotation et dénotation d'un mot, « chimique » étant fortement connoté négativement⁽⁶⁾ mais pouvant être simplement défini comme « appartenant à la chimie »⁽⁷⁾. Quant à la dénotation de l'adjectif « naturel », il a déjà fait l'objet d'une séquence pédagogique à part entière⁽⁸⁾.

Notons au passage que les noms latins ajoutent un enrobage savant à tout médicament : le thérapeute créera ainsi un effet impact en prescrivant une dose de *Natrum muriaticum* (du sel) plutôt qu'une pincée de « sel de cuisine », ou du *Mica panis* à la place de la mie de pain.

Pourquoi développer l'esprit critique ?

L'esprit critique n'est pas une arme d'attaque, mais un mode d'autodéfense. Or être capable de se défendre intellectuellement ne nécessite parfois par de bagage particulier mais exige un entraînement certain, non seulement pour acquérir quelques réflexes et une attitude critique, mais aussi pour travailler certaines habiletés et les appliquer.

Finalement, la question-piège à laquelle l'enseignant, et à plus forte raison toute la sphère intellectuelle qui élabore le cadre d'un enseignement général devrait répondre serait du type : comment satisfaire à l'exigence d'une transmission de connaissances minimales chez nos élèves tout en leur donnant les capacités et le courage de les critiquer ? C'est un des paradoxes inhérents de l'enseignement de la pensée critique.

Il faut apprendre aux élèves à réfléchir et critiquer sans pour autant plonger dans un scepticisme radical, un doute permanent envers les connaissances transmises. C'est tout l'objectif d'un enseignement scientifique fondé sur le doute non comme une fin en soi, mais comme un moyen d'accès à des connaissances plus sûres et à une capacité à détecter les tromperies intellectuelles, les sophismes, les pseudosciences, les mensonges et déformations médiatiques, les impostures en tous genres qui, elles, s'engouffreront aisément dans les failles épistémologiques entrouvertes dans la scolarité de chacune et chacun.

Ainsi, confrontés à une décision nous amenant à juger d'arguments factuels, les possibilités d'action sont réduites : le choix n° 1 consistera à se prononcer en dépit de ces arguments, en s'en remettant à des considérations purement idéologiques ou à des actes de foi par exemple. C'est le cas de nombreux adhérents aux « complots » qui, arc-boutés sur leurs positions et choix idéologiques, sombrent dans une croyance irréfutable, car insensible à tout contre-argument. Le choix n° 2 enjoint à soupeser les forces et faiblesses des dits arguments, afin de laisser notre adhésion être ou non remportée.

Savoir fatigue

Recourir au choix n° 2 est certainement plus contraignant, coûteux et fatigant car il demande de rechercher des arguments et de les examiner, *ad libitum* comme avec les personnes défendant le *moon hoax*⁽⁹⁾ dont le nombre de demi-preuves avancées est énorme, ou bien face aux promoteurs des thérapies quantiques qui soutiennent leur pratique en arguant que l'intrication quantique permettrait d'expliquer la communication cellulaire à distance, ou que la dualité onde-corpuscule est une preuve de la dualité orientale entre corps et esprit, et donc que l'esprit peut toujours guérir le corps⁽¹⁰⁾.

Ce second choix a l'avantage, si l'on souhaite prendre des décisions collectives, de déboucher sur une connaissance

partageable et objectivée au maximum : si l'on souhaite déterminer ensemble et rationnellement qui a plus raison que tort (Terre plate vs. Terre sphérique, « mémoire de l'eau »⁽¹¹⁾ vs. absence de traces de soluté après dilutions extrêmes), les possibilités pour trancher peuvent bien entendu s'appuyer sur une croyance ou une idéologie sans argument aucun, mais la brèche serait alors béante, laissant pénétrer toutes formes d'affirmations, et rien ne permettrait de faire le tri parmi les diverses « théories » avancées.

Former des citoyen(ne)s qui osent interroger rationnellement l'autorité des institutions et qui osent les contester quand celles-ci échouent à fournir des justifications satisfaisantes, des citoyens qui maîtrisent un ensemble d'outils pour se défendre intellectuellement, voilà un vœu formulé il y a quelques années par le linguiste Chomsky⁽¹²⁾ et que nous avons fait nôtre aujourd'hui, prolongeant ainsi la réflexion critique dans ce qu'elle a de plus essentiel : « *Aider les gens à saper les efforts fervents visant à « fabriquer le consentement » et à les transformer en des objets passifs [...].* »

C'est là que nous autres enseignant(e)s devons jouer un rôle en transmettant non seulement les connaissances objectivées du moment, mais également les attitudes et capacités qui donneront à nos élèves un cadre critique pour comprendre la genèse de ces connaissances et une prise politique raisonnée sur la réalité.

Notes et références

- (1) Voir *Former l'esprit critique des élèves*, Eduscol, décembre 2016, <http://eduscol.education.fr/cid107295/former-l-esprit-critique-des-eleves.html>
- (2) Les illusions d'optique, par exemple, trompent notre système de perception et d'analyse en laissant distinguer quelque chose qui n'est pas réel, ou en le faisant percevoir de manière erronée quelles que soient notre expérience ou nos capacités. Plus subtiles, les paréidolies, illusions consistant à associer un stimulus visuel informe, comme un nuage, une tache d'humidité sur un mur ou un nœud dans un arbre, à un élément clair et identifiable, souvent une forme humaine ou animale comme le visage de Mickael Jackson, un sous-marin ou Jésus, permettent de montrer facilement à quel point le contexte, notre expérience et nos outils vestigiaux cognitifs jouent un rôle dans notre perception visuelle et auditive.
- (3) Une théorie scientifique se distingue d'un « scénario » par la présence de plusieurs éléments suffisants et nécessaires tels que : a) la présence d'un ensemble d'explications cohérentes (basées sur la formulation) ou d'hypothèses ; b) la correspondance entre les principes théoriques et les phénomènes observés ; c) la capacité de la théorie à fournir des prédictions ; et d) sa capacité à s'ouvrir à la réfutation.
- (4) Voir par exemple : www.nioutaik.fr/index.php/2007/12/20/467-pourquoi-les-premiers-pas-sur-la-lune-ne-sont-pas-un-fake ou http://pirlwww.lpl.arizona.edu/~jscotti/NOT_faked.
- (5) La même expérience peut être conduite avec d'autres paires de termes et différentes substances testées : sel de cuisine et chlorure de sodium, arôme de banane et acétate de 3-méthylbutyle...
- (6) L'actualité corrobore malheureusement cette connotation négative puisque le mot « chimique » noté dans un moteur de recherche renvoie, dans les premiers résultats, aux « attaques chimiques » perpétrées en Syrie en avril 2017 (recherche effectuée le 15/04/2017).
- (7) www.cnrtl.fr/definition/chimique
- (8) *Naturel, chimique, artificiel, synthétique*, Séquence pédagogique CORTECS, 2010, <https://cortecs.org/cours/naturel-chimique>.
- (9) D'après ce canular lunaire, ou *moon hoax*, les vaisseaux du programme Apollo ne se seraient jamais posés sur la Lune et il s'agirait d'une mise en scène réalisée sur Terre, dans des studios de cinéma. Le réalisateur W. Karel, avec son célèbre « documenteur » *Opération Lune* (2004), y a fortement contribué.
- (10) Monvoisin R., *Quantox. Mésusages idéologiques de la mécanique quantique*, book-e-book.com, 2013 ; et *Quantoc : l'art d'accommoder le mot quantique à toutes les sauces*, Le Bup, 2011, 105, p. 679.
- (11) L'hypothèse en question a été proposée et défendue par le médecin et immunologiste français Jacques Benveniste en 1988, et scénarisée médiatiquement sous le nom de « mémoire de l'eau ». D'après Benveniste, le solvant garderait la « mémoire » des substances avec lesquelles il a été en contact même quand il ne contiendrait plus ces substances. Non seulement cette hypothèse n'a jamais reçu le moindre support expérimental sérieux, mais en outre elle entre, sans preuve aucune, en contradiction avec l'ensemble de nos connaissances physico-chimiques.
- (12) En anglais dans *Intellectuals and the Responsibilities of Public Life*, chomsky.info, 27 mai 2001, www.chomsky.info/interviews/20010527.htm. Voir aussi www.chomsky.fr.
- (1) Boy D., Michelat G., Croyances aux parasciences : dimensions sociales et culturelles, *Revue française de sociologie*, 1986, 27, p. 175.
- (2) Boy D., Les Français et les para-sciences : vingt ans de mesures, *Revue française de sociologie*, 2002, 43, p. 35.
- (3) Voir à ce propos Darbois N., Comment évaluer l'esprit critique ? Quelques pistes, 2016, <https://cortecs.org/materiel/comment-evaluer-l-esprit-critique-quelques-pistes>.
- (4) Boisvert J., *La formation de la pensée critique. Théorie et pratique*, De Boeck Université, 1999.
- (5) Poincaré H., *La science et l'hypothèse*, Flammarion, 2014 (1902), p. 24.
- (6) Haack S., Le bras long du sens commun : en guise de théorie de la méthode scientifique, *Philosophiques*, 2003, 30, p. 295.
- (7) Popper K., *La logique de la découverte scientifique*, Payot, 1973, p. 37.
- (8) Rozin P., Millman L., Nemeroff C., Operation of the laws of sympathetic magic in disgust and other domains, *Journal of Personality and Social Psychology*, 1986, 50, p. 703.



D. Caroti



A. Guillaud



R. Monvoisin

Denis Caroti est enseignant de sciences physiques et chimiques, Académie d'Aix-Marseille, formateur « Esprit critique & sciences »^{1,3}.

Albin Guillaud est professionnel de santé, formateur « Esprit critique, santé, épistémologie », et doctorant en épidémiologie, Université Grenoble-Alpes^{1,2,3}.

Richard Monvoisin est didacticien des sciences, chargé de mission « Sciences, critiques, société »^{1,2,3}.

¹ Équipe CORTECS.

² Université Grenoble-Alpes.

³ Structure fédérative de recherche *Pensée critique*.

Courriels : Caroti@cortecs.org ; Guillaud@cortecs.org ; Monvoisin@cortecs.org



Joseph Priestley (1733-1804)

Esprit universel, expérimentateur innovant, philosophe polémiste

Danielle Fauque

Résumé

Si le nom de Joseph Priestley est bien connu en France pour son rôle dans la découverte de l'oxygène en 1774, son œuvre savante l'est beaucoup moins. Esprit brillant, enseignant très apprécié de langues anciennes et modernes, il a pratiqué les sciences avec passion et originalité. Ses recherches en électricité lui permirent de se lier à Benjamin Franklin et il s'intéressa à l'optique, mais c'est en chimie pneumatique que le travail accompli a été le plus remarquable. Autodidacte dans ce domaine, il s'initia à la chimie des « airs » entre autres avec les écrits de Hales et de Black, puis suivit sa propre voie. Outre l'oxygène, il découvrit de nombreux autres gaz qu'il recueillait sur une cuve à eau ou à mercure. Particulièrement ingénieux sur le plan expérimental, il ne sut cependant pas remettre en question la théorie du phlogistique et refusa toute sa vie les idées de Lavoisier et de son école.

Mots-clés

Joseph Priestley, air déphlogistiqué, oxygène, chimie pneumatique.

Abstract

Joseph Priestley (1733-1804)

Although Joseph Priestley is well known in France for his role in the discovery of oxygen in 1774, the full profile of his scientific and scholarly work is far less familiar. A man of great gifts and an admired teacher of ancient and modern languages, he practiced science with passion and originality. His interest in electricity brought him into contact with Benjamin Franklin, and he was interested in optics, but his most notable work was in pneumatic chemistry. Self-taught in the subject, he came to the chemistry of "airs" through the writings of Stephen Hales and Joseph Black especially, but then fashioned his own approach. He discovered a number of other gases, in addition to oxygen, collecting them over a trough of water or mercury (pneumatic trough). His experimental techniques were especially ingenious. Yet he never questioned the phlogiston theory, and remained opposed throughout his life to the ideas of Lavoisier and his school.

Keywords

Joseph Priestley, dephlogisticated air, oxygen, pneumatic chemistry.

Un esprit universel



Joseph Priestley (1733-1804)
(Portrait de Leeds, vers 1763, J. Priestley, Leeds Portrait, Wikimedia Commons).

Joseph Priestley est né en 1733 dans un petit village du Yorkshire (Angleterre) dans une famille de négociants en tissu. Présentant des dispositions intellectuelles exceptionnelles, il est envoyé dans une *Grammar School* (collège) où il étudie outre l'anglais, le latin et le grec. Adolescent, il s'initie seul à l'hébreu, au chaldéen, au syriaque et à l'arabe ; il apprend le français, l'italien et l'allemand. En 1752, il fréquente l'Académie privée non conformiste à Daventry, où il complète sa formation intellectuelle notamment par l'étude de l'optique, l'anatomie, l'histoire et la géographie.

En 1761, il obtient un poste à l'Académie de Warrington, entre Liverpool et Manchester, où il trouve un climat intellectuel assez libre. Il y enseigne les langues et les belles-lettres

plusieurs futures publications sur l'éducation. Il est pour une éducation « naturelle », utile, basée sur le bon sens et l'expérience.

Depuis ses études à Daventry, Priestley a conservé un intérêt pour les sciences, qu'il tire aussi de sa volonté de mettre toutes les connaissances à la portée de chacun, selon une méthode « naturelle », claire et raisonnée, par association d'idées. En 1767, il publie avec succès une histoire de l'électricité. À cette occasion, il rencontre Benjamin Franklin, alors à Londres, auquel il se lie.

En 1773, il accepte le patronage de lord Shelburne, homme d'État whig, opposé aux mesures du gouvernement à l'égard des colonies américaines. Priestley change de milieu social et va découvrir le monde de la politique. Il devra superviser l'éducation des fils du lord, s'occuper de la riche bibliothèque, mais être aussi un compagnon de voyage pour un tour d'Europe. C'est ainsi qu'il passe un mois à Paris et accompagne Shelburne dans les salons, chez Trudaine de Montigny, chez Lavoisier et Turgot.

Après avoir quitté Shelburne en 1779, il s'installe à Birmingham, où il retrouve son ami Josiah Wedgwood et d'autres personnalités comme Mathew Boulton, James Watt et Erasmus Darwin, tous réunis au sein d'un club philosophique, la *Lunar Society*, groupe influent progressiste, favorable aux insurgés américains, comme plus tard aux premiers pas de la Révolution française.

Les positions tranchées de Priestley, réclamant l'égalité de traitement des citoyens britanniques quelle que soit leur religion, prônant la séparation de l'État et de l'Église, lui valent une hostilité telle que sa maison est incendiée lors d'une émeute en 1791. Il doit fuir à Londres puis s'exile en Amérique en 1794, dans le comté de Northumberland au nord de la Pennsylvanie, où il vit jusqu'à son décès en 1804, continuant à s'opposer par écrit à la chimie lavoisienne à laquelle jamais il n'a adhéré.

Un chimiste innovant et original

Dès son arrivée à Leeds, Priestley reprend des expériences commencées à Warrington, notamment sur l'air inflammable (H_2) découvert par Henry Cavendish en 1766 et l'air fixe (CO_2) de Joseph Black. Ce dernier gaz, Priestley l'obtient en abondance grâce à une brasserie proche de chez lui. Pressenti par Jean-Baptiste Van Helmont (1579-1644) et Stephen Hales (1677-1761), cet air « fixe » est identifié comme un air différent de l'air commun par Black (1755-1758) dans ses expériences sur la magnésie et autres carbonates, où il montre par des mesures quantitatives que cet air est libéré du carbonate de magnésium (*magnesia alba*) pour donner la chaux de magnésium (oxyde de magnésium, *magnesia usta*). Dans les pas de Black, plusieurs personnes se sont occupées de ce gaz qui protège les substances organiques de la putréfaction et est semblable à l'air contenu dans l'eau gazeuse naturelle de Pyrmont en Westphalie. Le texte que Priestley publie en 1772 attire particulièrement l'attention puisqu'il propose une méthode accessible à tous pour préparer des boissons gazeuses. La même année, il présente devant la Royal Society un mémoire rapidement publié avec des additions [1]. Il reçoit la médaille Copley pour ces deux mémoires en 1773.

Les faits qu'il annonce sont entièrement nouveaux. Ses processus expérimentaux et méthodologiques sont inédits et lui ont permis de découvrir des faits ignorés ou incompris de ses contemporains. Il s'inspire tout d'abord des méthodes de Hales [2] qui étudiait les échanges gazeux des plantes dans des tubes retournés sur des coupelles ou sur la cuve à eau, et invente une cuve pneumatique plus sophistiquée dite *pneumatic trough* ou *pneumatic apparatus*, que Pere Grapi présente dans ce numéro [3]. Constituée d'un grand baquet en bois avec une tablette intérieure à mi-hauteur immergée dans l'eau, elle lui permet de transvaser des gaz ou de recueillir ceux qui se dégagent des expériences (voir p 53).

La formation de Priestley en chimie provient seulement de ses lectures (S. Hales, J. Black et H. Cavendish, mais aussi H. Boerhaave et P.-J. Macquer) ; il s'intéresse uniquement aux gaz produits qu'il recueille sur la cuve à eau ou à mercure et dont il teste les propriétés. Dans ce cadre, les autres produits de la réaction ne l'intéressent pas. En particulier, il ne porte pas attention à la méthode pondérale de Black. Son intérêt porte sur un domaine qui s'ouvre : les *airs*. Black, avec son air fixe, et Cavendish, avec son air inflammable, ont montré que ces deux airs étaient des airs permanents à côté de l'air commun, et non une modification de ce dernier. Priestley se pose la question essentielle : existe-t-il d'autres airs différents des trois connus ? La démarche d'investigation de Priestley est donc très innovante et créatrice. Il recherche de façon systématique, par fermentation, distillation ou chauffage, quels airs nouveaux pourraient être libérés et identifie ainsi plusieurs airs qu'il caractérise par leurs propriétés : l'air nitreux (NO) – il invente le « test à l'air nitreux » pour évaluer la « bonté » de l'air commun (formation de NO_2 par contact avec l'air commun) –, l'air acide marin (HCl). En 1772, il note l'existence d'un gaz produit par la combustion du salpêtre, qui entretient la vie, et dans lequel une chandelle continue de brûler. Il n'identifie cet air (O_2) qu'en août 1774, et à partir d'une autre substance, l'oxyde rouge de mercure (HgO). Il découvre l'air alcalin (NH_3) à la fin de 1773, l'air acide vitriolique (SO_2) en 1774, puis plus tard le protoxyde d'azote (N_2O).

En 1775, il publie une seconde édition de son ouvrage, augmentée en 1776 et 1777 (ensemble réédité plusieurs fois et rapidement traduit) ; la partie II contient ses découvertes sur le dioxygène [4]. Priestley livre tant de détails que le lecteur pouvait refaire facilement les expériences. Il livre aussi son interprétation théorique. Les changements observés sur les substances et les airs lorsqu'ils sont mélangés seraient dus à un échange d'une substance ou d'un principe, le *phlogistique* (principe du feu), de l'un vers l'autre. La combinaison peut varier en qualité, selon le degré d'affinité, ce qui expliquerait les différents airs. Au cours des expériences qu'il opère, l'air commun est modifié mais reste de l'air.

Selon lui, il existerait trois airs distincts : l'air fixe, l'air acide et l'air alcalin. Ceux-ci, combinés en différentes proportions, constitueraient les autres sortes d'air. Il considère aussi que l'eau a un rôle très important. En agitant longtemps les gaz dans l'eau,

cette dernière peut leur donner plus ou moins de phlogistique. Chaque gaz dépend donc du mode de combinaison du phlogistique, plutôt que d'une nature individuelle.

L'air déphlogistiqué, de nos jours dioxygène

Avec sa famille, Priestley habite dans une maison mise à disposition par lord Shelburne à Calne, à quelques kilomètres de la propriété seigneuriale. C'est donc là, après deux mois de recherches, qu'il identifie le gaz libéré du *mercurius calcinatus per se*, dit aussi *précipité per se* (oxyde rouge de mercure), par action du soleil au moyen d'une lentille le lundi 1^{er} août 1774. Cet air a des propriétés singulières, mais étant sur le départ pour l'Europe avec Shelburne, il n'a pas le temps de les mettre en ordre. À Paris, à l'automne, il refait cette expérience devant Trudaine de Montigny, Lavoisier et d'autres académiciens, et mentionne les étranges propriétés de ce nouvel air [5-6].

En mars 1775, il procède au test à l'air nitreux et est alors surpris que le volume d'air nitreux nécessaire pour saturer ce nouvel air soit cinq fois plus important que pour l'air commun ; cet air est donc extrêmement pur, d'où le nom qu'il lui donne d'*air déphlogistiqué*. Il spécule alors que l'air déphlogistiqué est le stade premier d'une évolution des airs vers le plus phlogistique, l'air nitreux. Il note que le mélange d'un tiers d'air déphlogistiqué et de deux tiers d'air inflammable explose en présence d'une flamme. L'air commun est composé d'air déphlogistiqué et d'air phlogistique (N_2).

À la fin du volume II [4], il précise le sens qu'il donne aux mots : le terme *air* appliqué à l'air commun, atmosphérique, fixe ou fixé, inflammable, est accepté par tous. Il est donc naturel de continuer à nommer *air* tous les autres fluides élastiques qu'il a découverts, non condensables par le froid. Et pour les distinguer entre eux, il ajoute un mot rappelant leur mode de production : air nitreux, acide ou alcalin, phlogistique et déphlogistiqué. *Air* désigne donc la principale *forme* qu'ils prennent, sans considération s'il est simple ou composé, et non la *substance*. Lavoisier démontrera, expérience après expérience, l'exactitude des découvertes de Priestley, mais aussi la fausseté de son interprétation [7].

Notes et références

- [1] Priestley J., Observations on different kinds of air, *Philosophical Transactions*, **1772**, 62, p. 147-264.
- [2] Hales S., *Vegetable staticks, or an account of some statical experiments on the sap in vegetables*, W. et J. Innys, Londres, **1727**, traduit par Buffon en 1735 (disponible sur gallica.fr).
- [3] Grapi P., Approaching the history of science through its images in science teacher education: the case of the pneumatic apparatus, *L'Act. Chim.*, **2017**, 421, p. 52.
- [4] Priestley J., *Experiments and observations on different kinds of airs*, J. Johnson, Londres, 2^e éd., **1775** ; part II, **1776** ; part III, **1777** (2^e éd. disponible sur gallica.fr). Il pourrait avoir fait ses expériences soit au laboratoire de Trudaine, soit à celui de Lavoisier ; l'historiographie ne le précise pas. Lavoisier a reçu une lettre en novembre du chimiste suédois W. Scheele datée de Uppsala du 30 septembre 1774, qui lui demande de procéder à l'action du soleil par une lentille sur une chaux d'argent (Ag_2O), laquelle libérerait un air qui entretient la flamme de la chandelle et la vie (Grimaux E., Une lettre inédite de Scheele à Lavoisier, *Revue générale des sciences pures et appliquées*, 15 janvier 1890, p. 1-2). Mais Lavoisier ne répond pas à Scheele. Il se mettra à expérimenter sur le *précipité per se* utilisé par Priestley plusieurs semaines plus tard. Au printemps 1775, il annonce avoir identifié le « fluide de l'air » dont il soupçonnait l'existence depuis 1772, fluide qui s'associe aux métaux, au soufre et au phosphore pour former selon lui des chaux ou des acides : l'air vital, ou air déphlogistiqué de Priestley.
- [6] Gaudillière J.-P., Lavoisier, Priestley, le phlogistique et l'oxygène : de l'étude de controverse à la réplique pédagogique, *Aster*, **1994**, 18 (La réaction chimique), http://documents.irevues.inist.fr/bitstream/handle/2042/8605/ASTER_1994_18_183.pdf?sequence=1
- [7] Dossier Bicentenaire Lavoisier, *L'Act. Chim.*, avril **1994**, 180, p. 17-56 (www.lactualitechimique.org/numero/180).

Pour aller plus loin

- Schofield R.E., *The Enlightened Joseph Priestley. A study of his life and work from 1733 to 1773*, The Pennsylvania University Press, **1997** ; id. : *from 1773 to 1804*, **2004**.
- Brock W.H., *The Fontana History of Chemistry*, Fontana Press, Londres, **1992**.
- Morris P.J.T., *The Matter Factory. A History of the Chemistry Laboratory*, Reaktion Books, Londres, **2015**.



Danielle Fauque

est historienne des sciences*.

* GHDSO-EST-EA1610, Faculté des sciences, Université Paris Sud, F-91405 Orsay Cedex.
Courriel : danielle.fauque@u-psud.fr

Livres



La philosophie des sciences en images

Z. Sardar, B. Van Loon
176 p., 9,90 €
EDP Sciences, 2017

C'est un bien curieux livre que celui-ci. Curieux par son format : 176 pages en mode bande dessinée mélangé à des collages à la Prévert (dus à Boris Van Loon), le tout constellé d'encarts contenant du texte. Curieux par son auteur, Ziauddin Sardar, vulgarisateur et touche à tout, auteur de très nombreux ouvrages aux thèmes aussi variés que l'Islam, le Jihad, l'orientalisme, le post-modernisme, les empires et... Thomas Kuhn.

Cet opus dédié à la philosophie des sciences s'ouvre d'emblée sur une analyse critique de ce que pensent les scientifiques de la science. Ceux-ci ne semblent pas avoir compris ce qu'ils font. L'éclairage est intéressant. Un peu caricatural et excessive, cette entrée a le mérite de poser les bases de ce qui va suivre et aussi de faire réfléchir le scientifique qui le lira. Par contre, mis entre les mains d'un lecteur non scientifique, celui-ci aura une piètre image de ce qu'est la science, présentée comme

un édifice briguebalant et morcelé au service du grand capital et de la culture européenne, et des scientifiques, des hommes, occidentaux, sûrs d'eux, assénant des vérités.

Ensuite, après un rapide survol de l'histoire des sciences, vient la description des classiques du XX^e siècle : le cercle de Vienne, Karl Popper, Thomas Kuhn et Paul Feyerabend. Cette partie, traitée de façon légère et humoristique, décrit assez fidèlement les idées de ces philosophes. On regrettera que Z. Sardar ne se soit pas intéressé à des auteurs plus contemporains, comme Nancy Cartwright ou Ian Hacking. S'ensuit un passage intéressant sur les ségrégations : les femmes en science et la critique postcoloniale, suivie d'une partie sur les sciences mises de côté par la « domination européenne », à savoir les sciences arabes, indiennes et asiatiques. Rarement mis en avant, ces aspects font un des intérêts du livre. Ensuite, après quelques pages écrites en mode « zone de turbulences », on trouve un passage consacré à l'affaire Sokal, puis une partie importante sur les financements de la science et les

utilisations délétères des avancées scientifiques par l'industrie.

Le livre se termine sur quelques pages consacrées à la science postnormale et à l'auteur Jerome Ravetz, ce qui permet de découvrir ce philosophe assez peu connu et dont les travaux sont plutôt restés dans l'ombre.

Pour terminer, compte tenu de l'approche très particulière (au niveau des axes développés et des auteurs choisis), ce livre devrait s'appeler « une philosophie des sciences en images » plutôt que « la philosophie des sciences en images ». Il serait en effet trompeur de laisser penser qu'il donne une idée de ce qu'est la philosophie des sciences ; elle n'en donne que l'éclairage de Z. Sardar, original s'il en est. Ce livre a néanmoins le mérite d'exister. Souhaitons qu'il donne satisfaction à ses futurs lecteurs, notamment ceux qui iront piocher dans les planches quelques « situations déclenchantes » de scénarios pédagogiques ou quelques sujets polémiques à lancer à l'emporte pièce lors de diners manquant d'ambiance avec des collègues scientifiques.

Xavier Bataille

Bulletin de l'Union des professeurs de physique et de chimie (« Le Bup »)



La rédaction de L'Actualité Chimique a sélectionné pour vous quelques articles.

N° 995 (juin 2017)

- Vous pouvez le dire en français... : une nouvelle liste centrée sur la métallurgie, par C. Andrieux.
- Quelques utilisations possibles de tablettes numériques, par A. Dumont.
- Les modules Peltier : A. Théorie et applications, par E. Collard et S. Menecier.

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

vient de paraître



La chimie et les grandes villes

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

272 p., 25 €

EDP Sciences/Fondation de la Maison de la Chimie, 2017

Les projections actuelles font état que 70 % au moins de la population mondiale seront des citoyens en 2050. Comment faire en sorte que ces villes offrent à tous les services essentiels que sont l'eau, l'énergie et l'assainissement, mais aussi des conditions de vie favorables à leur bien-être, leur épanouissement et à la santé ?

Le XXI^e siècle sera le siècle des villes, où architecture et urbanisme doivent associer modernité, racines culturelles et diversité des modes de vie. La ville interconnectée optimise la gestion des conditions sanitaires, de la mobilité, de l'usage de l'eau et de l'énergie. La végétation urbaine intervient directement sur la composition atmosphérique et le bilan des pollutions. On sait répondre à la demande croissante d'eau potable malgré la dégradation de la qualité des ressources accessibles. On sait transformer les déchets urbains en ressources énergétiques.

Les défis techniques et organisationnels que pose la croissance urbaine sont considérables et souvent transdisciplinaires, et la chimie y joue toujours un rôle important. Grâce aux nombreux recours à la chimie nécessités par les nouvelles technologies, le citoyen deviendra capable d'agir efficacement.

1-6 octobre 2017

JEPO 45

45^e Journées d'études des polymères

Gravelines

- <https://jepo45.sciencesconf.org>

2-5 octobre 2017

7th ICGC

International conference on green chemistry

Moscou (Russie)

- <http://greeniupac2017.muctr.ru>

4-6 octobre 2017

EuroFoodChem XIX

Budapest (Hongrie)

- www.eurofoodchem2017.mke.org.hu

9-11 octobre 2017

JJC8

8^e Journées Jeunes chercheurs de la SFIS

Nantes

- <http://amis2017.univ-nantes.fr>

9-13 octobre 2017

POLYCHAR 25

World forum on advanced materials

Kuala Lumpur (Malaisie)

- www.25POLYCHAR.org.my

10-11 octobre 2017

Atmos'fair

Pollution de l'air extérieur et intérieur

Lyon

- www.atmosfair.fr

12-13 octobre 2017

JMJC 2017

Journées méditerranéennes des jeunes chercheurs

Montpellier

Voir p. 5.

- www.jmjc.fr

12-14 octobre 2017

EWCC 2017

East-West chemistry conference

Skopje (Macédoine)

- <http://ewcc2017.org>

15-18 octobre 2017

Formula IX

Multiscale structures and functionalities for future formulation

Pékin (Chine)

- www.formula9.org

16-20 octobre 2017

SPIC 2017

Science et technologie des systèmes pi-conjugués

Limoges

Voir p. 64.

- <https://spic2017.sciencesconf.org>

18-19 octobre 2017

9th Carbon dioxide utilisation summit

Reykjavik (Islande)

- www.wplgroup.com/aci/event/co2

18-19 octobre 2017

Rendez-vous Carnot 2017

Le RV de la R & D pour les entreprises

Paris

- www.rdv-carnot.com

23-25 octobre 2017

World renewable energy conference

Londres (Royaume-Uni)

- <http://energy.thconferences.com>

28-31 octobre 2017

65^e Congrès de l'UdPPC

(Union des professeurs de physique-chimie)

Limoges

- www.udppc.asso.fr

29 octobre-1^{er} novembre 2017

EuroMOF 2017

European conference on metal-organic frameworks and porous polymers

Delft (Pays-Bas)

- <http://cheme.nl/EUROMOF2017>

5-9 novembre 2017

HPLC 2017

46th International symposium on high performance liquid phase separations and related techniques

Jeju (Corée)

- www.hplc2017-jeju.org

6-9 novembre 2017

PTIM 2017

Pollutant toxic ions and molecules

Lisbonne (Portugal)

- www.ptim2017.com

8 novembre 2017

Chimie, aéronautique et espace

Paris

Dans le cadre des colloques « Chimie et... » à la Maison de la Chimie.

Voir 4^e de couverture.

Entrée gratuite mais inscription obligatoire.

- <http://actions.maisondelachimie.com/index-p-colloque-i-38.html>

8-10 novembre

Journées de la division Chimie du solide

Montpellier

- <https://www.weezevent.com/journees-de-la-division-chimie-du-solide-de-la-scf>

15-16 novembre 2017

Future of biogas Europe 2017

Londres (Royaume-Uni)

- www.wplgroup.com/aci/event/future-biogas-europe

21-24 novembre 2017

GFP 2017

Colloque national du Groupe français des polymères

Paris

- www.gfp.asso.fr/archives/9083

22-23 novembre 2017

1^{er} Colloque scientifique du Réseau Public Contaminants

Arcachon

Thème : Nouveaux risques et contaminants émergents : de l'identification à la surveillance dans l'alimentation et l'environnement.

- <https://colloque.inra.fr/rpc>

23 novembre 2017

Intersoil'2017

International conference on soils, sediments and water

Bruxelles (Belgique)

- www.webs-event.com

24 novembre 2017

GSO 2017

Journée Grand Sud-Ouest

Toulouse

Voir p. 64.

- <https://gso-2017.sciencesconf.org>

4-5 décembre 2017

18^e Journées de formulation

Hanovre (Allemagne)

Thème : Arômes, parfums, cosmétiques.

- <https://www.journeesformulation2017.com>

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

Grands Prix et Prix binationaux 2017

Durant sa réunion du 27 juin, le Conseil d'administration a décerné ses Grands Prix et Prix binationaux 2017. Les prix seront remis aux lauréats lors d'une cérémonie officielle prévue dans le courant du deuxième trimestre 2018.

Grands Prix SCF 2017

- **Prix Joseph-Achille Le Bel** : **Philippe Walter** (Laboratoire d'archéologie moléculaire et structurale, CNRS-UPMC Paris), pour sa contribution remarquable au développement de méthodologies et d'outils de caractérisation analytique pour les sciences des matériaux du patrimoine.
- **Prix Pierre Süe** : **André Mortreux** (Unité de Catalyse et chimie du solide, ENSC Lille-Université de Lille), pour sa contribution remarquable aux niveaux national et international à la catalyse, notamment organo-métallique, et pour avoir ouvert la voie de la catalyse dans la chimie du végétal.
- **Prix Félix Trombe** : **Bertrand Pavageau**, pour son parcours brillant et atypique, exercé au cours de sa carrière au service de la chimie chez Rhône-Poulenc, devenue Rhodia puis Solvay, en particulier pour le développement d'outils performants pour l'analyse chimique.

Prix binationaux 2017

- **Prix franco-américain** : **Karl M. Kadish**, professeur à l'Université de Houston (Département de chimie), pour ses découvertes dans le domaine de l'électrochimie des porphyrines, fullerènes et métallofullerènes.
 - **Prix franco-britannique** : **Clare Grey**, professeure à l'Université de Cambridge, pour ses travaux dans le domaine de l'énergie, en particulier ses contributions en spectroscopie RMN *in situ* des solides.
 - **Prix franco-italien** : **Silvia Bordiga**, professeure à l'Université de Turin, pour ses travaux dans le domaine des nanomatériaux (zéolites), en particulier le développement de nouvelles méthodes d'analyses spectroscopiques.
 - **Prix franco-polonais** : **Maria Ziolek**, professeure à la Faculté de chimie (Adam Mickiewicz University, Department of Heterogeneous Catalysis, Poznan), pour ses travaux concernant l'élaboration de matériaux micro- et mésoporeux contenant des métaux de transition tel le nobium.
- Chacun des quatre lauréats a établi des liens étroits avec la communauté des chimistes français.

Nous reviendrons sur le parcours et les travaux des lauréats prochainement.

Prix 2017 de la division Chimie physique (DCP)

- **Prix Chercheur confirmé** : **Agilio Padua**, professeur de classe exceptionnelle à l'Université Clermont Auvergne, membre senior de l'Institut Universitaire de France.
- **Prix Jeune chercheur** : **Alan Le Goff**, chargé de recherche au CNRS, Département de Chimie moléculaire, Université Grenoble Alpes.
- **Prix de thèse** : **Deborah Brazzotto**, actuellement en postdoctorat aux États-Unis sous la direction d'Andrew S. Borovik à l'Université de Californie Irvine.

Nous reviendrons sur le parcours et les travaux des lauréats prochainement.

Nouveau Bureau du RJ-SCF



En juillet dernier, le Réseau des Jeunes chimistes de la SCF (RJ-SCF) a élu son nouveau Bureau pour la mandature 2017-2020 : **Amélie Wannebroucq** (photo), présidente, déléguée aux relations industrielles, **Cyprien Lemouchi**, vice-président, délégué à l'académique et aux clubs régionaux, et **Maxime Rossato**, secrétaire, responsable communication.

Ils seront assistés de Magali Bonne, déléguée à l'emploi, Sophie Carencio, correspondante IYCN, Pierre Ceccaldi, responsable réseaux sociaux, Alexandre Hervé, délégué aux relations avec la SCF et *L'Actualité Chimique*, Claudia Lalli, déléguée au budget et au montage de projets, Victor Mougél, correspondant EYCN, Sébastien Prévost, délégué aux réseaux européens et internationaux et accueil des étudiants étrangers.

• Contact : rj-scf@societechimiquedefrance.fr

Manifestations de ou avec la SCF

16-20 octobre 2017

SPIC 2017

Science et technologie des systèmes pi-conjugués

Limoges

Ce congrès national vise à réunir tous les deux ans les chercheurs académiques et industriels impliqués dans les différents aspects fondamentaux et appliqués des molécules et matériaux issus de systèmes pi-conjugués, depuis la conception et la synthèse des matériaux et les études théoriques, structurales et physico-chimiques, jusqu'aux applications dans des domaines aussi divers que l'électronique moléculaire, les nanosciences, l'(opto)électronique organique, le stockage et la conversion d'énergie.

Six conférences plénières, 48 communications orales et deux sessions posters sont prévus au programme.

• <https://spic2017.sciencesconf.org>

24 novembre 2017

GSO 2017

Journée Grand Sud-Ouest

Toulouse

Ce rendez-vous scientifique inter-régional est organisé alternativement sur quatre sites universitaires clés (Bordeaux, Montpellier, Pau et Toulouse) et s'adresse à toutes les branches de la chimie développées en laboratoires universitaires ou industriels. Cette journée offre aux jeunes professionnels l'opportunité de partager leurs résultats dans une atmosphère stimulante et conviviale.

Cette édition s'inscrit dans la dynamique de l'EuroScience Open Forum (ESOF), qui fera de Toulouse la capitale européenne de la science. Cette ouverture particulière sur l'Europe verra la participation des professeurs Jonathan Clayden (Université de Bristol, R.-U.) et Tobias Ritter (Max Planck Institute, Mülheim, All.).

Au programme : conférences plénières et communications orales réparties en plusieurs sessions parallèles, et une session de communications par affiches.

• <https://gso-2017.sciencesconf.org>

La R&D en Chimie, Matériaux et Procédés a son **site web** !

Découvrez en ligne :

- ▶ Les **5 thématiques d'expertise** de l'Institut
- ▶ Une **Offre R&D** variée à destination des entreprises
- ▶ Nos **engagements** et notre charte de confidentialité
- ▶ Les **Success Stories** avec les industriels de la Chimie et des Matériaux
- ▶ **L'actualité de la R&D** en Chimie, Matériaux et Procédés



www.carnot-chimie-balard-cirimat.fr



Laboratoire de Chimie et Biologie des Métaux

UMR CNRS-CEA-UGA 5249

Une recherche fondamentale
centrée sur les métaux,
à l'interface chimie/biologie
et tournée vers l'innovation

ENVIRONNEMENT

Catalyse bio inspirée

Biomatériaux

Fonctionnalisation de surfaces

Spectroscopie Mössbauer

ENERGIE

Biocapteurs

Photocatalyse

Toxicité des nanoparticules

SANTE

Modélisation

Homéostasie des métaux

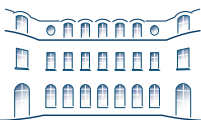
Biocatalyse

Nouvelles approches thérapeutiques



<http://www.cea.fr/drif/big/CBM>

32 biochimistes et biologistes, 20 chimistes,
40 doctorants et post-doctorants



Fondation de la Maison de la Chimie

Chimie, Aéronautique et Espace Mercredi 8 novembre 2017

Inscription gratuite et obligatoire
<http://actions.maisondelachimie.com/index-p-colloque-i-38.html>

Maison de la Chimie – 28bis rue Saint-Dominique 75007 PARIS



08h30 Accueil

09h00 Introduction de Bernard BIGOT – Président de la Fondation internationale de la Maison de la Chimie

Session du matin

09h15 Session Plénière d'ouverture

- La Chimie et l'Espace – Jacques LOUET – Ancien responsable des projets de satellites scientifiques à l'Agence Spatiale Européenne
- Demain, l'aviation verte et autonome – Denis CHAPUIS – Président, ADAN Consulting

10h30 Table ronde – La R&D en recherche aéronautique et spatiale

Débats animés par Armand LATTES – Université de Toulouse

- La propulsion des fusées et des futurs avions chez Air Liquide – Pierre CRESPI – Directeur de l'Innovation, Air Liquide Advanced Technologies
- Les nouveaux matériaux composites pour l'aéronautique – Vincent AERTS – Ir. Chimiste, PhD, R&I Manager, Solvay Composite Materials
- Les matériaux pour l'espace - application aux instruments optiques – Dominique GILLIERON – Directeur du Centre de Compétence Optique Spatiale, Airbus Défense and Space, Toulouse
- Stratobus™ – Jean-Philippe CHESSEL – Director, Stratobus™ Product Line Manager, Thales Alenia Space

13h15 Déjeuner offert par la Fondation internationale de la Maison de la Chimie

Sessions parallèles

Session 1 – Chimie et aéronautique

Animateur : Jean-Claude BERNIER – Université de Strasbourg

14h30 Les défis matériaux & procédés pour les équipements aéronautiques

Olivier DELCOURT – Directeur du pôle Matériaux et Procédés de SAFRAN TECH

15h15 La propulsion électrique : de la propulsion classique à la micro propulsion

Ane AANESLAND – CEO de ThrustMe – Ecole Polytechnique

16h00 Les apports de la chimie en aéronautique :

- Apport de la chimie au développement de matériaux pour l'aéronautique
Marie-Joëlle MENU – Responsable de l'équipe « Revêtements et traitements de Surface » du CIRIMAT, Institut Carnot, Université de Toulouse
- Dernières avancées dans les alliages d'aluminium pour applications aéronautiques
Timothy WARNER – Knowledge director and global technical expert, C-TEC, Constellium Technology Center

Session 2 – Chimie et espace

Animateur : Evelynne ROUEFF – LERMA/Observatoire de Paris

14h30 Molécules dans l'Univers : Où ? Quand ? Comment ? Pourquoi ?

Michel GUELIN – IRAM et Observatoire de Paris, Astronome à l'Institut de Radioastronomie Millimétrique (IRAM), Directeur de Recherche Émérite au CNRS

15h15 Traces chimiques d'une forme de vie Extraterrestre : Si près ! Si loin !

Michel VISO – Responsable de l'Exobiologie au Centre National d'Études Spatiales

16h00 Les origines de la vie, du minéral aux biomolécules

Dr. Thomas GEORGELIN – Maître de conférence, Université Pierre et Marie Curie. Centre de biophysique moléculaire

Session de clôture

Animateur : Bernard ZAPPOLI – Centre National d'Études Spatiales de Toulouse

17h00 L'exploration spatiale : quelles perspectives et quelle place pour l'Europe ?

Richard BONNEVILLE – Président du Conseil Scientifique du COSPAR (Committee on Space Research), expert au Ministère de l'Enseignement Supérieur, de la Recherche et de l'Innovation

17h45 Débats et conclusion de Bernard BIGOT

