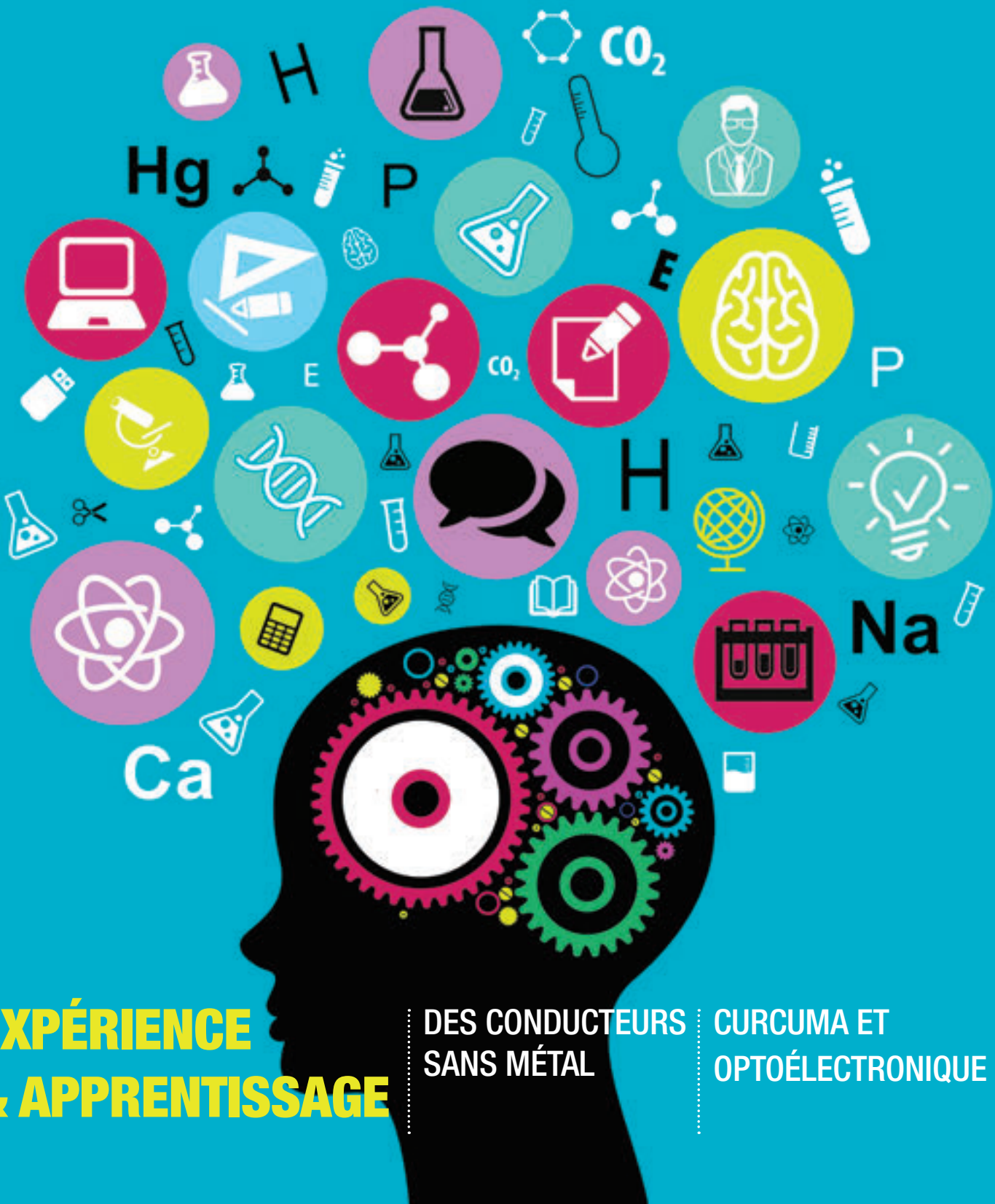
N° 433 - OCTOBRE 2018

l'actualité chimique

LE JOURNAL DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE



EXPÉRIENCE & APPRENTISSAGE

DES CONDUCTEURS SANS MÉTAL

CURCUMA ET OPTOÉLECTRONIQUE

ChemPubSoc Europe

FELLOWS

ChemPubSoc Europe – a partnership of 16 European Learned Chemistry Societies – established this fellowship to honor extraordinary contributions

Please join us in congratulating

ChemPubSoc Europe Fellows

Class 2016/2017

K.-H. Altmann

D. Astruc

P. Bałczewski

V. Balzani

K. Binnemans

E. Bouwman

M. J. Calhorda

B. L. Feringa

F. Fülöp

L. Gonzáles

M. Grätzel

G. Grampp

K. L. Greła

D. T. Gryko

A. S. K. Hashmi

H. García

E. Hey-Hawkins

A. Jutand

C. O. Kappe

E. P. Kündig

N. Martín

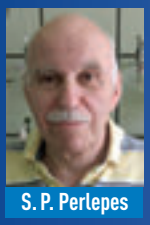
E. W. B. Meijer

C. Nájera

K. C. Nicolaou

P.-O. Norrby

B. Olofsson


S. P. Perlepes

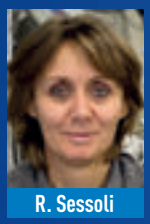
R. Poli

M. Prato

J. Roithová

W. Schuhmann

R. Šebesta


R. Sessoli

A. M. S. Silva

L. Sun

V. Van Speybroeck

D. Velič

www.chempubsoc.eu

l'actualité chimique

Édité par la Société Chimique de France
250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris
Tél. 01 40 46 71 60 – scf@societechimiquedefrance.fr
www.societechimiquedefrance.fr
Directrice de la publication : Gilberte Chambaud
Partenariats : CNRS, Fondation de la Maison de la Chimie

RÉDACTION
28 rue Saint-Dominique, 75007 Paris
Tél. : 01 40 46 71 64 – redaction@lactualitechimique.org
www.lactualitechimique.org

Rédactrice en chef : Patricia Pineau
Rédactrice en chef adjointe : Séverine Bléneau-Serdel
Secrétaire de rédaction : Roselyne Messal
Responsable de L'Actualité Chimique Découverte : Minh-Thu Dinh-Audouin
Rubrique Livres : Yves Dubosc
Secrétariat : Martine Maman
Webmestre : Pierre Miquel

COMITÉ DE RÉDACTION
J. Barrault, X. Bataille, J. Belloni, E. Bordes-Richard, C. Cartier Dit Moulin, P. Colomban, C. de Novion, K. Fajerwerg, D. Fauque, S. Félix, J.-P. Foulon, J. Fournier, Y. Génisson, T. Hamaide, A. Hervé, N. Jaffrezic, F. Launay, J. Livage, V. Marvaud, M.-T. Ménager, C. Monneret, N. Moreau, J.-M. Paris, P. Pichat, A. Picot, H. This, H. Toulhoat, L. Valade, P. Walter, S. Younes

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

ABONNEMENT
SCF, Martine Maman
250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris
Tél. : 01 40 46 71 60/66
abonnement@lactualitechimique.org
Prix de vente au numéro : 20 € (port inclus)

FABRICATION
MAQUETTE : Redouane Sahih, sahih.redouane@gmail.com
Mag Design, www.magdesign.fr, mag.design@me.com
IMPRESSION, ROUTAGE : N. Fortin & ses fils imprimeurs
94800 Villejuif, fortimprimerie@wanadoo.fr

PUBLICITÉ
FFE, 15 rue des Sablons, 75116 Paris
Tél. : 01 53 36 20 40 – www.ffe.fr
aurelie.vuillemin@ffe.fr

ISSN version papier 0151 9093
ISSN version électronique 2105 2409

© SCF 2018 – Tous droits de reproduction réservés
Dépôt légal : octobre 2018

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

Enseigner et apprendre

Le thème majeur de ce numéro est en phase avec le lancement de « 2018-2019 Année de la chimie, de l'école à l'université ». C'est un heureux concours de circonstances car les articles sont le fruit d'une réunion organisée par la division Enseignement Formation intitulée « Activités expérimentales », plus souvent nommées « TP ». Cette communauté s'est posée la question récurrente sur les bonnes pratiques pour enseigner et apprendre la chimie.

Nous avons tous, un jour, vécu des séances de TP et en gardons des bons et mauvais souvenirs, mais selon les pays, les établissements, les programmes, les effectifs, les élèves, les étudiants et les moyens, la pratique est différente. Les auteurs, majoritairement enseignants en chimie, témoignent de pratiques innovantes. Les chercheurs en sciences de l'éducation sont peu nombreux mais le dossier dégage certaines tendances actuelles. À noter : l'utilisation de l'ordinateur, de la vidéo ou des médias en ligne, le recours aux approches ludiques, la pédagogie inversée « élève/professeur », le poids de l'expérience… pendant que l'on voit disparaitre les TP en amphi, les appariteurs… Pas de nostalgie, ce qui compte c'est l'acquisition des connaissances et la passion pour la chimie !

Innover dans l'air du temps

En novembre aura lieu la révision du Système International des unités, et parmi elles la mole, chère aux chimistes. Maurice Santelli tente de rendre concrète l'énormité du nombre d'Avogadro en l'associant à un fléau contemporain, la pollution. Mais bien sûr, nous n'oublions pas les défis et accomplissements des équipes de recherche et développement avec des résultats prometteurs et une révélation inattendue dans la nouvelle fiche « Un point sur » : un lien entre le curcuma et la fabrication de futurs dispositifs de diagnostic médical !

Certains articles de ce numéro adoptent un discours un peu militant avec une remise en question des biocarburants, ou l'absence criante de médicaments efficaces pour la maladie d'Alzheimer alors que les populations vieillissent. Dans la même veine, si comme moi vous êtes las de l'éternelle opposition entre naturel et chimique amplifiée par les ONG, journalistes et médias d'information, n'hésitez pas à rétablir des vérités car à la fin, on peut se demander : que veulent-ils ? Des produits *naturels* sans ingrédients chimiques alors que la Nature fait naturellement de la chimie, ou des produits ne contenant pas d'ingrédients dérivés de la Nature ? Comme dans la dernière campagne de Foodwatch dénonçant la présence du colorant carmin dérivé de la cochenille dans une boisson ou de gélatine de bœuf dans des yaourts !

Bonne lecture,

Patricia Pineau
Rédactrice en chef

l'actualité chimique
LE JOURNAL DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

Recommandations aux auteurs

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

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

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

I – Recommandations pratiques pour rédiger votre manuscrit

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

- Le titre de votre article devra être clair, « accrocheur », et pas trop long. Il pourra faire l'objet d'une discussion avec la Rédaction, qui décidera du titre définitif.
- Les articles doivent être rédigés en français (exceptionnellement en anglais, après accord de la Rédaction) et être relativement brefs (10-15 pages en times 12 et en double interligne, soit 4 à 6 pages de la revue imprimée). Pour un article de longueur « standard » (4 à 6 pages), on peut compter environ 5 600 caractères (espaces compris) par page imprimée de la revue (incluant titres, résumés, légendes des figures, références…), auxquels il faut soustraire le nombre de caractères évalué pour chaque figure. Pour un court article (2-3 pages), compter environ 5 200 caractères par page imprimée.
- Le texte devra éviter toute rédaction ésotérique ; il est indispensable par exemple d'expliciter les sigles ou abréviations. Si nécessaire, prévoir un glossaire ou des encadrés explicatifs pour les termes ou expressions techniques. Certains compléments pourront être publiés sous forme d'annexes sur le site Internet de la revue.
- Dans le cas de collaborations, les citer une seule fois. Si contrat avec l'industrie, éviter les formules « à couverture confidentielle » (et donc ne rien citer).
- Pour faciliter la lecture de votre article, prévoir des paragraphes, introduits par des titres (voire des sous-titres). « Introduction », « Conclusion » sont à bannir ; les remplacer plutôt par des termes plus accrocheurs.

Un manuscrit doit obligatoirement contenir :

- Pour chaque auteur : nom, prénom, fonction (professeur, directeur de recherche…), institution de rattachement, courriel. Préciser l'auteur correspondant.
- Le titre de l'article en anglais, un court résumé en français et en anglais (une dizaine de lignes), 5-6 mots-clés en français et en anglais. Le résumé, destiné également à notre base de données sur Internet, doit faciliter la recherche (ce n'est pas l'introduction) ; il doit donc être bref et refléter l'esprit de l'article, en dégageant ses points essentiels. Éviter toute personnalisation (« je », « nos travaux », « notre laboratoire »...).
- Des illustrations, de préférence en couleur, destinées à « accrocher » le lecteur et à favoriser la compréhension de l'article (photos, tableaux, figures…). Accompagnées d'une légende et des sources éventuelles, elles doivent être numérotées et appelées dans le texte, et leurs fichiers adressés indépendamment du texte en format jpg, power point, gif… en bonne définition pour l'impression (300 dpi). Éviter les termes anglais y figurant (les traduire si possible). Les illustrations devront être adaptées au mieux au format de la revue (une colonne : 9 cm ; deux colonnes : 18,5 cm).
- Des encadrés sont les bienvenus pour expliciter ou mettre en relief un principe ou un fait particulier.

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

Notes et références

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

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

[1] Dupont M., Durant J.-M. (nom, initiale du prénom) *et al.* (si le nombre d'auteurs dépasse cinq), La chimie est belle (titre de l'article), *L'Act. Chim.* (abréviation usuelle de la revue en italique), **2011** (année en gras), *3* (volume en ital), p. 5 (1ère page de l'article).

[2] Martin J., *La chimie et la vie* (titre de l'ouvrage en ital), R. Dupont, J. Durant (éditeurs), Springer (édition), **2011**, p. 56-71 (éventuellement les pages s'il s'agit d'une partie de l'ouvrage).

[3] Costa M., *Titre de la thèse* (en ital), thèse de doctorat, ENS Lyon, **1996**.

[4] www.lactualitechimique.org (éventuellement date de consultation).

[5] Dupont, *Titre* (en ital), Brevet US 0148785 (numéro officiel du brevet), **1999**.

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

Ne pas faire de liens, les notes et références risquant de disparaitre lors du travail éditorial.

II – Envoi des manuscrits

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

III – Publication

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

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

L'Actualité Chimique
SCF, 28 rue Saint-Dominique, F-75007 Paris
Tél. : 01 40 46 71 64 - redaction@lactualitechimique.org - www.lactualitechimique.org

sommaire

N° 433 - OCTOBRE 2018

ÉDITORIAL 1
• Enseigner et apprendre, par **P. Pineau** 1

CLIN D'ŒIL ÉTYMOLOGIQUE 4
• À propos de l'ypérite, par **P. Avenas** 4

CHRONIQUE 5
• Les biocarburants, une remise en question ?, par **J.-C. Bernier** 5

À PROPOS DE 7
• Alzheimer : quand allons-nous avoir des médicaments efficaces ?, par **B. Meunier** 7
• De l'énormité du nombre d'Avogadro à la pollution, par **M. Santelli** 8

RECHERCHE ET DÉVELOPPEMENT 11
• Nanoparticules sphériques de conducteurs moléculaires en solution colloïdale : un défi enfin relevé, par **D. de Caro**, **C. Faulmann** et **L. Valade** 11

Prix Jeune chercheur 2017 de la division Chimie physique

• Des enzymes aux catalyseurs bio-inspirés pour les piles à combustible sans métaux nobles, par **A. Le Goff** 17

EST-CE QUE L'EXPÉRIENCE FAVORISE L'APPRENTISSAGE ? 23
Un dossier proposé par la division Enseignement Formation, par **F. Boulc'h** et **K. Fajerwerg**

Introduction

• Autour des enjeux d'une formation expérimentale en chimie, par **I. Kermen** 24
• Les activités expérimentales dans une séquence d'enseignement, par **N. Pierquet** et **X. Bataille** 29

Des idées pédagogiques

• Pourquoi faisons-nous des expériences en cours d'université ? Un témoignage, par **M. Jardat**, **G. Mériguet** et **A. Courty** 34
• Nourrir la motivation, la prise d'initiative et la créativité des étudiant.e.s, par **J. Piard** et **R. Méallet-Renault** 37
• Un laboratoire pédagogique à grande échelle : les ateliers bidisciplinaires, par **F. Chemla**, **F. Fuster**, **H. Gérard**, **A. Markovits**, **A. Naitabdi** et **R. Vuilleumier** 41

Des exemples de pratiques

• Un outil ludique pour la pédagogie inversée en séance de travaux pratiques, par **R. Blareau** 45
• Étude cinétique en TP d'investigation : la décoloration du cristal violet, par **L. Heinrich** et **M. Benaskar** 49
• Oxydation de la benzoïne en benzile, par **C. Caqueret**, **T. Fibaque**, **J.-K. Gallian**, **C. Gargaro**, **H. Gohoure**, **C. Erbeya**, **Z. Le Lous**, **P. Monteiro** et **J. Zavattero** 52

EN BREF 56
LIVRES ET MÉDIAS 57
AGENDA 58
ACTUALITÉS DE LA SCF 59
UN POINT SUR 63
• Fiche n° 59 : Vers de nouvelles perspectives en optoélectronique organique : complexes de bore de colorants de type curcuminoïde, par **A. D'Aléo**, **E. Zaborova** et **F. Fages** 63

Couverture : Visuels d'après © Adobe Stock - vladgrin et © Can Stock Photo - huhulin. Conception graphique : Mag Design (www.magdesign.fr).

Index des annonceurs

La version papier de ce numéro contient en encart le tableau périodique des éléments illustrés (téléchargeable sur www.lelementarium.fr, voir p. 59).

ChemPubSoc Europe	2e de couv., p. 21	Fondation de la Maison de la Chimie	p. 36, 4e de couv.
Chimie Lille Études	p. 56	IFP Energies nouvelles	p. 6
EDP Sciences	p. 28, 36, 4e de couv.	UdPPC	p. 22
EuChemS	p. 55		

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

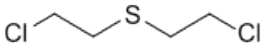
À propos de l'ypérite

La ville belge d'Ypres, en Flandre occidentale, est l'une des villes martyres de la Première Guerre mondiale. De 1914 à 1918, elle a connu cinq batailles très meurtrières. Lors de la deuxième de ces batailles, en 1915, l'armée allemande utilisait pour la première fois le chlore comme gaz de combat. Puis lors de la troisième bataille d'Ypres, dans la nuit du 12 au 13 juillet 1917, l'armée allemande attaquait à nouveau les Alliés avec un produit terriblement toxique, jamais employé jusque-là comme arme chimique. On a très rapidement appelé ce produit *ypérite*, d'après le nom de la ville, *Ieper* en flamand. Ce mot *ypérite* est déjà attesté en 1920 dans *La chimie et la guerre : science et avenir*, de Charles Moureu, le chimiste qui fut alors chargé pour la France de la question des armes chimiques.

Ruines sur la place du marché à Ypres, lors de la Première Guerre mondiale.

Ypérite ou gaz moutarde

Le produit est connu aussi sous le nom de *gaz moutarde*, parce qu'il dégageait une odeur de moutarde sur le champ de bataille et dans les tranchées. Le terme « gaz » est approximatif ici car le produit est un liquide huileux qui était projeté vers l'ennemi sous forme d'un aérosol. L'expression s'emploie tout de même dans les autres langues : en espagnol *gas mostaza*, en anglais *mustard gas*, en allemand *Senfgas*, où *Senf* signifie « moutarde ».



Ypérite, ou « gaz moutarde ».

Affiche américaine préventive de la Seconde Guerre mondiale.

Le produit en question est le sulfure de dichloroéthyle. Il est apparu au cours du XIX^{e} siècle dans diverses études de chimie organique, et c'est semble-t-il en Allemagne, un peu avant 1914, qu'est venue l'idée d'en faire une arme chimique.

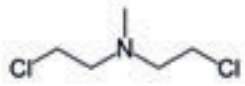
Ce produit est transparent et inodore lorsqu'il est pur, mais sous l'effet de certaines impuretés, il prend une coloration marron et une odeur typique de la moutarde, qui rappelle aussi l'ail ou le raifort. On trouve en effet dans ces végétaux des molécules assez analogues, basées sur un ou plusieurs atomes de soufre et des radicaux allyle (-CH_2-CH=CH_2), du latin *allium*, « ail », avec lesquels les radicaux chloroéthyle (-CH_2-CH_2-Cl) présentent une certaine analogie.

La moutarde, la plante, le condiment et le cataplasme

La moutarde, le condiment, est fabriquée à partir de graines de moutarde, la plante, et de moût, le jus de raisin non fermenté. Cela explique que *moutarde* vienne de *moût*, anciennement *moust*, du latin *mustum*, « moût », d'où aussi *mustard* en anglais, *mostaza* en espagnol et *Mostrich* en allemand. Cependant, on emploie surtout en allemand le mot *Senf*, issu du latin *sinapi(s)*, du grec *sinapi*, *napu*, « moutarde », d'où aussi des noms en français de la moutarde sauvage, *sanve*, *sénévé*. La moutarde était censée avoir des vertus médicinales, notamment sous forme d'un cataplasme à la farine de moutarde, le *sinapisme* (déjà en latin *sinapismus*). Mais le terme *moutarde* est employé aujourd'hui dans le cadre de recherches thérapeutiques sérieuses.

Les moutardes en chimie

Pour le sulfure de dichloroéthyle, on emploie aussi l'expression *moutarde au soufre* (*sulfur mustard* en anglais), le terme *moutarde* s'appliquant ici à une famille de molécules analogues, où l'on fait varier l'atome à la place du soufre. Ainsi par exemple en remplaçant le soufre par un azote, on obtient une *moutarde à l'azote*, comme la méchloréthamine utilisée en chimiothérapie contre certains cancers.



Moutarde à l'azote.

Cela donne une deuxième vie infiniment plus satisfaisante à cette *ypérite*, dont le nom même contribue en quelque sorte à honorer la mémoire des victimes des tragédies d'Ypres. De plus, Ypres est présent dans les dictionnaires usuels du français par un autre dérivé, qui cette fois nous entraîne dans le monde des arbres.

Les ormes à Ypres

Non loin d'Ypres, coule une petite rivière, l'*Yperlée*, *Ieperlee* en flamand, dont le nom renvoie à l'orme (*iep* en flamand ou néerlandais), qui devait être abondant aux alentours. C'est peut-être de là que vient le nom même d'Ypres, où en tout cas l'orme a été cultivé, en particulier une variété d'ormes à large feuilles. On a donné à ces arbres le nom *ypréau* en français : certains auraient été plantés à Marly sous Louis XIV et d'autres en forêt de Fontainebleau, où existe toujours la *Route des Ypréaux*. Dès le XIX^{e} siècle, le nom *ypréau* s'est appliqué aussi par analogie à d'autres arbres, surtout au peuplier blanc.

Épilogue

Sans doute d'origine asiatique, la graphiose, ou *maladie hollandaise de l'orme*, est apparue à partir de 1917 aux Pays-Bas. Due à l'association entre un insecte et un champignon, la maladie s'est étendue inexorablement à toute l'Europe et à l'Amérique, jusqu'à la quasi-disparition des espèces d'ormes les plus courantes, et c'est pour des peupliers que le nom *ypréau*, devenu rare, s'emploie encore parfois dans le nord de la France. Finalement, *ypréau* rappelle des disparus, les ormes.

Pierre AVENAS*,
ex directeur de la R & D dans l'industrie chimique.
*pier.avenas@orange.fr

Les biocarburants, une remise en question ?

L'affaire de l'huile de palme a-t-elle semé le doute sur les agrocarburants ? L'autorisation donnée à Total de pouvoir importer 450 000 tonnes d'huile de palme pour sa bioraffinerie de la Mède (Bouches-du-Rhône) a provoqué début juin dernier une forte réaction du monde agricole. Les agriculteurs et transformateurs engagés dans la culture et la production de biocarburants protestaient contre ces importations d'Asie du Sud-Est venant concurrencer les productions nationales développées depuis plus de vingt ans. Parallèlement, le ministre de l'Environnement et du Développement durable était embarrassé par cet accord précédent, peu soucieux d'entamer un bras de fer économique avec l'Indonésie ! Le monde médiatique s'est alors enflammé à cette occasion et les lobbies pour et contre ces filières se sont affrontés.

© Can Stock Photo/brux.

Les biocarburants

Pour y voir un peu plus clair, faisons un peu le point sur les productions en France et en Europe de ces substituts biosourcés au pétrole.

• L'essence : il s'agit ici de bioéthanol que l'on ajoute en proportions variables à l'essence – 5 % dans le super 95 et 98, 10 % dans le super 95 E10 et 85 % dans le super éthanol E85.

L'alcool est issu de la décomposition du sucre par fermentation alcoolique : sucre + enzymes = alcool + CO_2 ($C_6H_{12}O_6$ + enzymes $\rightarrow$ 2 C_2H_5OH + 2 CO_2). Le sucre vient de plantes sucrières (canne à sucre, betterave) ou de l'hydrolyse de l'amidon venant du blé ou du maïs. La solution alcoolique est distillée jusque l'azéotrope puis séchée sur sels absorbants et peut aussi être transformée en éthyltertiobutyléther (ETBE) pour ajout dans l'essence.

• Le diesel : ce sont les esters d'huile végétale que l'on ajoute au gasoil, de l'ordre de 5 % au niveau européen, 7 % en France, avec l'objectif de 10 % en 2020 avant que Bruxelles ne fasse marche arrière.

Ces esters sont obtenus suivant la réaction de principe : triglycéride + 3 ROH = glycérol + ester d'alkyles. On utilise le méthanol ou l'éthanol pour l'estérification en catalyse acide ou basique ou encore sur catalyseur solide de type oxyde. Le glycérol purifié est un sous-produit valorisable.

Il faut rappeler que ces agrocarburants sont plus chers à produire que le pétrole à extraire et à distiller, et que leurs cours assez volatils dépendent du marché pétrolier et du coût des produits agricoles. L'éthanol américain est 10 % moins cher que celui produit en Europe et le biodiesel à base d'huile de colza est 30 % plus coûteux que celui provenant de l'huile de palme. On comprend dès lors le souci de rentabilité d'une bioraffinerie.

Dans cet esprit, celle de la Mède fait appel à un nouveau procédé HVO (« hydrotreated vegetable oil »), Vegan®, mis au point en France par IFPEN et Axens [1]. Ce procédé de transformation des huiles végétales par l'hydrogène sous pression aboutit à l'hydrodésoxydation des huiles sous forme de paraffines linéaires par deux voies :

- l'hydrogénation/hydrogénolyse, qui garde le même nombre de carbones que la chaine grasse et élimine l'oxygène sous forme de H_2O ;
- la décarboxylation, qui aboutit à des hydrocarbures ayant un carbone de moins que la chaine initiale et produit du CO_2.

L'avantage de Vegan® est l'élimination totale de l'oxygène pour aboutir à une coupe exclusivement composée de *n*-paraffines. On pratique aussi un stade d'hydroisomérisation qui rend la coupe totalement compatible avec les hydrocarbures fossiles sans limitation d'incorporation – donc commercialisables mondialement. De plus, la coupe contient moins de 5 ppm de soufre et répond aux exigences de stabilité des kérosènes de l'aviation.

Cette voie plus rentable avec des produits à plus haute valeur ajoutée est critiquée par les agriculteurs de l'hexagone, qui s'estiment concurrencés par une matière première importée, et par certaines ONG, qui dénoncent les désastres écologiques des cultures de palmiers du sud-est asiatique et attaquent l'autorisation d'exploiter de Total auprès de la préfecture.

Dès lors, quel avenir pour ces filières ?

En France, portées par de bonnes intentions écologiques de préservation du climat, les ventes de super 95 E10 ont progressé pour atteindre 35 % des ventes d'essence en 2017 ; l'addition des esters d'huile végétale (diester) est au-dessus de la norme européenne. Cependant, la Cour des comptes a pointé les subventions déguisées de détaxations de ces carburants chiffrées à 1,2 milliard d'euros en 2012. À Bruxelles, c'est pire : le rapport commandé par la Commission sur le bilan carbone des agrocarburants repris par l'ONG Transport Environnement en avril 2016 [2] conclut que les biocarburants, loin d'être vertueux pour l'environnement, émettent en fait plus de gaz à effet de serre que les combustibles fossiles, chiffres à l'appui, alors que dans les chiffres officiels du gouvernement, les émissions des biocarburants dans les transports sont considérées comme nulles, « *le CO_2 libéré lors de leur combustion ayant été prélevé dans l'atmosphère par la photosynthèse dans la phase de production de la biomasse.* » Du carburant zéro émission à un biodiesel émettant deux fois plus de gaz que son équivalent fossile !

Pourquoi un tel écart ? Il est dû à la prise en compte du cycle de vie et surtout du facteur CAS (changement d'affectation des sols [3]), soit de terres naturelles CASd (prairies, friches, forêts) qui stockaient le carbone, soit de cultures industrielles CASdi remplaçant des cultures vivrières.
Les très belles études de l'Ademe en collaboration avec l'Inra sont plus mesurées [4]. Se basant sur plusieurs centaines de rapports et publications internationales, elles attribuent à ce facteur CAS :
- pour la filière bioéthanol, une médiane à 42 g éq. CO_2/MJ avec une fourchette de 25 à 80 g éq. CO_2/MJ ;
- pour la filière biodiesel, une médiane à 52 g éq. CO_2/MJ avec une fourchette de 35 à 84 g éq. CO_2.
Ces valeurs doivent s'ajouter aux émissions du cycle de vie : phase agricole, transport de la biomasse, phase industrielle de transformation chimique et distribution.
Ces calculs complexes, car tenant compte des cultures diverses (palme, soja, colza, canne, betterave, maïs, blé…), des traitements chimiques différents et de la valorisation des sous-produits, démontrent que les émissions des biocarburants sont légèrement moindres que celles issues du pétrole, à condition de ne pas prendre en compte les équivalents CAS. On est alors bien loin de remplir les conditions de la directive européenne RED (« Renewable Energy Directive ») qui chiffrait les réductions de GES dues à l'usage des biocarburants par rapport aux carburants fossiles à 35 % en 2017 et 50 % en 2018.

Des filières dans l'impasse ?

• La voie 2G (2e génération) pour obtenir un bioéthanol à partir de la biomasse lignocellulosique avec la fermentation industrielle par enzymes modifiées par biotechnologies blanches n'a théoriquement pas de facteur CAS puisqu'elle utilise les feuilles, tiges et bois de taillis ou surplus non valorisés des cultures. Il en est de même pour la voie thermique qui produit un gaz de synthèse par thermolyse. Une fois purifié, ce gaz peut, par le procédé Fischer Tropsch, donner les hydrocarbures, avec un bilan énergétique toutefois élevé. Alors qu'en 2013, les investissements soutenus par un niveau du pétrole au-delà de 100 $/baril s'orientaient vers la production industrielle de l'éthanol cellulosique, cinq ans après, le panorama économique a changé. La bioraffinerie de DuPont dans l'Iowa, qui après 225 M$ d'investissement voulait produire 30 millions de gallons d'éthanol, est à l'arrêt et en vente. Il en est de même en Italie, en Espagne, au Canada, aux États-Unis où plus d'une dizaine de bioraffineries de ce type sont à l'arrêt ou marchent à peine à 10 % de leur capacité ; les sociétés Enerkem, InnoBio, DSM, Abengoa en font les frais. Ce qui fait dire au cabinet économiste Forbes : « *Pourquoi investir dans l'éthanol cellulosique ?* [...] *Pour récolter les subventions.* »
• La voie 3G (3e génération) permet d'obtenir par biosynthèse sur microalgues avec des cyanobactéries sélectionnées des huiles simplement à partir du CO_2 et de la lumière. La prolifération des microalgues permet l'accumulation d'huiles qui doivent ensuite être récupérées après séchage et pressage. Pour l'instant, les sociétés Olmix ou Fermentalg, par exemple, valorisent le process en fabriquant des molécules à haute valeur ajoutée pour les peintures, les plastiques, les cosmétiques, mais pas tellement pour les carburants.
Pour conclure, la France dispose près de Reims d'un complexe à Bazancourt-Pomacle [5] qui dispose de bioraffineries tournées notamment vers le bioéthanol issu du sucre de betterave dans cette région de culture dédiée, mais aussi de plateformes de recherche et de démonstration. Le pilote du programme Futurol, quasi abouti, permet de développer le procédé industriel de bioéthanol. La diversité des compétences et des procédés sur site devrait conduire à faire de la chimie à partir des produits biosourcés : le monoéthylène glycol – matière première pour les polyesters et plastiques –, le 1,3 propanediol, le PLA, des acides acryliques, adipiques pouvant concurrencer les « building blocks » de la pétrochimie. Les prévisions sont favorables : la chimie n'utilise que 7 % de produits biosourcés et son ambition est de monter à 10 % dès 2020 puis à 15% en 2030. La chimie végétale est capable de produire des intermédiaires à haute valeur ajoutée, encore faut-il veiller au coût de revient et à la rentabilité des installations pour concurrencer les produits pétroliers avec des chances de réussite. Plutôt que des biocarburants, et pour paraphraser un ami académicien : « *Que faire avec la biomasse ?... De la chimie !* »

Jean-Claude Bernier
Septembre 2018

[1] Chapus T., Développement d'un nouveau procédé Vegan™ de transformation des charges renouvelables en carburants gazole et kérosènes, *L'Act. Chim.*, **2017**, *416*, p. 32.
[2] Biodiesel's impact: emissions of an extra 12m cars on our roads, latest figures show, *Transport & Environment*, avril **2016**.
[3] http://institut.inra.fr/Missions/Eclairer-les-decisions/Etudes/Toutes-les-actualites/Changements-d-affectation-de-sols
[4] Revue critique des études évaluant l'effet des changements d'affectation des sols sur les bilans environnementaux des biocarburants, Inra, Ademe, mars **2012** ; Évaluation des effets du développement des biocarburants en France sur les marchés nationaux et internationaux des grandes cultures et sur le changement d'affectation des sols : une analyse à l'aide du modèle Matsim-Luca, Inra, Ademe, oct. **2013**.
[5] www.youtube.com/watch?v=Y9JtnJEBsHQ

Signal and image processing software

Simple and customizable interface, designed to be used by non-experts in signal and images processing

Addition and creation of third party plugins in an extremely simple way

Do batch processing without a single line of code!

Compare the results of your processing steps in multiple ways

Use it for...

3D stereo reconstruction for Scanning Electron Microscopy images

Fast and accurate noise reduction filtering

Robust baseline estimation with few and easy to tune parameters

Multi-scale microstructure simulation using morphological random models

www.plugim.fr
Connect and freely download the software!

IFP Energies nouvelles

Alzheimer : quand allons-nous avoir des médicaments efficaces ?

Depuis que le ministère de la Santé a sonné l'arrêt du remboursement de quatre médicaments utilisés dans le traitement de la maladie d'Alzheimer à compter du 1er août 2018 [1], faute d'efficacité, il est temps de se poser la question de savoir pourquoi nous n'avons pas de médicaments efficaces pour traiter cette maladie qui touche tant de familles et représente le cas de santé publique le plus difficile à appréhender.
Comment sommes-nous arrivés à cette absence de médicaments ? Ce n'est pas faute d'efforts de recherche dans les compagnies pharmaceutiques ou les universités tout au long des quinze dernières années. Pour information, 413 essais thérapeutiques ont été effectués sur des patients entre 2002 et 2012 [2]. Tous se sont soldés par des échecs, alors que le taux de réussite en cancérologie atteignait 20 % à la même époque. Pourquoi la recherche pharmaceutique est-elle inefficace dans ce domaine ? Les chercheurs ont-ils perdu la main ? A-t-on tout essayé ? Comment stopper la perte massive de neurones dans cette maladie du vieillissement du cerveau ? Quelles stratégies faut-il choisir ? Toutes ces questions sont actuellement sans réponse.

© Can Stock Photo / focalpoint.

Trouver de nouveaux médicaments pour bloquer le développement de cette maladie dès les premiers stades est l'un des défis majeurs de la pharmacologie. Ceci ne laisse aucune place à la recherche incrémentale, faite autour de quelques idées, toujours les mêmes. Cette recherche consomme beaucoup de crédits pour peu d'avancées et d'innovations. C'est malheureusement ce type de recherche qui plait aux comités exécutifs frileux de nombreux groupes industriels, trop souvent mal conseillés, ou aux instances d'évaluation des appels à projets du monde universitaire : on ne soutient que ce que l'on connait ! Les anticorps monoclonaux réussissent en cancérologie, aussitôt on plaque cette stratégie pour une maladie du cerveau, organe protégé par une membrane très sélective qui ne laisse passer que les petites molécules. La quasi-totalité des essais précliniques ont été faits avec des souris transgéniques, alors que dans 95 % des cas, la maladie d'Alzheimer n'est pas d'origine génétique. Dès 2010, un éditorial de *Lancet* soulignait la nécessité de diversifier les modèles animaux [3]. Peu importe, seules les approches de « tout le monde » sont validées.

Comment sortir des schémas classiques de financement de la recherche ? Comment favoriser les talents ? Il est primordial de prendre plus de risques, de soutenir la recherche de rupture, celle du regard neuf, qui semble un peu iconoclaste, sur un sujet aussi difficile. Comme les preneurs de risque sont peu nombreux, elle coûte moins chère que la recherche incrémentale !
Pour traiter la maladie d'Alzheimer, le succès ne viendra pas de la routine. Donnons une chance aux chercheurs qui s'éloignent des sentiers battus, au lieu de les maintenir dans la pénurie dès qu'ils s'éloignent des réverbères que l'on allume en les agglutinant autour d'appels à projets pour une recherche dite « validée ». L'intensité lumineuse de ces réverbères n'est souvent que le reflet de la taille des communautés scientifiques, avec des comités d'experts qui doivent allégeance au plus grand nombre.

Quel comité aurait financé les travaux d'Einstein à l'aube du XXe siècle ? La rupture ne vient pas des comités, mais d'idées nouvelles, de nouveaux talents, détectés par des scientifiques conscients de la nécessité de créer, pas de soutenir l'existant, surtout celui des chapelles en place. Osons ce changement de paradigme dans le financement de la recherche et arrêtons le soutien de la recherche avec des appels à projets qui demandent que les travaux soient validés avant d'être financés.
« *Je rêve de choses qui n'ont jamais existé et je dis : pourquoi pas ?* » (George Bernard Shaw, 1856-1950, prix Nobel de littérature 1925).

Bernard Meunier,
membre de l'Académie des sciences
Toulouse, le 4 septembre 2018

[1] Maladie d'Alzheimer : déremboursement des médicaments au 1er août 2018, 01/08/**2018**, www.service-public.fr/particuliers/actualites/A12642 ; *Journal Officiel*, 1er juin 2018, www.legifrance.gouv.fr/jo_pdf.do?id=JORFTEXT000036970192.
[2] Cummings J.L., Morstorf T., Zhong K., Alzheimer's disease drug-development pipeline: few candidates, frequent failures, *Alzheimer's Res. Ther.*, **2014**, *6*, p. 37.
[3] Why are drug trials in Alzheimer's disease failing?, *The Lancet*, **2010**, *376*, p. 658, www.thelancet.com/action/showPdf?pii=S0140-6736%2810%2961316-5

De l'énormité du nombre d'Avogadro à la pollution

Résumé Il est très difficile d'évaluer l'énormité du nombre d'Avogadro. Cet article illustre ce constat à partir de quelques exemples. Une des conséquences est que des quantités infimes de produit correspondent en fait à un nombre impressionnant de molécules, ce qui explique le fonctionnement de la sémiochimie ainsi que les répercussions des pollutions présentes dans l'environnement.
Mots-clés **Nombre d'Avogadro, mole, sémiochimie, environnement.**

Abstract **From the immensity of the Avogadro number to the pollution**
It is difficult to evaluate the sheer size of the Avogadro number. This article illustrates this observation with some examples. One of the consequences is that minute quantities of product correspond to an impressive number of molecules which explains the functioning of semiochemistry and the outcome of environmental pollutions.
Keywords **Avogadro number, mole, semiochemistry, environment.**

Le nombre d'Avogadro face au vivant

Une des difficultés de la chimie est d'imaginer la taille des molécules. Le nombre d'Avogadro N_A (6,023 x 10^{23} ou six cent mille milliards de milliards) [1] qui indique le nombre de molécules contenues dans une mole [2] (18 g d'eau par exemple) ne peut pas induire une représentation. Aussi la comparaison suivante, due à Jean Jacques [3], est plus démonstrative : « *Le nombre de molécules présentes dans 18 g d'eau est fini, connu, mais sa grandeur considérable ne parle guère à notre imagination, sauf si l'on sait qu'il égale le nombre de petites cuillères qu'il faudrait remplir pour vider l'océan Pacifique* » [4].
Mais on peut proposer d'autres comparaisons. Par exemple, combien de temps faudrait-il pour compter les molécules d'une mole à la vitesse d'une par seconde ? Le résultat est stupéfiant : 19,1 x 10^{15} années ! [5] (le dictionnaire *Dixel* indique dix mille milliards de siècles pour compter les molécules contenues dans un litre d'air).
Deux molécules d'eau liées par une liaison hydrogène pourraient constituer un maillon d'une chaine droite. La longueur de ce maillon est de ~ 0,3 nm (*figure 1*). Si l'on extrapole et que l'on crée une chaine constituée par N_A molécules d'eau bien alignées, sa longueur sera de 0,3 x 6,02 10^{23} nm, soit 1,806 x 10^{23} nm, ou 1,806 x 10^{14} m, ou bien 180,6 milliards de kilomètres. Or la distance Terre-Lune est de 384 467 km ; par conséquent, on pourrait y aligner en parallèles ~ 470 000 chaines d'eau avec seulement 18 g. Même le Soleil, qui est lui à 149 597 870 km, serait atteint 1 207 fois par des chaines parallèles !

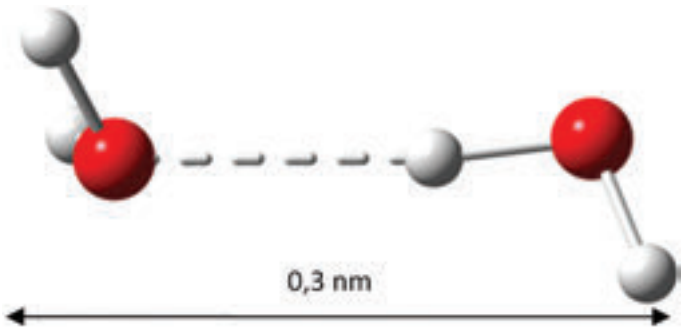


Figure 1 - « Dimère » de l'eau.

L'énormité du nombre d'Avogadro fait qu'à notre échelle, des quantités infinitésimales de matière contiennent un nombre considérable de molécules qui peuvent, par exemple, déclencher un signal biologique. En effet, dans notre environnement, un grand nombre de xénobiotiques sont présents, comme les médicaments, les pesticides, les solvants ou les hydrocarbures, et il ne faut pas oublier que 1 ppb de xénobiotique [6] contient six cent mille milliards de molécules (6 x 10^{14}) ! Une cellule eucaryote a un diamètre de 10 à 100 µm ; si l'on choisit 20 µm et que l'on considère la cellule comme étant grossièrement sphérique, on obtient un volume de ~ 4,2 x 10^{-9} mL [7]. C'est-à-dire que lorsqu'un xénobiotique de masse molaire 100 est présent à la concentration de 1 ppb (10^{-9} g/mL, soit 10^{-11} mole/mL, soit 6 x 10^{12} molécules/mL), chaque cellule peut recevoir ~ 6 x 10^{12} x 4,2 x 10^{-9} = 25 200 molécules ! (mais heureusement, la paroi des cellules sélectionne les molécules).
De nombreuses observations biologiques confirment l'existence d'un signal à partir de quantités infimes. Ainsi en 1891, l'entomologiste Jean-Henri Fabre (1823-1915) possédait la femelle d'un grand papillon (15 cm d'envergure), nommé paon de nuit ou saturnie (*Saturnia pyri*), qui venait de sortir de son cocon. Il plaça cette femelle dans une cage grillagée située dans un local ouvert. La nuit suivante, il observa qu'une douzaine de mâles paon de nuit s'étaient posés sur le grillage. Ce type de papillon est très rare et Fabre en conclut que la femelle avait émis une odeur, nommée maintenant phéromone (du grec *pherein*, transférer, et *hormon*, exciter), qui avait été détectée par les mâles à des kilomètres à la ronde et qui les avait guidés vers elle (il s'agit d'un chimiotropisme sexuel ; on est stupéfait par la capacité de détection des mâles qui peuvent se guider à travers un gradient de concentration commençant peut-être par une molécule !) [8]. Pour confirmer cette intuition, il a coupé les antennes de certains mâles et constaté qu'ils ne pouvaient pas retrouver la femelle qu'il avait déplacée. Depuis, cette hypothèse a été validée et un grand nombre de messagers chimiques existent dans la nature entre les insectes, les animaux et les plantes (sémiochimie, du grec *sêmeion*, signal).
Autre exemple : la lamproie (*Petromyzon marinus*) est un poisson de l'océan Atlantique qui est en train de coloniser les Grands Lacs de l'Amérique du Nord car elle n'a pas de

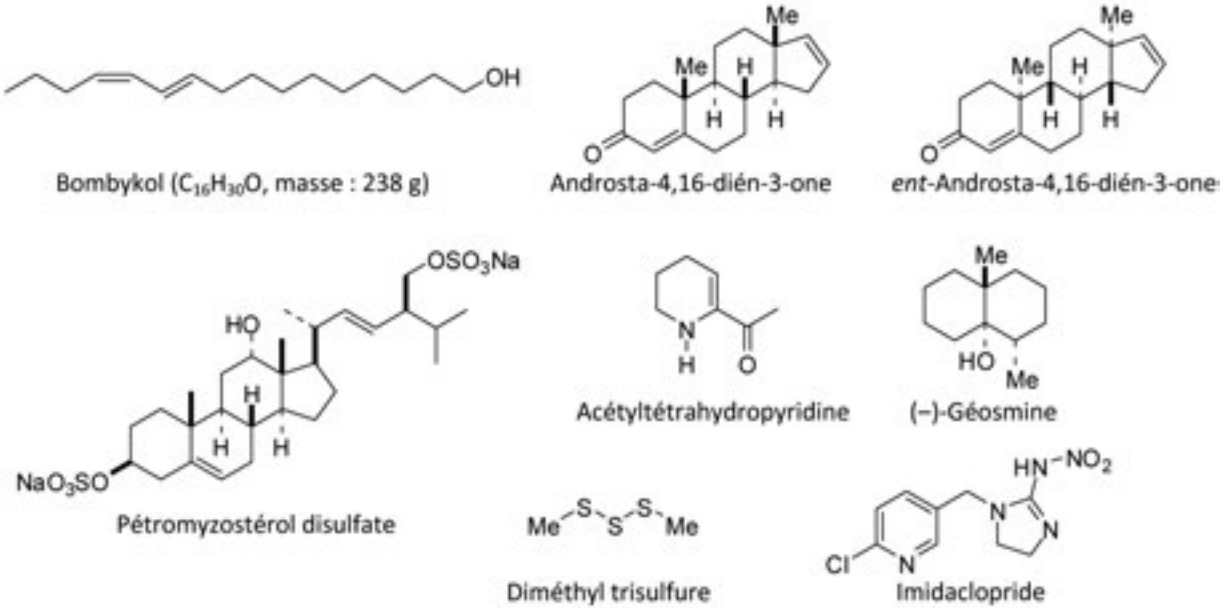


Figure 2 - Quelques molécules odorantes détectées à très faible concentration (hormis *ent*-Androsta-4,16-dién-3-one qui n'a pas d'odeur, contrairement à son énantiomère).

prédateurs naturels. Les larves de lamproies logées en amont émettent des phéromones qui, diffusées par le courant, guident les adultes pour trouver un lieu de ponte favorable. Ainsi, 8 000 litres d'eau contenant ~ 35 000 larves ont fourni ~ 200 à 700 µg de chacune des trois phéromones dont le pétromyzonol sulfate (*figure 2*). La lamproie adulte les détecte pour des concentrations de l'ordre de 10^{-13} M, c'est-à-dire pour 6 x 10^{10} molécules/L d'eau de mer [9].

Les phéromones humaines sont détectées par l'organe voméronasal avec un seuil de détection de 10^{-12} g. Ces phéromones sont émises par les glandes apocrines, présentes en particulier sous les aisselles. Des études montrent que notre comportement dépend de façon inconsciente de la communication olfactive [10].

Comme les phéromones, les hormones (du grec ὁρμή : impulsion) induisent un message avec des quantités infimes. Par exemple, la progestérone est impliquée dans la grossesse. Afin de déterminer la localisation de cette dernière, les biochimistes utilisent la progestérone marquée par du carbone-14 ou du tritium. Après injection de la progestérone radioactive, la rate est sacrifiée, son utérus est isolé, refroidi dans le pentane à - 180 °C et une coupe histologique par un microtome fournit une tranche de 4 µm qui est étalée sur une plaque photographique maintenue à - 15 °C. Lors des premiers essais, la plaque développée après une semaine de contact n'était pas impressionnée. Des périodes plus longues conduisirent au même résultat. En fait, il faut attendre de trois à douze mois pour pouvoir localiser la présence de l'hormone radioactive dans le noyau des cellules…Or ^{14}C et ^{3}H émettent un rayonnement β beaucoup plus énergétique que les photons [11].

Les cellules olfactives de notre nez sélectionnent les molécules odorantes ; c'est ainsi que l'odeur agréable d'arôme de pain est due à l'acétyltétrahydropyridine (*figure 2*) qui est détectée à la concentration de 0,06 ng/L, soit 28,9 x 10^{10} molécules/L. Le pyrrolidino[1,2-e]-4H-2,4-diméthyl-1,3,5-dithiazine, responsable de l'odeur caractéristique de certains fruits de mer, possède également un seuil de détection extrêmement faible de 10^{-11} ppb dans l'eau [12].

L'androsta-4,16-dién-3-one est l'un des produits pour lesquels notre sens olfactif est le plus sensible avec un seuil de détection de ~ 1 ppb (odeur d'urine). C'est-à-dire que l'on est capable – si l'on ne souffre pas d'anosmie – de détecter six cent mille milliards de molécules. Mais son énantiomère (*ent*-androsta-4,16-dién-3-one) (*figure 2*) n'a pas d'odeur ! [13].

Les très faibles concentrations ne nous protègent pas

Les pesticides sont devenus présents même dans les milieux physiologiques de personnes qui ne les utilisent pas. Ainsi, le glyphosate (masse molaire : 169) est détecté à la concentration de 73,6 ± 28,2 µg/L dans le sang de femmes qui ne sont pas directement exposées à cet herbicide (la concentration de ses métabolites est encore plus élevée) [14]. À la concentration de 50 µg/L, il y a 50/169 µmole/L, soit 1,7 x 10^{17} molécules/L. Sa concentration dans les urines est en moyenne de 1 µg/L, soit 0,006 µmole/L, soit 6 x 10^{-9} x 6 x 10^{23} = 36 x 10^{14} molécules/L [15].

Les néonicotinoïdes empêchent l'acétylcholine de jouer son rôle de neurotransmetteur et provoquent ainsi la paralysie de l'insecte et éventuellement sa mort. Le principal composé est l'imidaclopride (*figure 2*) qui est l'insecticide le plus utilisé au monde car il est efficace à la concentration du nanogramme [16]. De ce fait, il est omniprésent et responsable de la diminution d'oiseaux insectivores et des abeilles (la DL 50 est de 5 à 70 nanogrammes par abeille, soit ~ 1,2 x 10^{14} molécules) [17]. Il est détecté dans les miels à la concentration moyenne de 1,8 µg/kg, soit – avec une masse molaire moyenne de 250 – 43,3 x 10^{14} molécules/kg de miel [18].

L'eau, quelle que soit son origine (lacs, glaciers, nappes phréatiques), contient des produits malodorants qui proviennent de la dégradation des algues, des cyanobactéries, des actinomycètes, des champignons, etc. Les principaux composés odorants comme la géosmine, le 2-méthylisobornéol, la 2-isobutyl-3-méthoxy pyrazine, la 2-isopropyl-3-méthoxy pyrazine, le 2,4,6-trichloroanisole, le diméthyl trisulfure (*figure 2*) et la β-ionone sont détectables à une concentration de l'ordre de 10^{-9} g/L (« odor threshold concentrations » : OTC). Le diméthyl trisulfure est un composé omniprésent dans les odeurs d'origines culinaires ou animales ; il peut même être détecté dans l'eau distillée ou les eaux minérales ! [19].

La géosmine (*figure 2*) est biosynthétisée, en particulier par des bactéries, les actinomycètes, et émise lorsque ces microorganismes meurent [20]. Ce décanol possède une odeur de terre mouillée caractéristique de celle ressentie après une pluie (étymologie de géosmine : γεω-, terre, et ὀσμή, odeur) ; son seuil de détection, de l'ordre de 0,2 à 0,0004 ppb, est exceptionnellement bas [21]. Les actinomycètes présents sur les raisins conduisent parfois à donner aux vins une dommageable odeur de terre due à la présence de la géosmine dès que sa concentration est supérieure à 80 ng/L [22].

Ces quelques exemples montrent que nous sommes en interactions constantes avec un nombre impressionnant de molécules et que les très faibles concentrations, à cause de la grandeur du nombre d'Avogadro, ne nous protègent pas totalement car des seuils ne sont pas toujours présents.

Notes et références

[1] Le nombre de Loschmidt correspond au nombre de molécules par unité de volume d'un gaz idéal à 0 °C et sous une atmosphère : $n = 2{,}687719 \times 10^{25}/m^3$.

[2] Du 13 au 16 novembre prochain, à Versailles, lors de la 26e Conférence générale des poids et mesures, les sept unités de base du Système international (SI) seront redéfinies en référence à sept constantes de la physique fondamentale. Les chimistes sont particulièrement concernés par la nouvelle définition de la mole, dont la mise en application est programmée pour le 20 mai 2019 (voir Marquardt R. *et al.*, Definition of the mole (IUPAC Recommendation 2017), *Pure Appl. Chem.*, **2018**, *90*, p. 175).

[3] Jacques J., *La molécule et son double*, Hachette, **1992**, p. 22.

[4] L'océan Pacifique a un volume évalué à $714{,}4 \times 10^6$ km^3, soit $714{,}4 \times 10^{21}$ mL. Une toute petite cuillère peut contenir ~ 1,2 ml d'eau, en conséquence : $714{,}4 \times 10^{21}/1{,}2 = 5{,}95 \times 10^{23} \sim N_A$.

[5] Un an = $31{,}536 \times 10^6$ s. $6{,}023 \times 10^{23}/31{,}536 \times 10^6 = 0{,}1911 \times 10^{17} = 9{,}11 \times 10^{15}$ années !

[6] 1 ppb : une partie par milliard ; concernant le temps : 1 seconde sur 32 ans.

[7] Borgert C.J., Baker S.P., Matthews J.C., Potency matters: thresholds govern endocrine activity, *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, **2013**, *67*, p. 83.

[8] Agosta W., *Bombardier Beetles and Fever Trees*, Addison-Wesley Publ. Co, **1996**, p. 141 ; « *En vue des noces, unique but de sa vie, le papillon est doué d'une merveilleuse prérogative. À travers la distance, les ténèbres, les obstacles, il sait découvrir la désirée… Reste l'odeur. Dans le domaine de nos sens, des émanations odorantes, mieux que tout autre chose, expliqueraient à peu près les papillons accourus, et ne trouvant néanmoins qu'après certaines hésitations l'appât qui les attire. Y aurait-il, en effet, des effluves analogues à ce que nous appelons odeur, effluves de subtilité extrême, absolument insensibles pour nous, et néanmoins capables d'impressionner un odorat mieux doué que le nôtre ?* » (Jean-Henri Fabre, *Souvenirs entomologiques*, Série VII, chap. 23).

[9] Hoye T.R. *et al.*, Details of the structure determination of the sulfated steroids PSDS and PADS: new components of the sea lamprey (*Petromyzon marinus*) migratory pheromone, *J. Org. Chem.*, **2007**, *72*, p. 7544.

[10] Grammer K., Fink B., Neave N., Human pheromones and sexual attraction, *Eur. J. Obstr. Gynecol. Repr. Biol.*, **2005**, *118*, p. 135.

[11] Wenliang S., Pendgi Z., Autoradiographic localization of [^{3}H]RU 486 and [^{3}H]progesterone in the uterus, pituitary and hypothalamus of the rat, *Human Reprod.*, **1990**, *5*, p. 505 ; Bidmon H.-J., Solomon H.F., Bondi J.V., Stumpf W.E., Estradiol distribution and penetration in rat skin after topical application, studied by high resolution autoradiography, *Histochemistry*, **1990**, *95*, p. 43 ; Riegel B., Hartop W.L. Jr, Kittinger G.W., Studies on the metabolism of radioprogesterone in mice and rats, *Endocrinology*, **1950**, *47*, p. 311.

[12] Meierhenrich U.J., Golebiowski J., Fernandez X., Cabrol-Bass D., De la molécule à l'odeur, *L'Act. Chim.*, **2005**, *289*, p. 29 ; Kubota K., Nakamoto A., Moriguchi M., Kobayashi A., Ishii H., Formation of pyrrolidino[1,2-e]-4H-2,4-dimethyl-1,3,5-dithiazine in the volatiles of boiled short-necked clam, clam and corbicula, *J. Agric. Food Chem.*, **1991**, *39*, p. 1127.

[13] Ohloff G., Maurer B., Winter B., Giersch W., Structural and configurational dependence of the sensory process in steroids, *Helv. Chim. Acta*, **1983**, *66*, p. 192.

[14] Aris A., Leblanc S., Maternal and fetal exposure to pesticides associated to genetically modified foods in Eastern Townships of Quebec, Canada, *Reprod. Toxicol.*, **2011**, *31*, p. 528.

[15] *Le Monde*, 8 avril **2017**.

[16] Deepu D., Ige A.G., John V.P., Toxicology of the newer neonicotinoids insecticides: imidacloprid poisoning in a human, *Clin. Toxicol.*, **2007**, *45*, p. 485.

[17] Suchail S., Guez D., Belzunces L.P., Discrepancy between acute and chronic toxicity induced by imidacloprid and its metabolites in *Apis mellifera*, *Environ. Toxicol. Chem.*, **2000**, *20*, p. 2482.

[18] *Le Monde*, 20 oct. **2017**. Voir : van Lexmond M.B., Bonmatin J.-M., Goulson D., Noome D.A., Worldwide integrated assessment on systemic pesticides, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2015**, *22*, p. 1.

[19] Peng S. *et al.*, Determination of seven odorants in purified water among worldwide brands by HS-SPME coupled to GC-MS, *Chromatographia*, **2014**, *77*, p. 729.

[20] Jiang J., He X., Cane D.E., Geosmin biosynthesis, *Streptomyces coelicolor* germacradienol/germacrene D synthase converts farnesyl diphosphate to geosmin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, p. 8128.

[21] Polak E.H., Provasi J., Odor sensitivity to geosmin enantiomers, *Chem. Senses*, **1992**, *17*, p. 23.

[22] Darriet P., Pons M., Lamy S., Dubourdieu D., Identification and quantification of geosmin, an earthy odorant contaminating wines, *J. Agric. Food Chem.*, **2000**, *48*, p. 4835.

Maurice SANTELLI*,
professeur à l'Institut de Chimie Radicalaire, UMR CNRS 7273, Université d'Aix-Marseille, Marseille.

*m.santelli@univ-amu.fr

Nanoparticules sphériques de conducteurs moléculaires en solution colloïdale

Un défi enfin relevé

Résumé Les conducteurs moléculaires dérivés du tétrathiafulvalène (TTF) sont connus depuis les années 1970. Actuellement, ils suscitent toujours un grand intérêt du fait de leurs propriétés physiques originales et de leurs applications dans le domaine des dispositifs électroniques ou des biocapteurs. Leur morphologie est presque exclusivement celle d'aiguilles ou de plaquettes allongées. Par ailleurs, ils sont réputés pour leur très grande insolubilité dans les solvants organiques courants. Cet article montre qu'il est possible de préparer des nanoparticules des conducteurs organiques TTF·TCNQ et $(BEDT\text{-}TTF)_2I_3$ dont la morphologie est grossièrement sphérique. Par ailleurs, du fait de leur élaboration sous forme de fines particules submicroniques, ces conducteurs moléculaires forment une suspension colloïdale stable lorsqu'ils sont dispersés dans un solvant convenablement choisi.

Mots-clés **Conducteurs moléculaires, nanoparticules, solutions colloïdales, supraconductivité, thermoélectricité, protection électromagnétique.**

Abstract **Spherical nanoparticles of molecule-based conductors in colloidal solution: a challenge finally raised**
Tetrathiafulvalene-based conductors have been known since the 1970s. They are currently attracting interest due to their novel physical properties and their applications in the fields of electronic devices or biosensors. They usually grow as needles or elongated platelets. Moreover, they are known to be very weakly soluble in common organic solvents. This paper shows the ability to prepare nanoparticles of TTF·TCNQ and $(BEDT\text{-}TTF)_2I_3$ whose morphology is roughly spherical. Moreover, due to this reduction in size, TTF·TCNQ and $(BEDT\text{-}TTF)_2I_3$ nano-objects form a stable colloidal suspension when they are dispersed in a suitably chosen solvent.

Keywords **Molecule-based conductors, nanoparticles, colloidal solutions, superconductivity, thermoelectricity, electromagnetic shielding.**

Enfin sphériques et en solution

Durant de nombreuses années, la matière organique a été considérée comme ne présentant aucun intérêt dans le domaine des conducteurs électriques. Aussi, la découverte en 1973 du premier métal organique tétrathiafulvalène·tétracyanoquinodiméthane (TTF·TCNQ, *figure 1*) eut un important retentissement et ouvrit de nouvelles perspectives [1]. Actuellement, on peut classer les matériaux organiques conducteurs en quatre catégories principales : les polymères conducteurs (généralement obtenus par dopage de polymères neutres), les dérivés du fullerène associés à des métaux alcalins, les complexes à transfert de charge et les sels d'ions radicaux. Ces deux dernières catégories sont des matériaux cristallins qui contiennent généralement un dérivé du tétrathiafulvalène (TTF lui-même ou l'un de ses analogues). Les complexes à transfert de charge sont obtenus par échange électronique entre un donneur d'électrons et un accepteur d'électrons [2]. C'est le cas du métal moléculaire TTF·TCNQ dans lequel TTF joue le rôle de donneur électronique et TCNQ, celui d'accepteur électronique. Les sels d'ions radicaux résultent de l'association d'un donneur d'électrons partiellement oxydé et d'un contre-ion, le plus souvent un anion inorganique ou dérivé d'un complexe de coordination qui assure la neutralité électrique du sel [2]. *L'Actualité Chimique* a déjà consacré plusieurs articles à ces composés [3-6].

À l'état cristallin, les conducteurs organiques présentent des empilements colonnaires de molécules de donneurs et/ou d'accepteurs. À température ambiante (lorsque les fluctuations thermiques éliminent les couplages inter-colonnes),

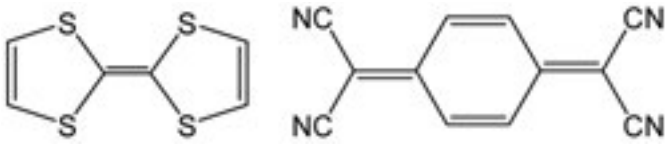


Figure 1 - Structures moléculaires du tétrathiafulvalène (TTF) et du tétracyanoquinodiméthane (CNQ).

la valeur de la conductivité électrique est largement dominée par celle le long des empilements moléculaires, d'où le qualificatif d'unidimensionnels pour les conducteurs organiques. Ceci explique que ces composés cristallisent préférentiellement sous la forme de plaquettes allongées, d'aiguilles, de filaments, voire de nanofils [7]. Par ailleurs, ils sont extrêmement peu solubles dans les solvants organiques courants, ce qui rend leur dispersion dans des matrices relativement difficile. Dans cet article, nous montrons que nous avons été en mesure de relever deux défis. D'une part, grâce à un contrôle de la croissance par l'intermédiaire de molécules amphiphiles, des objets sphériques et de dimension nanométrique ont pu être obtenus. D'autre part, en raison de cette réduction de taille, il est maintenant possible de préparer des solutions colloïdales stables, et ainsi de contourner les problèmes récurrents d'insolubilité. Après avoir fait sauter ces deux verrous, des perspectives d'applications nouvelles s'offrent à ces matériaux : réalisation d'encres conductrices, préparation de couches minces, dispersion aisée dans des matrices minérales ou polymères pour la réalisation de matériaux composites, relargage de principes actifs médicamenteux ou cosmétiques…

Nanoparticules du supraconducteur moléculaire $(BEDT\text{-}TTF)_2I_3$

À très basse température, les propriétés électriques et magnétiques de certains matériaux (mercure, plomb, $YBa_2Cu_3O_7$, $BaFe_2As_2$…) sont radicalement bouleversées. Ils deviennent supraconducteurs en dessous d'une certaine température dite critique (T_c) et n'opposent alors plus aucune résistance au passage du courant. Par ailleurs, lorsqu'ils sont soumis à un champ magnétique sous T_c, le flux magnétique est expulsé de l'échantillon (effet Meissner). Certains complexes à transfert de charge et sels d'ions radicaux présentent également une transition vers un état supraconducteur [2].

Le composé $(BEDT\text{-}TTF)_2I_3$ est un sel d'ion radical, existant sous différentes phases (α, β, κ ou θ), contenant un analogue du TTF, le BEDT-TTF (bis(éthylènedithio)tétrathiafulvalène, *figure 2*) associé à l'anion inorganique I_3^-. Il est principalement obtenu soit par oxydation de BEDT-TTF par le diiode I_2 en solution dans le tétrahydrofurane à reflux, soit par électrocristallisation de BEDT-TTF en présence de $[(n\text{-}C_4H_9)_4N]I_3$ dans le tétrahydrofurane. Il se présente sous la forme de petites aiguilles de 1 à 5 mm de longueur. Dans ce composé, une seule des deux molécules de BEDT-TTF a été oxydée en $BEDT\text{-}TTF^+$. Ainsi, en faisant apparaitre les charges portées par les différentes entités, ce dernier peut s'écrire $[(BEDT\text{-}TTF^+)(BEDT\text{-}TTF^0)][I_3^-]$. Ces deux états de charges (+1) et (0) ont pu être mis en évidence par des études Raman. À l'état solide, les molécules de BEDT-TTF s'empilent de manière régulière tandis que les anions I_3^-, qui assurent simplement la neutralité électrique du système, se placent entre les couches de donneurs (*figure 3*).

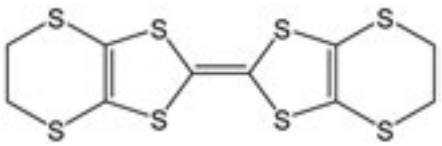


Figure 2 - Le bis(éthylènedithio)tétrathiafulvalène (BEDT-TTF).

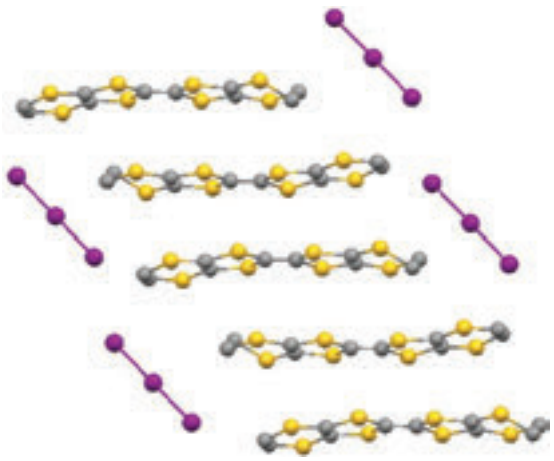


Figure 3 - Structure cristalline du $\beta\text{-}(BEDT\text{-}TTF)_2I_3$.

La théorie des bandes constitue un modèle quantique développé en physique du solide afin de déterminer les énergies possibles des électrons dans un solide. Elle permet notamment de comprendre la notion de conductivité. Ainsi, afin d'expliquer la conductivité du dérivé $(BEDT\text{-}TTF)_2I_3$, il est nécessaire de montrer qu'il possède une bande incomplètement remplie. La molécule de BEDT-TTF neutre et isolée possède deux électrons sur son orbitale moléculaire HOMO (« highest occupied molecular orbital »). Son oxydation entrainera la perte d'un de ces deux électrons du niveau énergétique HOMO. Pour deux molécules de BEDT-TTF, il ne restera donc plus que trois électrons sur les quatre initiaux. Par conséquent, après empilement d'un « grand nombre » de molécules de BEDT-TTF, la bande HOMO (appelée aussi bande de valence BV) de $(BEDT\text{-}TTF)_2I_3$ sera remplie aux trois-quarts. Ce composé appartient donc à la famille des « 3/4-filled conductors ». $(BEDT\text{-}TTF)_2I_3$ présente un comportement métallique (sa conductivité augmente lorsque la température diminue) ainsi qu'une transition vers un état supraconducteur dont la température critique dépend de la nature des empilements des molécules de BEDT-TTF dans la maille (selon les phases α, β, κ ou θ) et se situe entre 1,5 et 8 K [8].

Les nanoparticules sphériques d'aimants moléculaires ou de composés bistables à transition de spin sont largement décrites dans la bibliographie [9]. En effet, dans ces composés, l'existence d'un réseau de coordination tridimensionnel permet d'envisager pour ces objets une croissance sous la forme de sphères de diamètre nanométrique. En solution, la croissance est régulée par l'intermédiaire de liquides ioniques (principalement dérivés de sels d'imidazolium), de polymères tels que la polyvinylpyrrolidone, ou de sels d'ammonium présentant une ou plusieurs longue(s) chaine(s) carbonée(s). Dans le cas des conducteurs moléculaires, du fait de leur caractère unidimensionnel et donc de leur tendance à croitre sous forme allongée, l'obtention d'objets sphériques constitue un défi plus difficile à relever.

Afin de faire croitre le supraconducteur organique $(BEDT\text{-}TTF)_2I_3$ sous forme de nanoparticules, des molécules amphiphiles ont été utilisées en tant que régulateur de croissance. Les molécules amphiphiles ont la particularité de posséder, sur la même structure, à la fois un groupe hydrophobe (généralement une longue chaine carbonée) et un groupe hydrophile. Les mieux adaptées à l'obtention de très petits objets de $(BEDT\text{-}TTF)_2I_3$ sont l'octylfurfurylimine et la 1-octanamine, *N*-(2-thiénylméthylène) montrées sur la *figure 4*. La tête polaire est un hétérocycle dérivé du furanne ou du thiophène tandis que la « queue » apolaire est une chaine carbonée contenant huit atomes de carbone. Le « lien » entre les deux est une fonction imine. L'octylfurfurylimine permet de limiter dans l'espace la croissance du conducteur organique grâce à la combinaison d'interactions π-π efficaces et d'un encombrement stérique dû aux chaines en C_8. Dans le cas de la 1-octanamine, *N*-(2-thiénylméthylène), outre les deux effets déjà présentés, s'ajoute celui d'interactions de van der Waals S…S entre l'atome de soufre de l'hétérocycle et ceux de la molécule de BEDT-TTF. Lorsque le donneur BEDT-TTF est mis en solution en présence d'un mélange de diiode et de la molécule amphiphile, des nano-objets grossièrement sphériques de

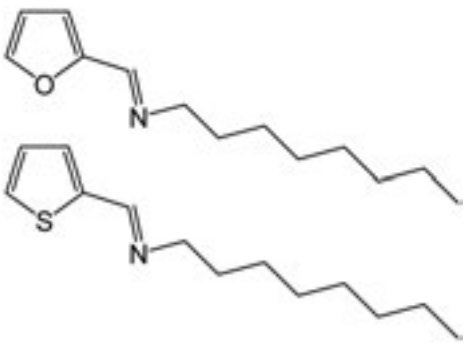


Figure 4 - L'octylfurfurylimine et la 1-octanamine, *N*-(2-thiénylméthylène).

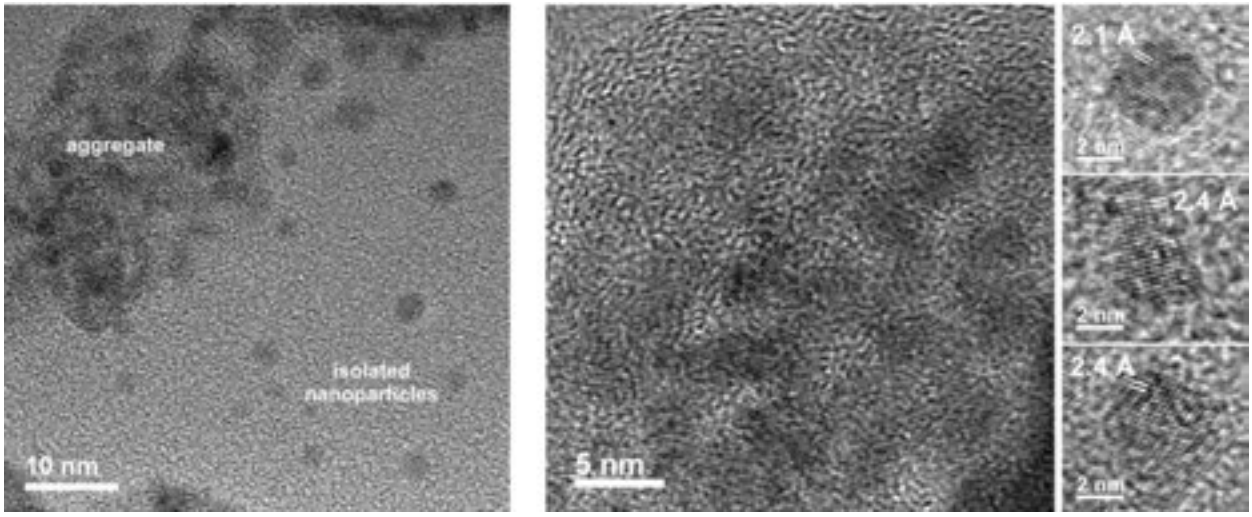


Figure 5 - Images de microscopie électronique à haute résolution des nanoparticules de $(BEDT\text{-}TTF)_2I_3$.

$(BEDT\text{-}TTF)_2I_3$ sont obtenus. Leur taille varie de 15 à 70 nm avec un diamètre moyen de 25 à 35 nm [10]. Ces nano-objets, lorsqu'ils sont observés par microscopie électronique à haute résolution, révèlent une sous-structure constituée de nanoparticules de 2 à 5 nm de diamètre (*figure 5*). Contrairement aux monocristaux de $(BEDT\text{-}TTF)_2I_3$, ces nanoparticules sont dispersables en solution colloïdale dans l'acétonitrile à 50 °C. Cette excellente dispersabilité permet la préparation de dépôts nanoparticulaires sur divers substrats. Ces nanocristaux moléculaires présentent un caractère métallique, c'est-à-dire que leur résistance électrique diminue avec la température (*figure 6*). Par ailleurs, ils montrent une transition vers un état supraconducteur au-dessous de la température critique de 7,5 K (*figure 6*). La transition supraconductrice est maintenue même pour des champs magnétiques appliqués de plusieurs Tesla. Il est nécessaire d'employer des champs d'une intensité de plus de 7 T pour faire quasiment disparaitre cette transition. Au-delà de cette valeur du champ magnétique appliqué, le matériau retrouve un comportement métallique classique.

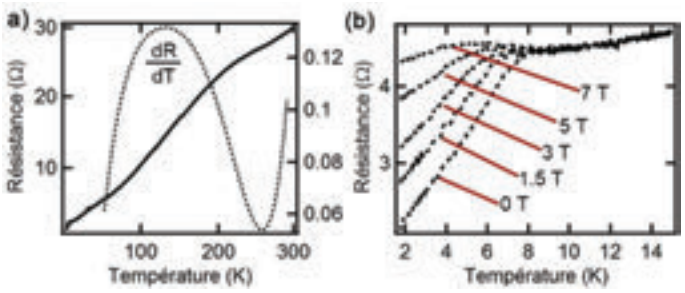


Figure 6 - (a) Résistance électrique en fonction de la température pour les nanoparticules de $(BEDT\text{-}TTF)_2I_3$ montrant leur comportement de type métallique. b) Transition supraconductrice en champ magnétique nul puis jusqu'à 7 T.

Une alternative aux tellurures et aux séléniures en thermoélectricité

En 1821, Seebeck a remarqué l'apparition d'un courant électrique lorsqu'on crée un gradient de température de part et d'autre d'une jonction de deux conducteurs de nature différente. Le coefficient Seebeck (S en $V\,K^{-1}$) est donné par la relation $S = -\frac{V_a - V_b}{T_a - T_b}$, où V_a et V_b sont les potentiels des zones a et b dont les températures sont respectivement T_a et T_b. En 1911, Altenkirch a montré qu'un bon matériau thermoélectrique devait posséder un grand coefficient Seebeck S, une grande conductivité électrique σ (afin de limiter les pertes par effet Joule) et une faible conductivité thermique κ (afin de retenir convenablement la chaleur au niveau de la jonction).

À une température donnée, un facteur permet d'englober ces trois paramètres. Il s'agit du facteur de mérite ZT (sans dimension) donné par la relation : $ZT = \frac{s^2\sigma}{\kappa}T$. C'est ce paramètre qui est très largement employé pour définir l'efficacité thermoélectrique d'un matériau. Les modules thermoélectriques actuellement commercialisés sont utilisés dans deux domaines d'application : la génération d'électricité (modules Seebeck) et la réfrigération ou le chauffage (modules Peltier). Quelle que soit l'application visée, le module thermoélectrique est constitué d'une branche semi-conductrice de type p (caractérisée par une augmentation de la densité de trous, $S > 0$) et d'une branche semi-conductrice de type n (caractérisée par une augmentation de la densité d'électrons, $S < 0$). Ces deux branches semi-conductrices sont reliées par un métal de faible coefficient Seebeck. Le tellurure de bismuth (Bi_2Te_3) est le matériau de choix pour les modules Peltier (ZT de 0,75 à 1). Par ailleurs, des valeurs de ZT de 2,5 à 3 ont été obtenues pour des super-réseaux constitués de multicouches de tellurure de bismuth et d'antimoine ou bien de tellurure et de séléniure de plomb. Les inconvénients majeurs de ces matériaux sont le coût et la toxicité des précurseurs.

C'est la raison pour laquelle, ces dernières années, de nombreuses équipes se sont intéressées à des alternatives aux tellurures et séléniures, notamment en lançant des investigations sur les polymères conducteurs. L'un des plus étudiés est le PEDOT:PSS (poly(3,4-éthylènedioxythiophène):poly(styrène sulfonate) de sodium, *figure 7*) pour lequel le facteur de

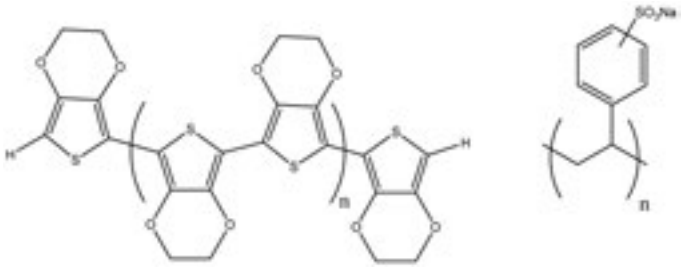


Figure 7 - Le PEDOT:PSS.

mérite *ZT* est de l'ordre de 0,4 à température ambiante. Les sels d'ions radicaux n'ont été que très peu étudiés pour leurs propriétés thermoélectriques. Les valeurs de *ZT* sur les rares monocristaux étudiés à ce jour ne dépassent pas 0,01 [11]. En outre, il a été remarqué que les matériaux inorganiques nanostructurés (tels que $Bi_{2-x}Sb_xTe_3$) présentaient un facteur de mérite supérieur à celui du même matériau sous sa forme massive [12]. Nous avons effectué la première mesure d'un facteur de mérite pour des nanoparticules d'un sel d'ion radical. Le coefficient Seebeck des nanoparticules de $(BEDT\text{-}TTF)_2I_3$ est de $S = 30\ \mu V\ K^{-1}$ à température ambiante, ce qui est tout à fait correct pour un conducteur organique. Cette valeur positive montre que les nanoparticules ont un comportement de semi-conducteur de type p. À température ambiante, la conductivité électrique σ vaut $10\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$ et la conductivité thermique κ est de $0{,}175\ W\ m^{-1}\ K^{-1}$. Cette dernière, faible par rapport aux métaux, a un effet très positif sur le facteur de mérite puisqu'elle intervient au dénominateur de *ZT*. Le facteur de mérite de nos nanoparticules de $(BEDT\text{-}TTF)_2I_3$ a été donc évalué à $ZT \sim 0{,}0015$ [10]. Cette valeur reste malgré tout relativement modeste puisqu'elle est cent à mille fois plus faible que celle des matériaux inorganiques et des polymères conducteurs. Cependant, selon nous, ces résultats sont encourageants et constituent une bonne raison pour continuer l'étude d'autres sels dérivés du TTF sous forme de nanoparticules, notamment ceux possédant dans leur structure un métal de transition (tel que le nickel) [13] et pour lesquels le coefficient Seebeck est négatif (semi-conducteurs de type n).

Nanoparticules du métal moléculaire TTF·TCNQ en présence d'octylamine

Nous avons déjà parlé du conducteur à transfert de charge TTF·TCNQ dans l'introduction. Rappelons qu'il fut le premier métal purement organique à être synthétisé. Le système est composé des deux molécules planes de TTF et de TCNQ formant des empilements parallèles dans lesquels les transferts électroniques peuvent se produire (*figure 8*). Les orbitales impliquées dans la conduction, la HOMO du TTF et la LUMO (« lowest unoccupied molecular orbital ») du TCNQ, sont délocalisées sur l'ensemble des molécules et non localisées sur un atome en particulier. Le recouvrement est beaucoup plus fort entre deux molécules au sein d'un empilement qu'entre deux molécules appartenant à deux colonnes différentes, ce qui entraine une conductivité fortement anisotrope. Le transfert électronique entre le TTF (donneur) et le TCNQ (accepteur) est de 0,59 électron (ramené à une molécule de TTF), d'où l'écriture $[TTF^{0,59+}][TCNQ^{0,59-}]$. Un monocristal de TTF·TCNQ possède une conductivité de l'ordre de $500\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$ à 25 °C le long des empilements moléculaires. En outre, il présente un comportement métallique entre la température ambiante et - 215 °C, température en dessous de laquelle il devient rapidement isolant. Cette transition métal-isolant s'explique par une conduction de type onde de densité de charge (CDW : « charge density wave »). Sans vouloir entrer dans des détails physiques complexes, il est à noter que ces ondes de densité de charge expliquent ses propriétés électroniques fortement non linéaires et anisotropes et sont à l'origine de permittivités diélectriques géantes pour ce composé. Ceci ouvre des perspectives dans le domaine du blindage électromagnétique, c'est-à-dire le fonctionnement d'un équipement dans son environnement électromagnétique sans être perturbé ou sans perturber les équipements voisins.

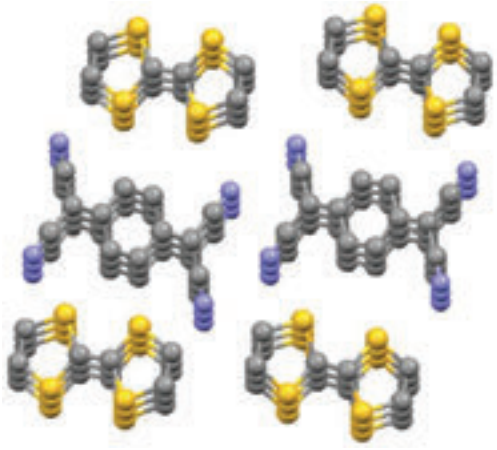


Figure 8 - Structure cristalline de TTF·TCNQ.

Notre équipe a été à l'origine de la synthèse des premières nanoparticules de TTF·TCNQ grâce à l'ajout d'un liquide ionique (agissant comme régulateur de croissance) à une solution de TTF avant addition de celle de TCNQ [14]. Un mélange de nanoparticules (diamètre de 10 à 60 nm) et de micro-bâtonnets de TTF·TCNQ est généralement obtenu. La proportion de micro-bâtonnets varie de 5 à 20 % selon la nature du liquide ionique, sa quantité molaire par rapport au TTF ou bien la température d'addition. Par ailleurs, à l'image des monocristaux de TTF·TCNQ, cette poudre ne donne pas lieu à une dispersion stable dans les solvants organiques classiques. Afin de tenter d'obtenir sélectivement des nanoparticules de TTF·TCNQ en solution colloïdale, la piste des molécules amphiphiles a été privilégiée. Parmi toutes les entités amphiphiles explorées (amines, imines, acides carboxyliques, esters contenant une ou plusieurs longues chaines carbonées), seule l'octylamine (n-$C_8H_{17}NH_2$) a donné des résultats probants en nanostructuration de TTF·TCNQ [15]. Le succès de cette nanostructuration réside dans le fait qu'il se forme une liaison chimique entre la molécule amphiphile (octylamine notée OA par la suite) et l'accepteur électronique (TCNQ). En effet, l'ajout d'octylamine à une solution de TCNQ conduit à la formation d'une certaine proportion de TCNQ-OA, composé dans lequel un groupement CN du TCNQ a été substitué par un groupement $NH(C_8H_{17})$. L'ajout ultérieur d'une solution de TTF initie la réaction entre TTF et TCNQ et la croissance du conducteur TTF·TCNQ se trouve rapidement bloquée par la présence en surface de TCNQ-OA (*figure 9*). L'association par interaction hydrophobe entre TCNQ-OA et OA libre forme une couche protectrice autour de chaque nanoparticule permettant d'éviter l'agglomération en solution des particules entre elles, et ainsi de disposer de dispersions stables dans des solvants tels que l'acétone, l'éthanol ou le tétrahydrofurane (*figure 10*). Les nanoparticules obtenues présentent une faible dispersion en taille et leur diamètre est de l'ordre de 40 nm (*figure 10*). En outre, les micro-bâtonnets observés lorsque la synthèse s'effectue en milieu liquide ionique ont pu être totalement évités. Après évaporation du solvant, il est possible d'isoler une poudre stable à l'air qui peut être à nouveau dispersée sans changement de taille des nanoparticules.

À partir de ces solutions colloïdales, il est relativement aisé de préparer des films sur des substrats métalliques, de verre ou bien d'alumine (*figure 10*). Ces dépôts montrent généralement une bonne tenue mécanique. Du fait de l'existence dans les nanoparticules d'un « cœur » de TTF·TCNQ et d'une surface contenant des molécules de TCNQ-OA liées par interactions π aux molécules terminales des empilements de TCNQ, les

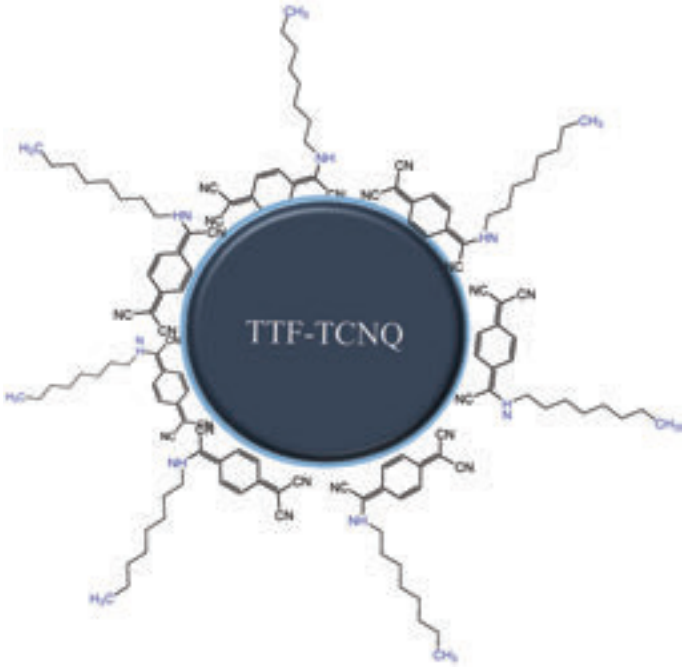


Figure 9 - Représentation schématique d'une nanoparticule de TTF·TCNQ stabilisée en surface par des molécules de TCNQ-OA.

caractéristiques spectroscopiques et les propriétés physiques sont fortement modifiées par rapport à celles d'une poudre microcristalline. Par exemple, la spectroscopie infrarouge met en évidence plusieurs modes de vibrations de valence CN alors qu'il n'en existe qu'un pour TTF·TCNQ monocristallin. Ceci constitue la preuve d'états de charges distincts entre molécules du « cœur » et molécules de surface des particules. En outre, la présence d'une couche d'octylamine isolante en surface entraine une très forte diminution de la conductivité électrique de TTF·TCNQ. À 25 °C, celle-ci passe de 10 Ω^{-1} cm^{-1} pour une poudre microcristalline à 0,01 Ω^{-1} cm^{-1} pour les nanoparticules stabilisées par l'octylamine.

En revanche, la réduction de taille et l'excellent état de dispersion des particules ont un effet bénéfique sur les performances diélectriques. La permittivité diélectrique d'un matériau (ε) permet de quantifier la manière dont ses charges électriques se réorganisent sous l'effet d'un champ électrique $\vec{E}$. La permittivité diélectrique est une grandeur complexe qu'on note $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$, avec ε' la permittivité réelle et ε'' la permittivité imaginaire. La partie réelle traduit l'énergie stockée dans le matériau tandis que la partie imaginaire caractérise les pertes par dissipation d'énergie. Le blindage électromagnétique consiste à diminuer l'intensité du champ électromagnétique au voisinage d'un objet en plaçant une « barrière » entre la source du champ et l'objet à protéger. Dans le domaine du blindage électromagnétique, il est important de disposer de matériaux à forte permittivité diélectrique ε. Par exemple, des composites contenant une céramique telle que $BaTiO_3$ sont de bons candidats. Cependant, ces matériaux céramiques peuvent être relativement difficile à mettre en œuvre et posséder une masse volumique importante (environ 6 g cm^{-3} pour $BaTiO_3$ par exemple).

Comme pour le domaine de la thermoélectricité dont nous avons parlé plus haut, des alternatives « carbonées » sont également évaluées dans le domaine du blindage électromagnétique. Les composites à base de noir de carbone ou de nanotubes de carbone sont les plus étudiés actuellement. À 20 GHz (domaine des micro-ondes) et à température ambiante, la permittivité diélectrique complexe des nanoparticules de TTF·TCNQ stabilisées par l'octylamine a été mesurée par une technique en cavité résonnante, méthode qui a permis d'obtenir : $\varepsilon_r = 115 + 105\,i$ [16]. Ces valeurs de permittivité réelle et de pertes (partie imaginaire) sont supérieures à celles du noir de carbone et du même ordre de grandeur que celles de nanotubes de carbone pour la même fréquence de 20 GHz. Les nanoparticules de TTF·TCNQ/octylamine s'avèrent donc être de très bonnes candidates au blindage et à l'absorption électromagnétique. Leur masse volumique est de l'ordre de 1 g cm^{-3}. Par ailleurs, contrairement aux matériaux carbonés, elles sont dispersables en solution et se prêtent facilement à une incorporation dans une matrice polymère thermoplastique ou thermodurcissable [16]. Nous étudions actuellement la réalisation de composites polymère/TTF·TCNQ-OA en collaboration avec le Centre National d'Études Spatiales (CNES-Toulouse) et Thales Alenia Space (*figure 11* p. 16)[(1)].

Trois voies d'application en cours

Les conducteurs moléculaires à transfert de charge ou sous forme de sels d'ions radicaux se prêtent difficilement à une croissance sous forme d'objets sphériques et encore moins nanométriques du fait de leur caractère unidimensionnel. Pourtant, nous avons montré qu'il était possible de préparer des nanoparticules de ces derniers grâce à l'utilisation d'une entité amphiphile agissant comme régulateur de croissance en solution. Dans cet article, nous avons focalisé sur deux exemples pour lesquels des applications dans les domaines

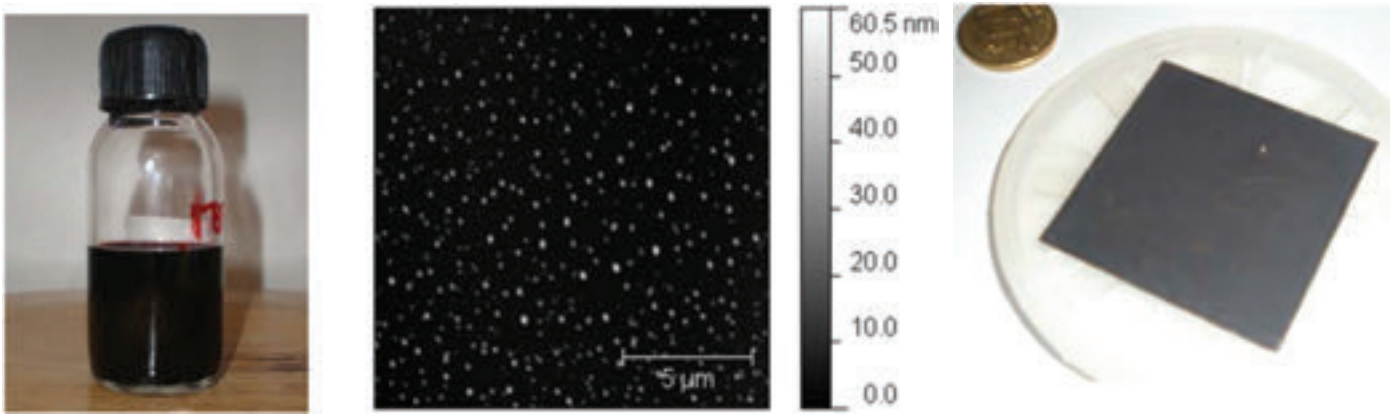


Figure 10 - De gauche à droite : solution colloïdale dans le tétrahydrofurane de TTF·TCNQ-octylamine ; image de microscopie à force atomique des nanoparticules de TTF·TCNQ-octylamine déposées sur mica ; et film nanoparticulaire homogène sur substrat d'alumine.

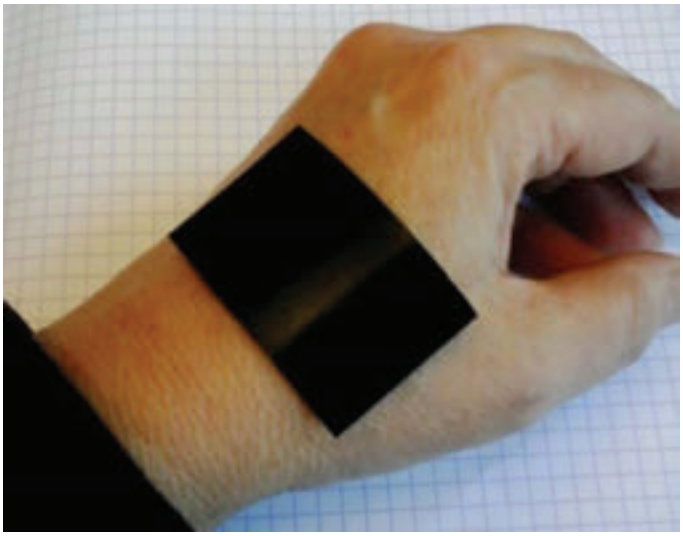


Figure 11 - Photographie d'un matériau composite souple polymère/nanoparticules de TTF·TCNQ.

de la thermoélectricité et du blindage électromagnétique sont prometteurs. Il est à noter que nous avons également pu élaborer d'autres systèmes moléculaires nanométriques aux caractéristiques physiques tout à fait originales mais pour lesquels le coût prohibitif des précurseurs condamne toute possibilité d'application [17]. Enfin, nous explorons actuellement l'utilisation de nanoparticules de TTF·TCNQ dans le domaine de la santé.

(1) Pour des raisons de confidentialité, nous ne pouvons pas révéler la nature des matrices polymères ainsi que les gammes de fréquences dans lesquelles les matériaux composites sont évalués.

[1] Ferraris J., Cowan D.O., Walatka V., Perlstein J.H., Electron transfer in a new highly conducting donor-acceptor complex, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1973**, *95*, p. 948.
[2] Underhill A.E., Molecular metals and superconductors, *J. Mater. Chem.*, **1992**, *2*, p. 1.
[3] Gorgues A., Jubault M., Batail P., Conducteurs moléculaires dérivés du tétrathiafulvalène (TTF), *L'Act. Chim.*, **1997**, *3*, p. 3.
[4] Ouahab L., Assemblages moléculaires organiques/inorganiques : matériaux conducteurs et magnétiques, *L'Act. Chim.*, **1999**, *12*, p. 10.
[5] Fabre J.-M., De la molécule organique aux supraconducteurs, *L'Act. Chim.*, **2000**, *10*, p. 4.
[6] Avarvari N., Chiralité et électroactivité : des conducteurs moléculaires à la catalyse asymétrique, *L'Act. Chim.*, **2009**, *8-9*, p. 18.
[7] Savy J.-P., de Caro D., Faulmann C., Valade L., Almeida M., Koike T., Fujiwara H., Sugimoto T., Fraxedas J., Ondarçuhu T., Pasquier C., Nanowires of molecule-based charge-transfer salts, *New. J. Chem.*, **2007**, *31*, p. 519.
[8] Williams J.M., in *Organic Superconductors*, R.N. Grimes (ed.), Prentice Hall, **1992**, p. 115-179.
[9] Catala L., Volatron F., Brinzel D., Mallah T., Funtionnal coordination nanoparticles, *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, p. 3360.
[10] Chtioui-Gay I., Faulmann C., de Caro D., Jacob K., Valade L., de Caro P., Fraxedas J., Ballesteros B., Steven E., Choi E.S., Lee M., Benjamin S.M., Yvenou E., Simonato J.-P., Carella A., Synthesis, characterization, and thermoelectric properties of superconducting $(BEDT\text{-}TTF)_2I_3$ nanoparticles, *J. Mater. Chem. C*, **2016**, *4*, p. 7449.
[11] Yoshino H., Papavassiliou G.C., Murata K., Thermoelectric figure of merit of τ-(EDO-S,S-DMEDT-TTF)$_2$(AuBr$_2$)$_{1+y}$ ($y \leq 0.875$) and $(TMTSF)_2PF_6$, *Synth. Met.*, **2009**, *159*, p. 2387.
[12] Serrano-Sánchez F., Gharsallah M., Nemes N.M., Biskup N., Varela M., Martínez J.L., Fernández-Díaz M.T., Alonso J.A., Enhanced figure of merit in nanostructured $(Bi,Sb)_2Te_3$ with optimized composition, prepared by a straightforward arc-melting procedure, *Scientific Reports*, **2017**, *7*, art. nr 6277.
[13] Fourmigué M., Domercq B., Un ligand « non innocent » en chimie de coordination : la famille des dithiolènes, *L'Act. Chim.*, **1998**, *11-12*, p. 9.
[14] de Caro D., Jacob K., Hahioui H., Faulmann C., Valade L., Kadoya T., Mori T., Fraxedas J., Viau L., Nanoparticles of organic conductors: synthesis and application as electrode material in organic field effect transistors, *New J. Chem.*, **2011**, *35*, p. 1315.
[15] de Caro D., Souque M., Faulmann C., Coppel Y., Valade L., Fraxedas J., Vendier O., Courtade F., Colloidal solutions of organic conductive nanoparticles, *Langmuir*, **2013**, *29*, p. 8983.
[16] Souque M., *Développement de conducteurs moléculaires et d'oxydes métalliques nanostructurés pour l'industrie aérospatiale*, Thèse de doctorat, Toulouse 3, **2011**.
[17] Winter L.E., Steven E., Brooks J.S., Benjamin S., Park J.-H., de Caro D., Faulmann C., Valade L., Jacob K., Chtioui I., Ballesteros B., Fraxedas J., Spin density waves and superconducting properties of nanoparticle organic conductor assemblies, *Phys. Rev. B*, **2015**, *91*, p. 035437.

Dominique de CARO*, professeur, **Christophe FAULMANN****, directeur de recherche au CNRS, et **Lydie VALADE****, directrice de recherche au CNRS, au Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC) du CNRS, Toulouse.

* LCC-CNRS, Université de Toulouse, CNRS, Université Paul Sabatier, Toulouse, France.
Courriel : dominique.decaro@lcc-toulouse.fr
** LCC-CNRS, Université de Toulouse, CNRS, Toulouse, France.

Des enzymes aux catalyseurs bio-inspirés pour les piles à combustible sans métaux nobles

Résumé Le principe des piles à hydrogène est basé sur l'utilisation de catalyseurs de platine afin de produire de l'énergie électrique à partir de l'oxydation de l'hydrogène et de la réduction de l'oxygène. La rareté et donc le prix élevé de ce métal noble empêchent le déploiement de cette technologie à grande échelle. Dans la nature, des métalloenzymes possèdent des sites actifs plurinucléaires à base de centres cuivre, fer et nickel. Ces enzymes possèdent des performances catalytiques intrinsèques proches du platine. Dans ce domaine, la bioélectrochimie s'est en partie consacrée à l'étude de l'immobilisation et de la connexion électrique de ces enzymes aux propriétés électrocatalytiques exceptionnelles sur des nanomatériaux conducteurs. Par ailleurs, inspirés par les mécanismes enzymatiques d'oxydation de l'hydrogène et de réduction de l'oxygène, de nouveaux catalyseurs moléculaires ont été synthétisés et greffés sur des nanomatériaux. Ces biocatalyseurs et les catalyseurs moléculaires bio-inspirés, à base de métaux non nobles, ont été intégrés dans des piles à hydrogène.

Mots-clés **Piles à combustible, chimie bioinorganique, métalloenzymes, biomimétisme, nanotubes de carbone.**

Abstract **From enzymes to bio-inspired catalysts for noble-metal-free fuel cells**
Conventional hydrogen fuel cells are based on platinum catalysts in order to efficiently produce electrical energy from hydrogen oxidation and oxygen reduction. The scarcity and correlated high price of this noble metal prevent hydrogen fuel cell to be deployed at a larger scale. In nature, several metalloenzymes possess multinuclear active sites based on copper, iron or nickel centers and they compete with platinum in terms of performances towards both hydrogen oxidation and oxygen reduction. Bioelectrochemistry has been dedicated to the study of the immobilization and wiring of these enzymes on conductive nanomaterials. Besides, inspired by the enzymatic mechanism, novel molecular catalysts have been synthesized and grafted on conductive nanomaterials. Biocatalysts and bio-inspired catalysts have both been integrated in noble-metal-free hydrogen fuel cells.

Keywords **Fuel cells, bioinorganic chemistry, metalloenzymes, biomimetism, carbon nanotubes.**

Une économie basée sur l'hydrogène comme vecteur d'énergie peut représenter une alternative aux énergies fossiles. Cela passe par le développement de la production d'hydrogène par des énergies renouvelables, éolienne ou solaire par exemple, associée à la production d'énergie électrique par les piles à hydrogène. Le déploiement de ces technologies ne peut avoir lieu que si les matériaux qui les constituent sont abondants et peu chers. Bien qu'à l'heure actuelle l'hydrogène soit majoritairement issu du vaporeformage d'hydrocarbures, les stratégies futures, telles que la photosynthèse artificielle, envisagent l'utilisation de l'énergie solaire afin de produire H_2 à partir de l'électrolyse de l'eau [1].
Dans le développement des piles à combustible, la pile à membrane échangeuse de protons (PEMFC : « proton exchange membrane fuel cell ») est activement étudiée en raison de sa simplicité, son fonctionnement à basse température et ses fortes densités de puissance. Le catalyseur présent aux électrodes de cette pile doit oxyder l'hydrogène à l'anode et réduire l'oxygène de l'air à la cathode (*figure 1*). Cependant, bien que le platine soit le catalyseur de choix pour réaliser ces réactions électrocatalytiques, c'est un métal onéreux car très peu abondant.
Plusieurs stratégies sont développées afin d'abaisser ou de supprimer l'emploi du platine, telles que l'utilisation d'alliages d'oxydes métalliques ou de matériaux composites à base de métaux non nobles, de carbone et d'azote. Nous avons, quant à nous, poursuivi une stratégie basée sur l'emploi de catalyseurs biologiques, les enzymes, et de catalyseurs moléculaires bio-inspirés de ces enzymes. Cette voie fait appel à la chimie bioinorganique, l'électrochimie et la chimie des matériaux et des nanomatériaux afin de comprendre et d'exploiter les mécanismes de la catalyse enzymatique et bio-inspirée.

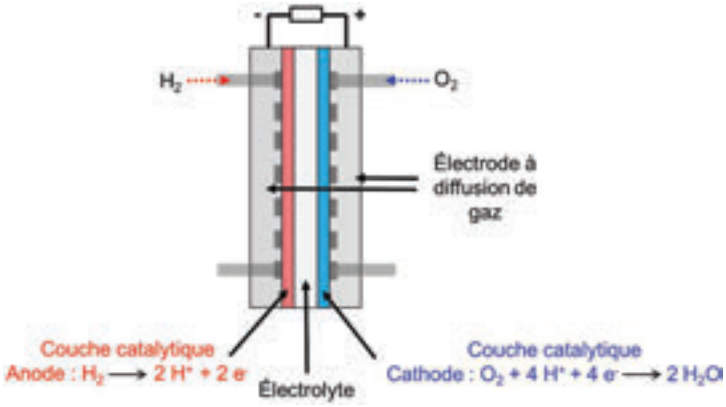


Figure 1 - Schéma simplifié d'une pile à hydrogène.

Dans la nature, il existe des métalloenzymes dont le site actif est composé de centres métalliques nickel, cuivre ou fer, qui sont capables de réaliser ces réactions catalytiques avec des performances intrinsèques proches du platine [2-5]. L'enjeu majeur dans leur intégration dans une pile se situe, en bioélectrochimie, dans leur immobilisation sur électrode et la réalisation d'un transfert d'électrons entre le site actif de l'enzyme et la surface de l'électrode. Afin de bénéficier des performances de ces biocatalyseurs à base de métaux non nobles, l'autre stratégie se trouve dans la synthèse de complexes biomimétiques du site actif de ces enzymes. Cette stratégie s'attache à comprendre les transferts d'électrons et de protons au sein de la protéine, à identifier et conserver les caractéristiques structurales responsables de la catalyse

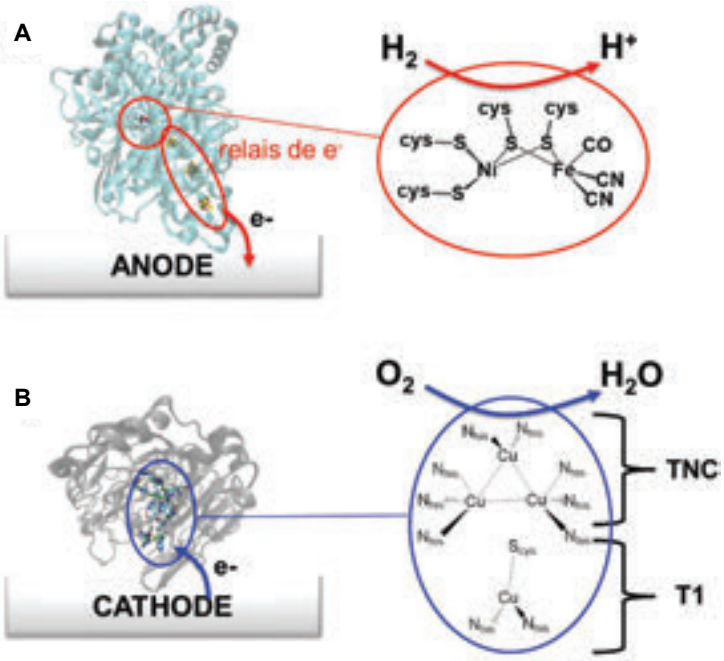


Figure 2 - A) Hydrogénase Ni-Fe et B) laccase (et leur site actif respectif) immobilisées sur électrode.

enzymatique et à les transférer au sein d'un modèle synthétique fonctionnel. Au cours de ces dernières années, nous avons cherché à intégrer ces enzymes et des modèles fonctionnels originaux au sein de PEMFC sans métaux nobles.

Des métalloenzymes pour catalyser l'oxydation de H_2 et la réduction de O_2

Les milliards d'années d'évolution des organismes vivants et leur adaptation à leur environnement nous permettent d'avoir accès aujourd'hui à une source inépuisable d'enzymes de différentes origines, capables de catalyser les réactions qui nous intéressent avec des performances inégalées. Les hydrogénases catalysent réversiblement l'oxydation de H_2 à de faibles surtensions (c'est-à-dire à un potentiel proche du potentiel standard du couple $H^+/½\ H_2$). Extraites de bactéries, les hydrogénases les plus étudiées sont des métalloprotéines composées de sites actifs organométalliques dinucléaires fer-fer ou nickel-fer, accompagnés de clusters fer-soufre assurant le relais des électrons entre le site actif et la surface de l'enzyme (*figure 2A*) [6]. Certaines cuproenzymes, extraites de bactéries ou de champignons, catalysent la réduction de O_2 en eau par un mécanisme à $4\ e^- + 4\ H^+$ [4-5]. Certaines de ces enzymes, telles que les bilirubine oxydases ou les laccases (*figure 2B*), possèdent également de faibles surtensions et des activités catalytiques élevées vis-à-vis de la réduction de O_2. Ces enzymes possèdent un centre métallique mononucléaire (T1 sur la *figure 2B*), où a lieu l'oxydation du substrat et qui assure le transfert des électrons vers un centre trinucléaire du cuivre (TNC sur la *figure 2*) où a lieu la réduction de O_2. Ces deux familles de métalloenzymes ont démontré des performances intrinsèques proches du platine, à condition d'être efficacement immobilisées sur électrode.

« Brancher » une enzyme : pas si simple…

Cependant, immobiliser les enzymes sur l'électrode ne suffit pas. On ne peut profiter de leurs fantastiques performances qu'à condition de « brancher » ces enzymes sur l'électrode, c'est-à-dire de les immobiliser à la surface d'un matériau conducteur et réaliser un transfert efficace des électrons entre électrode et site actif (voir *encadré*).

Afin d'augmenter la vitesse des transferts d'électrons, nous avons été amenés à envisager différentes stratégies d'immobilisation et de connexion des enzymes sur électrodes. En particulier, l'utilisation de nanomatériaux et leur fonctionnalisation appropriée sont un outil puissant pour optimiser les transferts d'électrons entre le site actif de l'enzyme et l'électrode. Les nanomatériaux conducteurs, tels que les nanotubes de carbone [7-9] mais également le graphène [10] ou les nanoparticules d'or [11], sont capables de créer un lien intime avec les enzymes, et de les relier aux centres redox parfois enfouis au sein de la protéine.

Ce lien peut également être renforcé par la modification de ces nanomatériaux par chimie covalente ou non covalente. Nous avons développé la fonctionnalisation covalente de nanotubes de carbone et de graphène par greffage chimique ou électrochimique de sels d'aryldiazonium pour orienter

La connexion enzymatique

L'un des défis majeurs dans la conception d'électrodes enzymatiques est la réalisation d'une connexion électrique de l'enzyme, c'est-à-dire la capacité à transférer les électrons de l'enzyme à l'électrode et non plus à son substrat. C'est un paramètre critique dans la conception d'électrodes de biopiles car une vitesse de transfert d'électrons maximale est nécessaire afin de minimiser les surtensions au sein de la pile. De plus, une enzyme est un catalyseur volumineux si on le compare à un atome de platine ou un complexe moléculaire. Ceci souligne l'importance de l'optimisation du nombre de catalyseurs actifs à la surface de l'électrode. Deux voies de transfert d'électrons existent. Un transfert d'électrons direct (DET) est réalisé si le site actif ou les relais d'électrons internes de l'enzyme sont suffisamment proches de la surface de l'électrode (à moins de 2 nm environ) pour permettre le saut d'électron. Cependant, un tel transfert direct d'électrons n'est pas toujours possible. Il va fortement dépendre de l'emplacement du site actif à l'intérieur de la protéine et de l'orientation de celle-ci à la surface. La réalisation d'un transfert DET permet non seulement à l'électrocatalyse d'avoir lieu à des potentiels proches du site actif de l'enzyme, mais représente également une méthode puissante afin d'étudier les mécanismes enzymatiques [27]. Lorsque le centre catalytique est profondément enfoui, la distance par rapport au matériau de l'électrode est souvent trop élevée pour un transfert efficace d'électrons. Dans ce cas, de petites molécules, appelées médiateurs redox et ayant un potentiel redox approprié, peuvent assurer le transport des électrons. Malgré une perte de tension inhérente à la nécessité d'une différence de potentiel entre médiateur redox et enzyme, cette approche, par transfert d'électrons indirect ou médié (MET), peut permettre une connexion quantitative des enzymes immobilisées et l'obtention de forts courants catalytiques (voir *figure*).

Principe des voies de transfert d'électrons pour une enzyme immobilisée : transfert direct d'électrons (DET) *vs.* Transfert d'électrons indirect ou médié (MET) *via* un petit médiateur redox ($M^{ox/red}$).

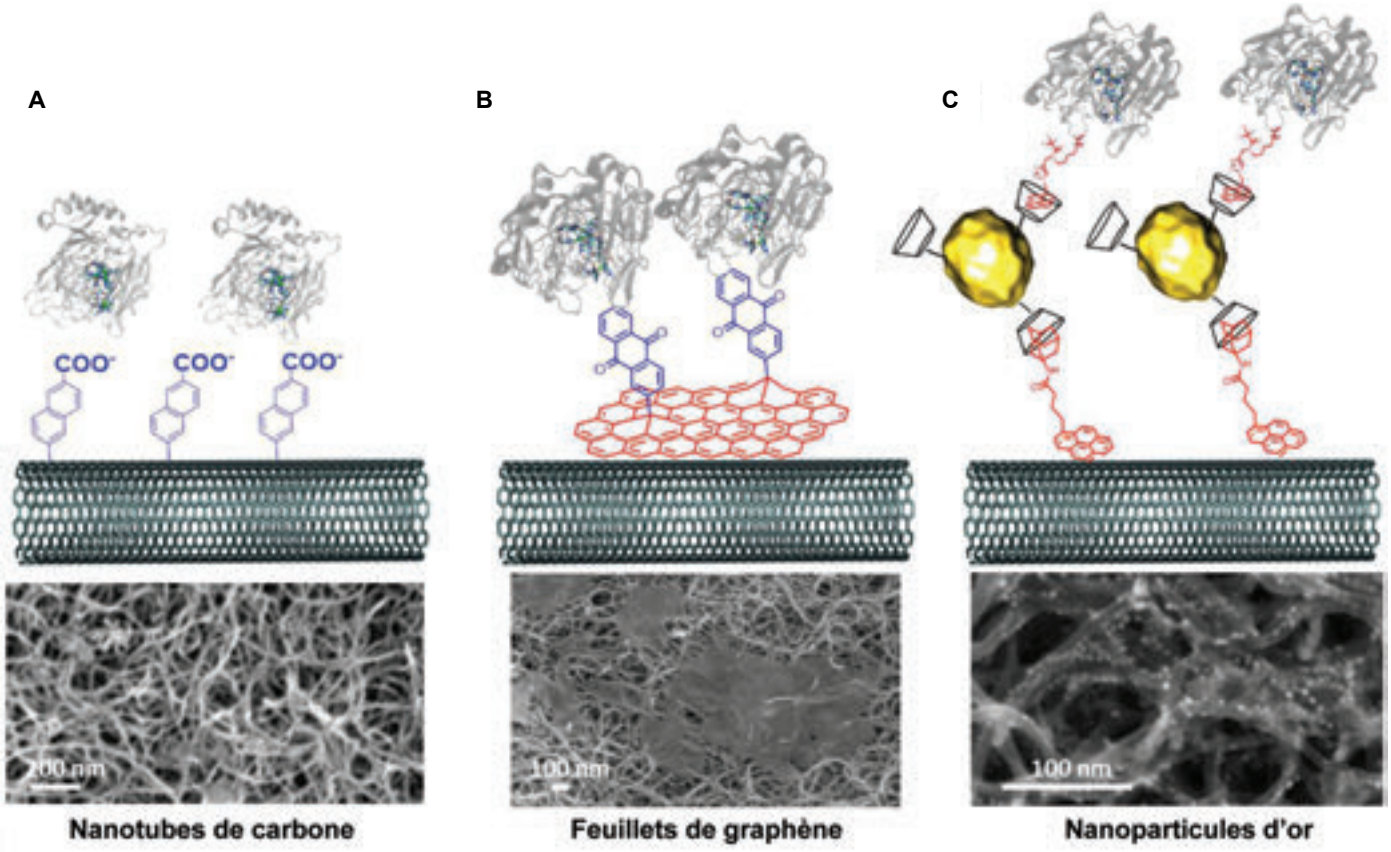


Figure 3 - Schéma et image en microscopie électronique à balayage de nano-objets conducteurs fonctionnalisés pour l'immobilisation de cuproenzymes et la réalisation d'un transfert d'électrons direct.

des laccases, des bilirubine oxydases [9] et des hydrogénases Ni-Fe (*figure 3A-B*) [12]. La fonctionnalisation non covalente de nanotubes de carbone par des porphyrines [7] et par des groupements pyrène [8, 13] modifiés permet également de contrôler l'orientation de ces métalloenzymes. Il s'agit de favoriser, à l'aide de groupements hydrophobes, hydrophiles ou chargés, greffés à la surface des nanotubes de carbone, l'immobilisation de l'enzyme sur la surface, en même temps qu'une orientation spécifique. Ceci va minimiser la distance entre le site actif ou le relais d'électron et l'électrode, et ainsi induire un transfert d'électrons direct efficace. Les interactions entre enzyme et nano-objet modifiés peuvent être gouvernées par une région précise des acides aminés à la surface de la protéine, par son moment dipolaire global ou par une interaction avec un acide aminé ciblé. Pour illustrer ce dernier exemple, nous avons travaillé sur des mutants de laccases dans lesquels un acide aminé lysine a été introduit par mutagenèse à la surface de l'enzyme près des centres redox impliqués dans le transfert d'électrons. Un groupement pyrène est ensuite lié à la lysine par amination réductrice, c'est-à-dire par réaction du groupement amine de la lysine et de l'aldéhyde correspondant en présence d'un réducteur, ici un complexe d'iridium. Ces laccases modifiées par des groupements pyrène localisés ont ensuite été immobilisées par interactions de type π à la surface de nanotubes de carbone ou par interactions hôte-invité à la surface de nanoparticules d'or (*figure 3C*) [11].

D'autre part, les stratégies de connexion d'enzyme par transfert d'électrons indirect ou médié (MET) sont majoritairement basées sur la synthèse et la déposition de polymères redox à la surface de l'électrode. Le polymère redox piège les enzymes dans leur matrice et assure le transfert d'électrons entre le site actif de l'enzyme et l'électrode *via* le transport des électrons le long de la chaine polymère. Nous nous sommes attachés à

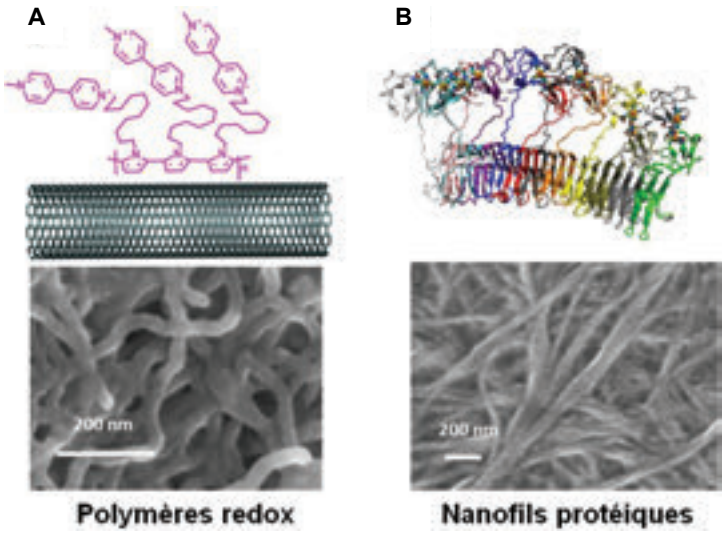


Figure 4 - Schémas et images en microscopie électronique à balayage de films redox nanostructurés pour le piégeage d'hydrogénases et la réalisation d'un transfert médié (MET) : A) électropolymérisation de polymères redox modifiés par des groupements viologène sur nanotubes de carbone et B) auto-assemblage de fibres amyloïdes à base de protéines redox.

étudier notamment la nanostructuration de polymères redox afin d'induire l'immobilisation et la connexion d'un très grand nombre d'enzymes à la surface de l'électrode. Par exemple, l'électropolymérisation de monomères pyrrole, modifiés par des médiateurs redox de type méthylviologène, a permis la co-déposition et la connexion d'hydrogénases par MET (*figure 4A*) [14]. Dans l'optique de développer une stratégie totalement basée sur des protéines, des nanofils protéiques, formés par l'auto-assemblage d'une protéine chimère, ont réalisé le transport d'électrons le long de nanofibres amyloïdes redox-actives pour la connexion de métalloenzymes,

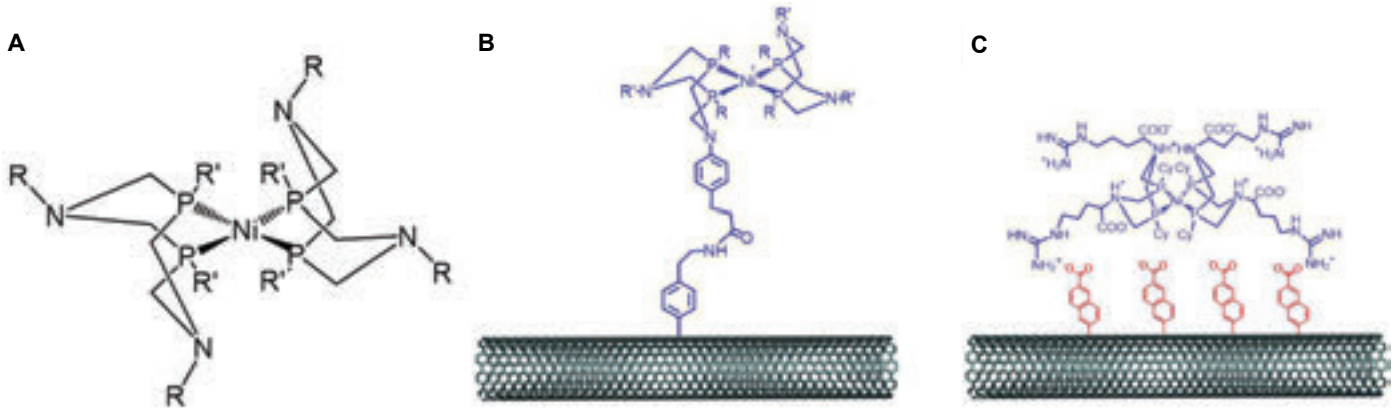


Figure 5 - Structure des complexes de nickel bio-inspirés développés par l'équipe de D. Dubois [19] (A) et immobilisation de complexes de nickel sur nanotubes de carbone fonctionnalisés par voie covalente (B) ou non covalente (C).

telles que des laccases [15] et des hydrogénases [16] par transfert d'électrons inter-protéines (*figure 4B*).

Des copies d'enzymes plus efficaces que les originales ?

Depuis plusieurs décennies, les chimistes de coordination tentent de synthétiser des catalyseurs moléculaires inspirés de métalloenzymes telles que les hydrogénases [17-18]. L'une des familles de complexes les plus marquants sont les catalyseurs moléculaires développés par Daniel Dubois et ses collègues depuis une dizaine d'années [19]. Ces complexes sont inspirés des sites actifs des hydrogénases Ni-Fe et Fe-Fe. Autour d'un centre métallique de nickel, des ligands bisphosphine fournissent en même temps l'environnement électronique approprié au nickel et des relais de protons à proximité du centre métallique grâce à des ponts azadiphosphine (*figure 5A*). Ces derniers miment ainsi le rôle des acides aminés autour du site actif dans les hydrogénases. Par la modification des groupements liés aux atomes d'azote et de phosphore, une famille de complexes a pu être développée pour influencer les propriétés catalytiques du complexe vis-à-vis de la réduction des protons ou de l'oxydation de H_2. Notamment, l'introduction d'acides aminés arginine dans la seconde sphère de coordination a abouti à la synthèse de catalyseurs moléculaires solubles dans l'eau, particulièrement efficaces vis-à-vis de l'oxydation de H_2, et compétitifs vis-à-vis des activités catalytiques des hydrogénases [20]. L'étape suivante a été leur immobilisation sur des matériaux d'électrodes tels que les nanotubes de carbone. Plusieurs techniques d'immobilisation ont été mises en place, soit par chimie covalente utilisant la réduction de sels d'aryldiazonium (*figure 5B*) [21] ou par chimie non covalente *via* les interactions de type π entre la paroi des nanotubes de carbone et des groupements polycycliques tels que le pyrène [22]. Les complexes de nickel à base d'arginine, qui sont multicationiques, ont été immobilisés sur nanotubes de carbone *via* des interactions électrostatiques (*figure 5C*) [23]. L'immobilisation de ces catalyseurs sur surface a montré qu'ils conservaient leurs propriétés remarquables en milieu aqueux. De plus, l'utilisation de nanotubes de carbone a permis d'atteindre des performances proches des hydrogénases immobilisées, que ce soit en termes de surtension ou de densités de courant [21, 23].

Du côté de la réduction de O_2 par des catalyseurs bio-inspirés, la difficulté de cette réaction et la complexité du mécanisme n'ont pas encore permis de développer des catalyseurs à base de cuivre qui se rapprocheraient des performances des laccases ou des bilirubine oxydases. Cependant, la synthèse de complexes bio-inspirés mononucléaires, immobilisés sur nanotubes de carbone et actifs vis-à-vis de la réduction de O_2, a représenté un premier pas vers l'intégration de ce type de catalyseurs dans les piles à combustible [24].

Des enzymes dans le moteur ?

Que ce soient les enzymes ou les catalyseurs moléculaires, ceux-ci ont été intégrés dans des systèmes de piles à hydrogène grâce à leur couplage sur nanotubes de carbone. Des piles à hydrogène, à base d'hydrogénases NiFe à l'anode et de bilirubine oxydases à la cathode, ont généré des puissances de 1 à 6 mW cm^{-2} [12, 25-26]. Encore loin des performances de PEMFC à base de platine, ces dispositifs restent limités par l'instabilité des enzymes et les conditions d'opération. D'autre part, des nanotubes de carbone modifiés par les complexes de nickel ont donné accès à des électrodes particulièrement performantes vis-à-vis de l'oxydation de H_2. Leur combinaison à une cathode enzymatique à base de bilirubine oxydases orientées sur nanotubes de carbone a permis de concevoir des piles à hydrogène sans platine générant des puissances de l'ordre de 2 mW cm^{-2} (*figure 6*) [23]. Ces dispositifs, qui restent encore à des performances inférieures au platine dans des conditions similaires, sont limités par la

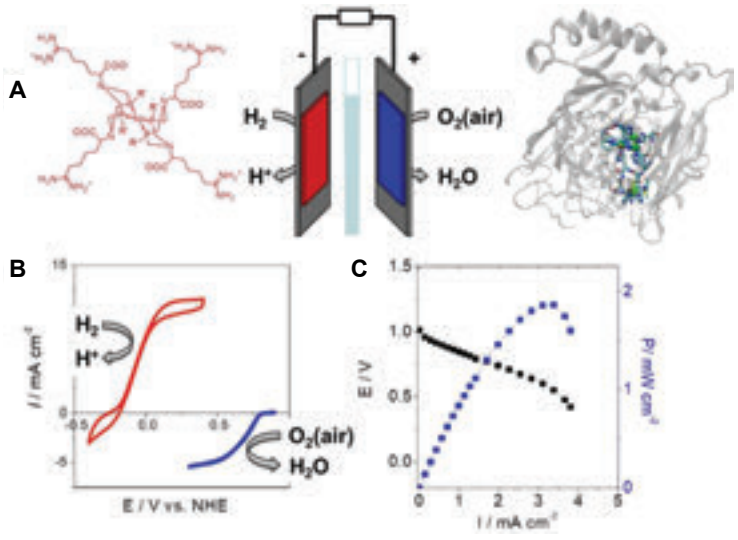


Figure 6 - A) Pile à hydrogène sans métaux nobles. Un catalyseur bio-inspiré oxyde l'hydrogène à l'anode et l'enzyme bilirubine oxydase réduit l'oxygène à la cathode. B) Voltammétrie cyclique réalisée pour l'anode (rouge) et pour la cathode (bleue) (pH 5, 10 mV s^{-1}, 25 °C). C) Courbes de polarisation (noire) et de puissance (bleue) de la pile (pH 5, 25 °C).

réduction de O_2 à la cathode enzymatique. Cependant, la synthèse de nouveaux complexes bio-inspirés et l'étude de nouvelles enzymes de différentes sources ont pour but de comprendre les mécanismes naturels qui permettent aux enzymes à cuivre d'effectuer ces réactions avec des performances intrinsèques proches de celles du platine. Sans la présence de métaux nobles, ces catalyseurs peuvent être envisagés dans le développement futur de piles à hydrogène recyclables, bio-inspirées et de plus en plus puissantes.

[1] Queyriaux N., Lefebvre J.-F., Artero V., Chavarot-Kerlidou M., L'hydrogène : de la catalyse bioinspirée à la construction de (photo)électrodes moléculaires, *L'Act. Chim.*, **2016**, *408-409*, p. 51.
[2] Mazurenko I., Wang X., de Poulpiquet A., Lojou E., H_2/O_2 enzymatic fuel cells: from proof-of-concept to powerful devices, *Sustainable Energy & Fuels*, **2017**, *1*, p. 1475.
[3] Cosnier S., Gross A., Le Goff A., Holzinger M., Recent advances on enzymatic glucose/oxygen and hydrogen/oxygen biofuel cells: achievements and limitations, *J. Power Sources*, **2016**, *325*, p. 252.
[4] Mano N., de Poulpiquet A., O_2 Reduction in enzymatic biofuel cells, *Chem. Rev.*, **2018**, *118*, p. 2392.
[5] Le Goff A., Holzinger M., Cosnier S., Recent progress in oxygen-reducing laccase biocathodes for enzymatic biofuel cells, *Cell. Mol. Life Sci.*, **2015**, *72*, p. 941.
[6] Lubitz W., Ogata H., Rüdiger O., Reijerse E., Hydrogenases, *Chem. Rev.*, **2014**, *114*, p. 4081.
[7] Lalaoui N., Le Goff A., Holzinger M., Cosnier S., Fully oriented bilirubin oxidase on porphyrin-functionalized carbon nanotube electrodes for electrocatalytic oxygen reduction, *Chem. Eur. J.*, **2015**, *21*, p. 16868.
[8] Lalaoui N., David R., Jamet H., Holzinger M., Le Goff A., Cosnier S., Hosting adamantane in the substrate pocket of laccase: direct bioelectrocatalytic reduction of O_2 on functionalized carbon nanotubes, *ACS Catal.*, **2016**, p. 4259.
[9] Lalaoui N., Holzinger M., Le Goff A., Cosnier S., Diazonium functionalisation of carbon nanotubes for specific orientation of multicopper oxidases: controlling electron entry points and oxygen diffusion to the enzyme, *Chem. Eur. J.*, **2016**, *22*, p. 10494.
[10] Lalaoui N., Le Goff A., Holzinger M., Mermoux M., Cosnier S., Wiring laccase on covalently modified graphene: carbon nanotube assemblies for the direct bio-electrocatalytic reduction of oxygen, *Chem. Eur. J.*, **2015**, *21*, p. 3198.
[11] Lalaoui N., Rousselot-Pailley P., Robert V., Mekmouche Y., Villalonga R., Holzinger M., Cosnier S., Tron T., Le Goff A., Direct electron transfer between a site-specific pyrene-modified laccase and carbon nanotube/gold nanoparticle supramolecular assemblies for bioelectrocatalytic dioxygen reduction, *ACS Catal.*, **2016**, *6*, p. 1894.
[12] Lalaoui N., de Poulpiquet A., Haddad R., Le Goff A., Holzinger M., Gounel S., Mermoux M., Infossi P., Mano N., Lojou E., Cosnier S., A membraneless air-breathing hydrogen biofuel cell based on direct wiring of thermostable enzymes on carbon nanotube electrodes, *Chem. Commun.*, **2015**, *51*, p. 7447.
[13] Bourourou M., Elouarzaki K., Lalaoui N., Agnès C., Le Goff A., Holzinger M., Maaref A., Cosnier S., Supramolecular immobilization of laccase on carbon nanotube electrodes functionalized with (methylpyrenylaminomethyl)anthraquinone for direct electron reduction of oxygen, *Chem. Eur. J.*, **2013**, *19*, p. 9371.
[14] Baur J., Le Goff A., Dementin S., Holzinger M., Rousset M., Cosnier S., Three-dimensional carbon nanotube-polypyrrole-[NiFe] hydrogenase electrodes for the efficient electrocatalytic oxidation of H_2, *Int. J. Hydrog. Energy*, **2011**, p. 12096.
[15] Altamura L., Horvath C., Rengaraj S., Rongier A., Elouarzaki K., Gondran C., Maçon A.L.B., Vendrely C., Bouchiat V., Fontecave M., Mariolle D., Rannou P., Le Goff A., Duraffourg N., Holzinger M., Forge V., A synthetic redox biofilm made from metalloprotein-prion domain chimera nanowires, *Nat. Chem.*, **2017**, *9*, p. 157.
[16] Rengaraj S., Haddad R., Lojou E., Duraffourg N., Holzinger M., Le Goff A., Forge V., Interprotein electron transfer between FeS-protein nanowires and oxygen-tolerant NiFe hydrogenase, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, *56*, p. 7774.
[17] Simmons T.R., Berggren G., Bacchi M., Fontecave M., Artero V., Mimicking hydrogenases: from biomimetics to artificial enzymes, *Coord. Chem. Rev.*, **2014**, *270*, p. 127.
[18] Capon J.-F., Gloaguen F., Pétillon F.Y., Schollhammer P., Talarmin J., Electron and proton transfers at diiron dithiolate dites relevant to the catalysis of proton reduction by the [FeFe]-hydrogenases, *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, *253*, p. 1476.
[19] Wilson A.D., Newell R.H., McNevin M.J., Muckerman J.T., Rakowski DuBois M., DuBois D.L., Hydrogen oxidation and production using nickel-based molecular catalysts with positioned proton relays, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, p. 358.
[20] Dutta A., Roberts J.A.S., Shaw W.J., Arginine-containing ligands enhance H_2 oxidation catalyst performance, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, p. 6487.

[21] Le Goff A., Artero V., Jousselme B., Tran P.D., Guillet N., Metaye R., Fihri A., Palacin S., Fontecave M., From hydrogenases to noble metal-free catalytic nanomaterials for H_2 production and uptake, *Science*, **2009**, p. 1384.
[22] Tran P.D., Le Goff A., Heidkamp J., Jousselme B., Guillet N., Palacin S., Dau H., Fontecave M., Artero V., Noncovalent modification of carbon nanotubes with pyrene-functionalized nickel complexes: carbon monoxide tolerant catalysts for hydrogen evolution and uptake, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, p. 1371.
[23] Gentil S., Lalaoui N., Dutta A., Nedellec Y., Cosnier S., Shaw W.J., Artero V., Le Goff A., Carbon-nanotube-supported bio-inspired nickel catalyst and its integration in hybrid hydrogen/air fuel cells, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, *56*, p. 1845.
[24] Gentil S., Serre D., Philouze C., Holzinger M., Thomas F., Le Goff A., Electrocatalytic O_2 reduction at a bio-inspired mononuclear copper phenolato complex immobilized on a carbon nanotube electrode, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, p. 2517.
[25] de Poulpiquet A., Ciaccafava A., Gadiou R., Gounel S., Giudici-Orticoni M.T., Mano N., Lojou E., Design of a H_2/O_2 biofuel cell based on thermostable enzymes, *Electrochem. Comm.*, **2014**, *42*, p. 72.
[26] So K., Kitazumi Y., Shirai O., Nishikawa K., Higuchi Y., Kano K., Direct electron transfer-type dual gas diffusion H_2/O_2 biofuel cells, *J. Mater. Chem. A*, **2016**, *4*, p. 8742.
[27] Léger C., Bertrand P., Direct electrochemistry of redox enzymes as a tool for mechanistic studies, *Chem. Rev.*, **2008**, *108*, p. 2379.

Alan LE GOFF,
chargé de recherche au CNRS au Département de Chimie Moléculaire (DCM), UMR CNRS 5250, Université Grenoble Alpes.
Il a reçu le prix Jeune chercheur 2017 de la division Chimie physique de la Société Chimique de France.

* alan.le-goff@univ-grenoble-alpes.fr

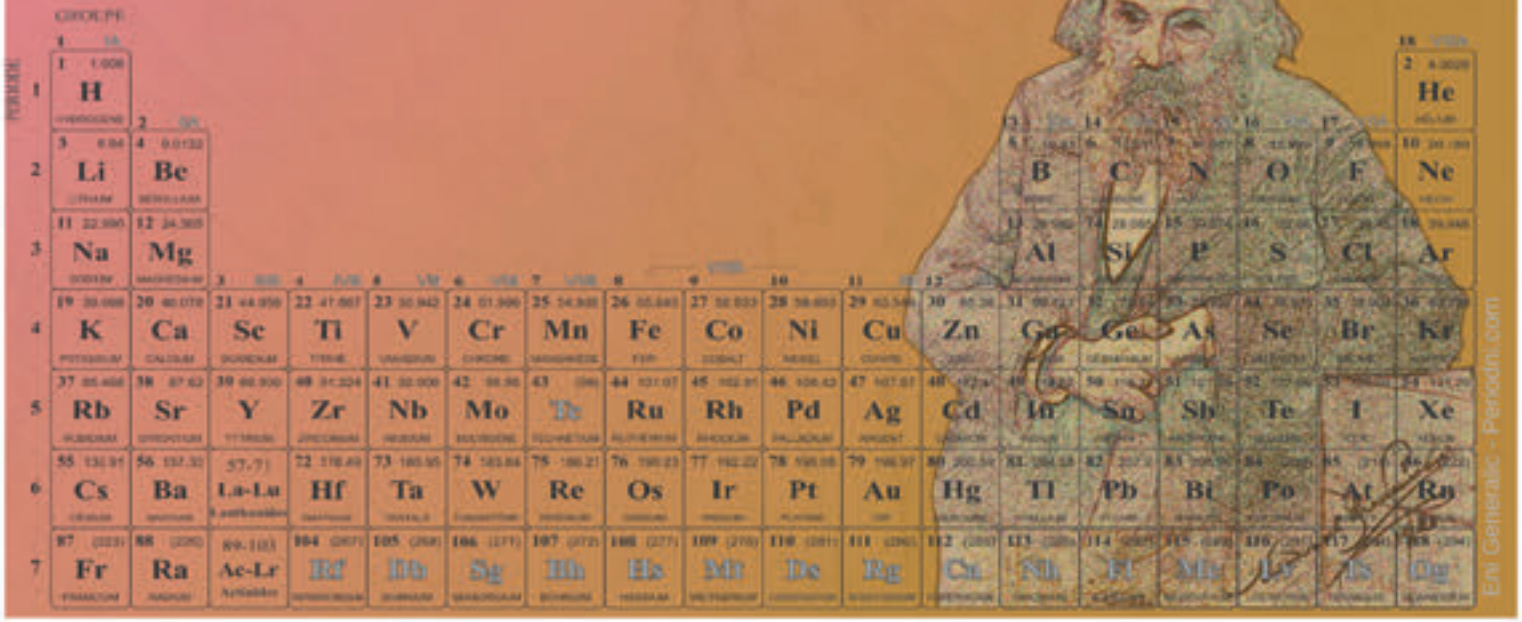
MENDELEIEV 2019

CONCOURS POUR LES 150 ANS DU TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS CHIMIQUES

À DESTINATION DES COLLÈGES ET DES LYCÉES

1869 > **2019**

24 Cr Chrome	**CRÉER**
27 Co Cobalt	**COMMUNIQUER**
15 P Phosphore	**PARTAGER**
49 In Indium	**INNOVER**



Informations et inscriptions sur udppc.asso.fr

2018 ANNÉE DE LA CHIMIE 2019

IYPT 2019 International Year of the Periodic Table of Chemical Elements

udppc

Société Chimique de France

cnrs

FRANCE CHIMIE CRÉER RÉVÉLER PARTAGER

Société Française de Physique

Est-ce que l'expérience favorise l'apprentissage ?

Un dossier proposé par la division Enseignement Formation

« [...] *les leçons d'algèbre* [me] *paraissent bien plus agréables que celles de chimie, et j'espère n'en pas professer* [...] *Je sens mieux que cette science est réellement fatigante pour celui qui veut l'enseigner comme il faut. Les dépenses dont on a le souci, la préparation des expériences et le chagrin qu'on a de temps en temps de les voir manquer, tout cela en dégoûte un peu* » [1].

André-Marie Ampère écrit ces mots à sa femme Julie suite à sa nomination à l'École centrale d'Ain en 1801. Les dépenses dont se soucie le physicien sont désormais une contrainte pour plusieurs d'entre nous au sein de nos institutions. En effet, la part des activités expérimentales (encore dénommées travaux pratiques dans de nombreux cas) dans l'enseignement de la chimie ne cesse de diminuer pour des raisons principalement financières. Pourtant, contrairement aux propos d'Ampère, un certain nombre de collègues ne s'en dégoûtent pas et continuent de mener et de valoriser l'aspect expérimental dans leur enseignement. Nous avons souhaité, au sein de ce dossier, leur donner la parole afin qu'ils témoignent de leur pratique. De plus, à l'heure actuelle, dans un contexte financier contraint et morose de nos universités, nous avons voulu entendre leur enthousiasme et celui des étudiants face aux doutes, aux preuves et aux surprises de l'expérience.

Ce dossier est organisé en trois temps. Deux articles théoriques introduisent le thème choisi en questionnant, d'une part, le rôle des activités expérimentales à l'université et, d'autre part, leur positionnement dans la construction d'une séquence d'enseignement. Dans un second temps, quelques enseignants partagent des idées pour réaliser des expériences en amphithéâtre, pour proposer de nouvelles formes d'évaluation des séances de travaux pratiques et pour créer des espaces pédagogiques expérimentaux bidisciplinaires. Enfin, vous trouverez en troisième partie des exemples concrets de pratiques. Ce dossier se définit, à l'image de nos salles de travaux pratiques à l'université, comme un lieu d'expérimentations avec pour objectif de réfléchir à notre enseignement.

Florence Boulc'h et Katia Fajerwerg,
pour la division Enseignement Formation

[1] *André-Marie Ampère : correspondance et souvenirs de 1793 à 1805*, 7e éd. (Ed. 1877), Hachette BNF, **2017**.

Autour des enjeux d'une formation expérimentale en chimie

Résumé Pour réfléchir au rôle des activités expérimentales à l'université, diverses recherches sont passées en revue. Cet article examine les objectifs des enseignants, la nature des tâches expérimentales proposées aux étudiants, la réalisation des tâches et l'apprentissage qui peut être attribué aux activités expérimentales.
Mots-clés **Activités expérimentales, laboratoire de chimie, objectifs, tâches.**

Abstract **Around the challenges of an experimental training in chemistry**
Several pieces of research are reviewed to reflect upon the role of laboratory work at university level. This paper examines the teachers' goals, the nature of experimental tasks provided to students, the achievement of tasks and the learning that can be associated to experimental activities.
Keywords **Experimental activities, chemistry laboratory, goals, tasks.**

Cet article s'appuie sur une revue de recherche portant sur les activités expérimentales en chimie au début de l'université afin de caractériser les enjeux essentiels de cet enseignement. La recherche en éducation dans le supérieur se développe *via* la pédagogie universitaire [1], mais les recherches s'intéressant à l'enseignement-apprentissage d'une discipline donnée sont moins fréquentes [2]. Les recherches récentes portant spécifiquement sur l'enseignement expérimental dans le supérieur[(1)] en chimie sont rares en France (on peut citer les travaux qui étudient l'apport d'une plateforme numérique à la conception d'un protocole expérimental [3]) comme en Belgique [4]. Dans l'éditorial du numéro spécial[(2)] paru en 2007 de la revue *Chemistry Education Research and Practice* consacré à l'enseignement expérimental en chimie, Hofstein et Mamlok-Naaman indiquaient que les études menées jusque-là n'avaient pas permis de mettre en évidence des relations simples entre pratique expérimentale au laboratoire et apprentissage des étudiants [5], constat renouvelé dans un rapport de recherche états-unien en 2012 [6].
Pourtant, pour beaucoup d'enseignants universitaires[(3)], un enseignement de chimie sans pratique de laboratoire est inconcevable puisque le laboratoire est le lieu par excellence où l'étudiant peut se confronter à la réalité du monde matériel et faire des liens avec les modèles et théories [7-9]. Mais l'environnement au laboratoire est complexe, les étudiants y sont soumis à de nombreuses interactions avec d'autres personnes (enseignants, étudiants ou techniciens) et avec le matériel à disposition [8, 10], et les résultats attendus par les enseignants dépendent aussi de la nature des activités proposées aux étudiants [8]. Certains de ces aspects ont été abordés dans le projet européen *Labwork in Science Education* (1996-1998) qui a étudié les activités expérimentales dans l'enseignement de trois disciplines (biologie, chimie et physique) au lycée et au début de l'enseignement supérieur [11]. Les auteurs du projet ont considéré que les enjeux d'un enseignement expérimental relevaient de quatre phases[(4)] qui permettent de structurer la revue de recherche effectuée pour cet article. La phase 1 correspond au choix ou à l'explicitation des objectifs de l'enseignant ou du concepteur de manuels, la phase 2 à la conception des tâches conçues et proposées aux étudiants pour essayer d'atteindre ces objectifs, la phase 3 aux actions conduites par les étudiants pour accomplir les tâches ou ce qu'ils en ont perçu, et la phase 4 à ce qu'apprennent les étudiants à partir de la réalisation de ces tâches [11].

Les objectifs assignés aux activités expérimentales

Les objectifs assignés aux activités expérimentales ont fait l'objet de nombreuses études mentionnées dans les revues de recherche sur la pratique expérimentale (par ex. [7, 10]), mais peu concernent l'enseignement supérieur. Dans le projet européen Labwork, Tiberghien et ses coauteurs [9] ont reconstitué les objectifs d'apprentissage tels qu'ils apparaissent à la lecture des fiches de travaux pratiques (TP) provenant de six pays européens (trente fiches de chimie pour le supérieur). Les objectifs d'apprentissage les plus fréquents en chimie sont la familiarisation avec des objets et des phénomènes, qui relève de la perception, et la mise en œuvre d'une procédure standard, alors que la conception d'une investigation pour résoudre une question spécifique ou un problème sont rares [9]. Les auteurs signalent que les objectifs généraux d'autonomie et de motivation n'ont pas été étudiés.
Ceux-ci ont été pris en considération dans la revue de recherche faite par Nakhleh, Polles et Malina [10] aux États-Unis à la même époque (2002). Ils considèrent qu'à l'université, trop d'objectifs du domaine cognitif (portant sur la vérification des concepts de chimie) et du domaine psychomoteur (portant sur la formation de savoir-faire techniques) seraient en jeu dans une même séance. Ils émettent l'idée que la contribution la plus importante du travail au laboratoire pourrait être le développement et le maintien de la motivation (domaine affectif) à persévérer dans la construction de connaissances chimiques. La confiance en soi et l'attitude envers les sciences (domaine affectif) sont de possibles résultats d'une pratique de laboratoire et contribueraient à l'établissement et au maintien de la motivation [10]. Ils signalent que les résultats de recherche abordant cet aspect font défaut. Plus récemment, toujours aux États-Unis, une enquête a recensé, au moyen d'entretiens, les différents objectifs assignés aux activités expérimentales par des universitaires [12]. Les auteurs de l'étude les répartissent en trois domaines – cognitif, psychomoteur et affectif – parce qu'ils considèrent qu'un apprentissage ayant du sens (« *meaningful learning* ») s'effectue par l'intégration et la coordination de pensées (domaine cognitif), de sentiments et de valeurs (domaine affectif) et d'actions (domaine psychomoteur)[(5)] (voir les résultats dans le *tableau I*). Notons que les objectifs classés dans le domaine affectif diffèrent sensiblement de ceux évoqués par Nakhleh *et coll.* et qu'ils concernent plutôt ce qui a trait

Tableau I - Objectifs assignés aux travaux pratiques par des universitaires états-uniens [12].

Domaine	Objectifs d'enseignement assignés aux travaux pratiques
Cognitif	Comprendre les concepts
	Faire des liens avec les thèmes vus en cours
	Faire des liens avec d'autres champs
	Analyser de façon critique
	Expérimenter une variété de contenus
	Communiquer à la communauté scientifique
Affectif	Utiliser l'expérience acquise pour faire des liens avec le monde réel, s'en servir de façon pertinente dans des cours ou un futur emploi
	Collaborer, travailler en groupe
	Être autonome au laboratoire
Psychomoteur	Apprendre les techniques du laboratoire
	Utiliser les matériels de laboratoire

à l'interaction avec les autres, que ce soit pour collaborer, s'insérer dans le monde du travail ou se passer des autres en étant autonome.

Ce sont les enseignants de chimie générale ayant participé à une rénovation des enseignements pratiques dans leur université qui manifestent le plus grand degré d'interconnexion entre les objectifs des trois domaines, alors que les enseignants de chimie organique et des deux dernières années du diplôme[(6)] n'associent que des objectifs des domaines cognitif et psychomoteur. Aucun enseignant n'a mis en avant les objectifs du domaine affectif, ce qui peut expliquer qu'il ne soit pas question de motivation et irait dans le sens de la conviction de Nakhleh et ses coauteurs que les objectifs de ce domaine ne sont pas vraiment (re)connus et sont donc peu pris en compte. Ceci est confirmé dans une autre étude récente (2018) qui ne se réfère pas à ces trois domaines et s'attache à comparer les objectifs énoncés par des enseignants dans deux universités australiennes et une au Royaume-Uni : le consensus est général sur la nécessité de développer des compétences pratiques transférables tout en transmettant des connaissances théoriques [13]. Les auteurs de l'étude notent que le développement d'une méthodologie scientifique et la conception expérimentale ne sont que très peu cités.

La nature des tâches (ce que les étudiants ont à faire)

Dans l'étude européenne Labwork [9], les étudiants devaient majoritairement utiliser en chimie une procédure, une observation ou un appareil, moins souvent faire une synthèse ou provoquer un événement. Il ne leur était jamais demandé de tester une prévision à partir d'une loi ou d'une théorie, ni de choisir entre des explications. Un autre rapport au Royaume-Uni en 2007 indique que la formulation d'hypothèses et la conception d'expériences pour les tester ne figurent pas dans bon nombre de travaux pratiques de licence de chimie [8]. Plus récemment, en France, l'examen de cinq manuels de TP de chimie en usage dans deux universités différentes a révélé que dans certaines fiches de TP, des tâches sont absentes [14]. Lorsque les tâches manquent au niveau de la structure de la fiche de TP et qu'il s'ensuit une demande explicite pour compléter la procédure en laissant toute liberté aux étudiants pour ce faire, cela relèverait d'une amorce de conception de protocole expérimental [14]. Si les tâches manquantes sont situées uniquement au niveau des actions à réaliser, les étudiants doivent adapter la procédure à la question étudiée plutôt qu'en choisir une *ex nihilo*, ce qui constituerait néanmoins un premier pas vers une conception de protocole. Les manuels de TP examinés pour la chimie correspondaient au second type de tâches manquantes. La conception de protocole est une activité complexe nécessitant à la fois des connaissances théoriques, pratiques (sur le matériel et son usage), des aptitudes au raisonnement, à l'argumentation, pour émettre des hypothèses, envisager leurs conséquences et traduire cela en des expériences réalisables. La conception de protocole fait partie des démarches d'investigation recommandées par le rapport de la communauté européenne Rocard (2007) pour combattre le déclin des études scientifiques.

La diffusion des démarches d'investigation dans de nombreux pays a conduit à l'émergence de fiches d'activités expérimentales labellisées « investigation » dans l'enseignement universitaire aux États-Unis. Des chercheurs états-uniens ont noté le flou entourant le terme investigation et ont conçu une grille d'analyse afin de déterminer le degré d'initiative laissé aux étudiants dans les manuels de TP ayant le label investigation [15]. Cette grille est constituée de trois critères à deux modalités : fourni à l'étudiant ou construit par l'étudiant. La combinaison des critères et des modalités conduit à quatre niveaux d'enquête, du plus directif (niveau 0 où chaque critère est fourni à l'étudiant) au moins directif (niveau 3 où chaque critère est construit) (voir *tableau II*).

La construction du problème désigne le choix de la question à explorer qui incombe à l'étudiant lorsqu'un phénomène brut a été simplement décrit (par ex. une description en termes d'objets et d'événements). La construction d'une procédure/méthode correspond à la conception d'un protocole et sa description par une procédure. La construction de solution consiste en une interprétation des données. Les auteurs de l'étude n'ont pas fourni d'exemples correspondant à chaque niveau, mais une liste des manuels états-uniens analysés au moyen de cette grille, dont aucun ne proposait d'activité de niveau 3 [16]. Nous pouvons imaginer sur un exemple, l'étude du vinaigre, à quoi pourraient correspondre ces différents niveaux d'investigation (voir *tableau III*).

Tableau II -Niveaux d'investigation des activités expérimentales [15].

Niveau	Problème/question	Procédure/méthode	Solution
0	fourni à l'étudiant	fournie à l'étudiant	fournie à l'étudiant
1	fourni à l'étudiant	fournie à l'étudiant	construite par l'étudiant
2	fourni à l'étudiant	construite par l'étudiant	construite par l'étudiant
3	construit par l'étudiant	construite par l'étudiant	construite par l'étudiant

Tableau III - Activités expérimentales sur un même thème illustrant les niveaux d'investigation selon [15].

Niveau	Consignes fournies
3	Étudier la qualité d'un vinaigre (sans autre précision)
2	Déterminer le degré d'acidité d'un vinaigre incolore (sans autre précision)
1	Déterminer le degré d'acidité d'un vinaigre incolore en mettant en œuvre un titrage acido-basique suivi par pHmétrie ; description du mode opératoire fournie
0	Déterminer le degré d'acidité d'un vinaigre incolore en mettant en œuvre un titrage acido-basique suivi par pHmétrie ; description du mode opératoire fournie ; comparer le résultat (valeur et incertitude) obtenu à l'indication figurant sur l'étiquette

Du point de vue de la conception des tâches, cette grille permet aussi d'élaborer progressivement des activités expérimentales de moins en moins directives, bien que les critères soient relativement larges.

La réalisation des tâches

Une première façon d'étudier la réalisation des tâches est proposée par des recherches qui analysent des propos d'étudiants commentant leurs actes lors de séances traditionnelles (sans visée de conception expérimentale par exemple). Aux États-Unis, DeKorver et Towns [17] ont interrogé en entretien individuel des étudiants de première année non spécialistes de chimie pour déterminer ce qui fonde leurs actions en séance. Lors de chaque entretien, ils ont présenté des extraits d'une séance de TP de chimie générale que l'étudiant avait menée peu auparavant, en lui demandant de justifier les actions visibles sur la vidéo. Aucun des quatre objectifs les plus cités par les étudiants (les objectifs du manuel de TP, finir les expériences rapidement, obtenir le « bon » résultat, avoir une note) ne figurent parmi ceux mentionnés par des enseignants (voir *tableau I*, [12]).

Ces résultats se retrouvent aussi chez des étudiants de troisième et quatrième année d'université qui suivent un cursus de chimie [18]. Moins de la moitié des étudiants interrogés considèrent que le laboratoire est le lieu pour faire preuve d'analyse critique, réaliser l'intégration de connaissances issues de plusieurs cours ou encore générer des connaissances conceptuelles, qui sont pourtant les objectifs classés comme pouvant être travaillés prioritairement en TP selon les enseignants. Les étudiants mettent l'accent sur les objectifs affectifs tels qu'éviter la frustration et se sentir bien, ce qui conduit aux comportements du type finir tôt et obtenir une note [18]. Les objectifs du domaine affectif exprimés par les étudiants vont à l'encontre des objectifs des domaines psychomoteur et cognitif tels que passer du temps à s'exercer à certaines techniques et à comprendre des concepts [18]. Si les étudiants partagent les objectifs des enseignants, il a été observé qu'ils manquent fréquemment de capacités métacognitives leur permettant de réguler leurs actions afin de parvenir aux objectifs visés [18].

À rebours de ces études états-uniennes, l'étude australo-britannique montre que les étudiants (interrogés par écrit après plusieurs séances) partagent des objectifs de développement d'aptitudes pratiques, d'augmentation de la compréhension conceptuelle, de préparation à l'emploi [13]. Les différences constatées relèvent peut-être des spécificités du système états-unien, mais sont aussi liées au mode d'enquête. Interroger un étudiant face à une vidéo de ses performances et peu après sa séance favorise l'expression du ressenti émotionnel, moins présent lorsqu'il s'agit de répondre par écrit à une question ouverte demandant quels sont les objectifs attribués aux séances expérimentales.

Une autre façon d'étudier la réalisation des tâches consiste à comparer les productions des étudiants dans des conditions différentes lors de conception expérimentale par exemple. Elle peut être initiée *via* des plateformes numériques qui procurent des aides ciblées aux étudiants. Girault et d'Ham [3] comparent la réussite de trois groupes d'étudiants de première année d'université confrontés à la même tâche : élaborer un protocole expérimental pour déterminer la concentration en colorant d'un sirop de grenadine par spectrophotométrie. Le premier groupe travaille à partir de documents, qui notamment précisent les étapes permettant de réaliser un dosage par spectrophotométrie, et doit fournir un protocole sur papier. Le second groupe travaille avec la plateforme numérique Copex-chimie dans laquelle ont été implantés la pré-structuration des tâches correspondant au dosage par spectrophotométrie en étapes et actions (premier étayage), ainsi qu'un retour simulant les résultats engendrés par leur proposition de protocole (deuxième étayage). Le troisième groupe utilise également Copex-chimie dans laquelle un tuteur artificiel corrigeant les erreurs commises s'ajoute aux deux étayages précédents. Les auteurs ont enregistré tous les accès aux différentes rubriques de la plateforme, noté la durée de travail et analysé la production finale, écrite pour le premier groupe, en comparant à la préstructuration des tâches implantées dans la plateforme et résultant de l'analyse *a priori*. Les étudiants du troisième groupe parviennent à la réalisation de protocoles cohérents ou aboutis plus souvent que les autres qui fournissent un protocole trop général ou procèdent par essai-erreur [3]. Pour les auteurs, ces résultats montrent qu'une aide correctrice d'erreurs est nécessaire lors de la conception de protocole, à laquelle l'aide de l'enseignant en séance peut s'ajouter en synergie [3].

Quel apprentissage pour les étudiants en TP ?

Les études portant sur ce qu'apprennent spécifiquement les étudiants en TP de chimie sont rares. Si l'on reprend l'étude s'intéressant aux étudiants états-uniens de première année, les auteurs constatent que les étudiants ne font pas de lien entre ce qui relève des domaines cognitif et psychomoteur. La séparation entre ces domaines ajoutée au conflit avec le domaine affectif empêche qu'un apprentissage ayant du sens s'effectue [17]. Pour augmenter la motivation des étudiants et leurs compétences manipulatoires considérées comme des prérequis indispensables à la pratique expérimentale au laboratoire, des stratégies spécifiques ont été proposées [19-20]. Il s'agit que les étudiants obtiennent leur badge pour pipeter, mesurer un volume avec une burette graduée ou encore préparer une solution en fiole jaugée. Le défi à relever consiste pour l'étudiant à se filmer en train d'accomplir l'action pour laquelle il requiert le badge, après avoir reçu un enseignement au laboratoire. La vidéo est évaluée par un enseignant *via* l'environnement numérique de travail de l'université, des correctifs peuvent donc être apportés si les gestes sont à améliorer. Les progrès relevés dans les gestes comme dans les réponses à des questionnaires sur les raisons des gestes effectués confortent les auteurs dans leur démarche [19-20] et offrent une première réponse pour infléchir la vision utilitaire précédemment mentionnée.

Domin a comparé les moments où des étudiants pensent réfléchir et mettre en œuvre leurs connaissances (ce qui contribue au développement conceptuel pour cet auteur) selon qu'ils suivaient des séances de TP classiques avec des protocoles expérimentaux fournis ou fondées sur une résolution de problème avec conception de protocoles [21]. L'exemple de problème à résoudre fourni par Domin s'intitule « Analyse d'un complément alimentaire au calcium » : après une mise en contexte décrivant l'importance du calcium dans l'organisme humain et la nécessité pour certaines personnes d'ingérer des compléments alimentaires au calcium, la tâche à résoudre est posée : « *Votre groupe reçoit un complément au calcium sous forme de* $CaCO_3$*. Vous devez déterminer la masse de* Ca^{2+} *dans un comprimé de complément alimentaire. Votre valeur doit avoir au moins trois chiffres significatifs. Vous bénéficiez de deux séances de TP pour mener à bien le projet* ». Lors des séances classiques, les étudiants sont focalisés sur la réalisation de la tâche, les aspects procéduraux, et non sur les concepts qui les sous-tendent. Selon Domin, la réflexion conceptuelle survient ensuite lors de la rédaction du rapport de TP si des questions incitent à faire des liens avec ce qui a été fait et l'interprétation requise. Au contraire, la réflexion conceptuelle se produit durant la séance lorsqu'il y a conception de protocole, à l'occasion notamment de nombreuses interactions avec l'enseignant, souvent à la demande des étudiants. Cependant, de l'avis des étudiants qui ont suivi successivement les deux types de séances durant l'année universitaire, ces deux types les ont également aidés à comprendre les concepts en jeu.

Modifier certaines habitudes

Il ressort de ce bref panorama que les enseignants attendent beaucoup des activités de laboratoire durant lesquelles les étudiants devraient développer des compétences pratiques (manipuler du matériel et des produits chimiques en sécurité, mesurer et observer avec précaution), mais aussi des compétences cognitives (concevoir, analyser, argumenter, etc.). Cependant, l'apprentissage de concepts, de savoir-faire et d'attitudes est un processus long qui se nourrit de situations diverses, et les quelques éléments présentés ont souligné les différents aspects qui entrent en ligne de compte, dont la motivation des étudiants qu'il ne faut pas négliger. Pour l'augmenter et minorer des comportements utilitaires, outre choisir des situations contextualisées, il parait nécessaire de revoir les modes d'évaluation pour les mettre plus en adéquation avec les objectifs à énoncer explicitement. Mettre l'accent sur les procédures de collecte de données, sur l'émission d'explications fondées sur des données expérimentales dans les évaluations plutôt que sur l'obtention d'un résultat [18] permettrait peut-être de sensibiliser davantage d'étudiants aux enjeux de la conception expérimentale ou de la résolution de questions en prise avec certaines préoccupations quotidiennes. Pour aider à l'intégration des connaissances, il semble important que les enseignants de TP reviennent en fin de séance ou alors dans des séances post-laboratoire dédiées, sur les spécificités de la séance, mais aussi sur les points communs avec d'autres. Introduire des séances post-laboratoire réflexives nécessiterait de modifier certaines habitudes car ces séances sont rarement prévues dans les unités d'enseignement où figurent les TP.

Notes et références

(1) Université (dont les IUT), STS et CPGE. Il existe des comptes rendus d'enseignants relatant la mise en place d'activités expérimentales rénovées (comme dans ce dossier).

(2) Les articles du numéro provenaient de sept pays différents, aucun francophone.

(3) Notons la situation tout à fait particulière des études de santé, les activités expérimentales étant absentes de la première année PACES, qui conduit pourtant aux études de pharmacie, domaine où la chimie intervient notablement.

(4) Pour plus de précision, consulter les archives en ligne de la Commission européenne, http://cordis.europa.eu/projects/home_en.html, ou l'article [11].

(5) Ils s'appuient sur la théorie de Novak du « constructivisme humain et de l'apprentissage ayant du sens » [Bretz S.L., Novak's theory of education: human constructivism and meaningful learning, *J. Chem. Educ.*, **2001**, *78*, p. 1107] qui lui-même s'inspire de la théorie d'Ausubel, le premier psychologue à parler d'assimilation d'une connaissance au sein d'un réseau de connaissances déjà là, au début des années 1960 aux États-Unis.

(6) Les auteurs de l'étude distinguent les enseignements pratiques de deux premières années du bachelor divisés en chimie générale et chimie organique, et les deux dernières années où cette division n'intervient plus.

[1] De Ketele J.-M., La pédagogie universitaire : un courant en plein développement, *Revue française de pédagogie*, **2010**, *172*, p. 5, http://journals.openedition.org/rfp/2168

[2] de Hosson C., Manrique A., Regad L., Robert A., Du savoir savant au savoir enseigné, analyse de l'exposition des connaissances en cours magistral de physique : une étude de cas, *Revue internationale de pédagogie de l'enseignement supérieur*, **2018**, *34-1*, http://journals.openedition.org/ripes/1307

[3] Girault I., d'Ham C., Scaffolding a complex task of experimental design in chemistry with a computer environment, *J. Sci. Educ. Techn.*, **2014**, *23*, p. 514.

[4] Picron C., Snauwaert P., Analyse de protocoles rédigés lors d'activités expérimentales de chimie. Communication aux 10e Rencontres scientifiques de l'ARDisT, Saint-Malo, 27-30 mars **2018**.

[5] Hofstein A., Mamlok-Naaman R., The laboratory in science education: the state of the art, *Chem. Educ. Res. Pract.*, **2007**, *8*, p. 105.

[6] *Discipline-Based Education Research: Understanding and Improving Learning in Undergraduate Science and Engineering*, S.R. Singer, N.R. Nielsen, H.A. Schweingrube (eds), National Academies Press, **2012**.

[7] Hofstein A., Lunetta V.N., The laboratory in science education: foundations for the twenty-first century, *Sci. Educ.*, **2004**, *88*, p. 28.

[8] Reid N., Shah I., The role of laboratory work in university chemistry, *Chem. Educ. Res. Pract.*, **2007**, *8*, p. 172.

[9] Tiberghien A., Veillard L., Le Maréchal J.-F., Buty C., Millar R., An analysis of labwork tasks used in science teaching at upper secondary school and university levels in several European countries, *Sci. Educ.*, **2001**, *85*, p. 483.

[10] Nakhleh M.B., Polles J., Malina E., *Chemical Education: Towards Research-based Practice*, J.K. Gilbert, O. De Jong, R. Justi, D.F. Treagust, J.H. Van Driel (eds), Kluwer Academic Publishers, **2002**, p. 69-94.

[11] Séré M.-G., Winther J., Le Maréchal J.-F., Tiberghien A., Le projet européen « Labwork in Science Education ». Les travaux pratiques dans l'enseignement des sciences en Europe, *Le Bup*, **2001**, *95*, p. 1727.
[12] Bretz S.L., Fay M., Bruck L.B., Towns M.H., What faculty interviews reveal about meaningful learning in the undergraduate chemistry laboratory, *J. Chem. Educ.*, **2013**, *90*, p. 281.
[13] George-Williams S.R., Ziebell A.L., Kitson R.R.A., Coppo P., Thompson C.D., Overton T.L., "What do you think the aims of doing a practical chemistry course are?" A comparison of the views of students and teaching staff across three universities, *Chem. Educ. Res. Pract.*, **2018**, *19*, p. 463.
[14] Girault I., d'Ham C., Ney M., Sanchez E., Wajeman C., Characterizing the experimental procedure in science laboratories: a preliminary step towards students experimental design, *Int. J. Sci. Educ.*, **2012**, *34*, p. 825.
[15] Fay M.E., Grove N.P., Towns M.H., Bretz S.L., A rubric to characterize inquiry in the undergraduate chemistry laboratory, *Chem. Educ. Res. Pract.*, **2007**, *8*, p. 212.
[16] Bruck L.B., Bretz S.L., Towns M.H., Characterizing the level of inquiry in the undergraduate laboratory, *Journal of College Science Teaching*, **2008**, *38*, p. 52.
[17] DeKorver B.K., Towns M.H., General chemistry students' goals for chemistry laboratory coursework, *J. Chem. Educ.*, **2015**, *92*, p. 2031.
[18] DeKorver B.K., Towns M.H., Upper-level undergraduate chemistry students' goals for their laboratory coursework, *J. Res. Sci. Teach.*, **2016**, *53*, p. 1198.
[19] Hensiek S., DeKorver B.K., Harwood C.J., Fish J., O'Shea K., Towns M.H., Improving and assessing student hands-on laboratory skills through digital badging, *J. Chem. Educ.*, **2016**, *93*, p. 1847.
[20] Towns M.H., Harwood C.J., Robertshaw M.B., Fish J., O'Shea K., The digital pipetting badge: a method to improve student hands-on laboratory skills, *J. Chem. Educ.*, **2015**, *92*, p. 2038.
[21] Domin D.S., Students' perceptions of when conceptual development occurs during laboratory instruction, *Chem. Educ. Res. Pract.*, **2007**, *8*, p. 140.

Isabelle KERMEN,
maitre de conférences en sciences de l'éducation à l'Université d'Artois, où elle enseigne la chimie, et chercheure au sein du Laboratoire de Didactique André Revuz (LDAR), EA 4434 des universités d'Artois, Cergy-Pontoise, Paris Diderot, Paris-Est Créteil et Rouen-Normandie.
Elle est l'auteur de *Enseigner l'évolution des systèmes chimiques au lycée - Savoirs et modèles, raisonnements d'élèves, pratiques enseignantes*, paru en juin 2018 aux éditions des Presses universitaires de Rennes.

* isabelle.kermen@univ-artois.fr

Les activités expérimentales dans une séquence d'enseignement

Résumé Cet article propose une réflexion sur la place des activités expérimentales dans l'enseignement, et plus particulièrement son positionnement dans la construction d'une séquence d'enseignement. Trois approches sont ainsi étudiées afin de déterminer les intérêts et inconvénients de chacune.

Mots-clés **Pédagogie, pensée critique, compétences expérimentales, méthode déductive, méthode inductive, criblage, taxonomie de Bloom, compétences cognitives.**

Abstract **Lab work: before, during or after the course?**
In this article, we are questioning about the positioning of lab works in teaching, and particularly which are the interests and disadvantages of making lab works before, during or after the lesson?

Keywords **Pedagogy, critical thinking skill, practical skill, deductive model, inductivism, screening, Bloom's taxonomy, cognitive skills.**

L'enseignement de la chimie est indissociable de la pratique expérimentale. C'est lors de la réforme de 1902 que furent introduits les « travaux pratiques » dans l'enseignement des sciences au lycée. Par la suite, l'approche expérimentale de la science, et de la chimie en particulier, a pris des formes très variables. Aujourd'hui, les collégiens, les lycéens, les étudiants de l'université et de classes préparatoires manipulent. Lors de séances d'activités dédiées ou lors de projets, de TPE ou de TIPE, les concepteurs des programmes ont intégré pleinement l'activité expérimentale au cœur du système éducatif. Formatrice sur le plan technique comme sur celui de la mise en œuvre des démarches scientifiques, et bien qu'onéreuse, cette pratique perdure, et ce d'autant plus que ces activités expérimentales sont évaluées dans les épreuves – citons les évaluations des compétences expérimentales (ECE) du bac par exemple.

La réflexion qui nous intéresse dans cet article est davantage de savoir où – et pourquoi et comment – placer ces activités expérimentales. Doit-on les placer selon une approche inductiviste avant un cours et exploiter les résultats après ? Ou à l'inverse sous un angle plus déductiviste, utiliser les expériences pour valider ou illustrer un point de cours considéré comme acquis ? Ou encore faire des TP-cours où les deux s'entremêlent voire, même si cela tend à disparaitre de l'enseignement (remplacé par des vidéos d'une plateforme web très connue), les intégrer pleinement pendant le cours, où le professeur présente une expérience devant la classe ? Nous avons fait le choix de ne pas aborder ici d'autres pratiques pédagogiques comme la résolution de problème par la voie expérimentale.

Quoi qu'il en soit, les activités expérimentales réalisées par les élèves et les étudiants ont, ces dernières années, complètement changé de forme : de l'application pas à pas, mot à mot d'un protocole très détaillé, elles sont maintenant souvent plus ouvertes et laissent davantage de place à l'initiative, voire à la créativité.

Dans cet article, nous étudierons les activités expérimentales menées dans un cadre formatif et non évaluatif. Commençons par quelques exemples (voir *tableaux I* et *II*) dans lesquels sont listés des exemples dont l'approche a été déclinée selon que l'activité a été réalisée avant, pendant ou après le cours.

La pratique expérimentale : avant, pendant, après le cours ?

C'est une évidence : l'expérimentation est d'une grande richesse. Non seulement, elle réserve nombre de surprises (il arrive souvent qu'un résultat non attendu soit obtenu), mais en plus, elle constitue le plus souvent une activité manuelle et technique. Comment mieux l'exploiter pédagogiquement ? Comment y associer des compétences ?

Nous ne reviendrons pas ici sur la mise en place de la démarche d'investigation, très polymorphe, déjà largement détaillée dans cette revue [1], mais sur un autre questionnement complémentaire : celle du positionnement de l'activité expérimentale dans l'enseignement.

Plusieurs possibilités sont à la disposition de l'enseignant ; la première consiste à utiliser la pratique expérimentale en amont du cours. Cette approche (pas encore assez courante ?) dénote par son aspect « recherche scientifique ». Elle repose sur l'idée de faire établir par les élèves et/ou étudiants des mesures, des observations, des conclusions qui seront réinvesties par la suite dans le cours. Exploiter des « vrais » résultats pour construire le cours présente plusieurs avantages : mettre les élèves/étudiants en situation active voire créative, mieux comprendre le lien entre des phénomènes observés et le cours, valoriser leurs productions (on utilise « leurs valeurs »), mieux s'approprier les connaissances, rendre certains concepts plus concrets...

Mais n'idéalisons pas trop. Cette approche présente aussi plusieurs inconvénients : la dimension chronophage de l'activité, son coût et, dans certains cas, l'expertise qu'elle demande à l'enseignant pour gérer les situations disons... surprenantes(1).

Notons que cette façon de pratiquer est aussi connotée « historique », dans le sens où elle mime souvent la construction chronologique de la chimie qui est, soulignons-le, très empirique.

La seconde possibilité pour l'enseignant consiste à planifier une activité expérimentale pendant la construction d'un cours. Cette approche n'est aujourd'hui plus au goût du jour. C'est pourtant par la présentation de manipulations impressionnantes en amphithéâtre que la chimie s'est fait connaitre du grand public au XVIII^{e} siècle. En effet, le public venait assister à ces représentations plus pour leur caractère spectaculaire

Tableau I - **Exemples de déclinaison d'une même activité.**

Thème	Intérêt de faire le TP avant le cours et inconvénients	Intérêt de faire le TP pendant le cours par le professeur	Intérêt de faire le TP après le cours
Réaction de Grignard	En mode criblage (chaque binôme d'étudiants teste l'action de l'organomagnésien sur une espèce différente), les réinvestissements en cours sont aisés. *Inconvénients : les étudiants doivent déjà être de bons manipulateurs et la partie analyse de ce TP devient vite lourde à gérer.*	Délicat car manipulations trop nombreuses et longues.	En mode « réinvestissement du cours », elle permet de travailler les gestes techniques et vérifier des points de cours.
Étude d'une estérification	En mode criblage (voir ci-dessus, ici chaque binôme testant un paramètre d'influence différent), les réinvestissements en cours sont intéressants. *Les inconvénients sont les mêmes que ci-dessus.*	Purement illustratif, sans intérêt autre que de montrer un montage.	Intéressant sous l'angle du déplacement d'équilibre. Pour des élèves/étudiants peu habitués à manipuler, elle permet de travailler les gestes techniques.
Déshydratation d'un alcène	En mode simple mise en application d'un protocole, les résultats peuvent être variés bien que les manipulations soient théoriquement réalisées dans des conditions identiques. L'interprétation des différents produits obtenus permet de servir de support à un cours sur les mécanismes réactionnels.	La manipulation s'avère longue et purement illustrative.	Permet de travailler les gestes techniques et de réinvestir les connaissances acquises en chimie analytique.
Dosage acide-base	En mode démarche d'investigation, plusieurs scénarios sont envisageables. Pour des étudiants sachant déjà manipuler, une étude statistique de la dispersion des résultats peut s'avérer intéressante.	Possibilité de distribuer les données acquises *via* un réseau et demander le traitement aux élèves/étudiants.	Permet de vérifier le modèle proposé mais aussi les aspects incertitudes (fidélité/justesse) et également de travailler les gestes techniques. Possibilité d'envisager des cas complexes comme les polyacides ou polybases et d'étudier les relations aux équivalences.
Réactions d'oxydoréduction	Découverte des réactions d'oxydoréduction, de la notion de couple, de classement.	Dosage potentiométrique, utilisation d'un tableur grapheur, détermination du volume à l'équivalence et de la concentration de la solution.	Réinvestissement dans l'étude de systèmes électrochimiques plus complexes.

Tableau II - **Exemples de déclinaison par grands thèmes.**

Thème	Intérêt de faire le TP avant le cours et inconvénients	Intérêt de faire le TP pendant le cours et inconvénients	Intérêt de faire le TP après le cours et inconvénients
Spectroscopies (spectrophotométrie UV-visible, infrarouge ou autre)	Possible en démarche d'investigation si l'établissement dispose de suffisamment de matériel.	Le manque de matériel s'y prête bien.	Possible en simple réinvestissement ou appliqué à des situations plus complexes (cas de mélanges réactifs/produits par exemple).
Dosages/titrages/piles/ thermochimie/CCM	Possible en démarche d'investigation.	Simple démonstration.	Travail du geste technique ou appliqué à des mélanges complexes et vérification de lois et de modèles.
Réactions de chimie organique et autres synthèses	En mode criblage (chaque binôme d'étudiants teste des conditions différentes), les réinvestissements en cours sont aisés. *Inconvénients : les étudiants doivent déjà être de bons manipulateurs et la partie analyse devient vite lourde à gérer.*	Délicat car souvent long.	En mode « réinvestissement du cours », elle permet de travailler les gestes techniques, envisager des optimisations et réinvestir les techniques d'analyse.

LA SCIENCE POPULAIRE

JOURNAL HEBDOMADAIRE ILLUSTRÉ

« Un jour, au milieu de son cours, Rouelle prévient : - Vous voyez bien messieurs, ce chaudron sur ce brasier, eh bien, si je cessais de remuer un seul instant le mélange qu'il contient, il s'ensuivrait une explosion qui nous ferait tous sauter en l'air !... Un moment de distraction et sa prédiction s'accomplit : une explosion épouvantable se fit entendre, toutes les vitres du laboratoire volèrent en éclats, la cheminée s'effondra, et la perruque de l'incorrigible professeur fut enlevée jusqu'au plafond », La Science Populaire, 1880. Guillaume-François Rouelle, dit « l'Aîné », 1703-1770, donna des démonstrations de chimie au Jardin des plantes à Paris, suivies notamment par Macquer ou Lavoisier, mais aussi Rousseau, Diderot, Condorcet ou Malesherbes, des gens du monde et des badauds.

que pour un intérêt réel pour la chimie, science encore naissante.

Aujourd'hui, la présentation d'expériences en classe nécessite une importante préparation en amont. Mais cela permet d'illustrer de manière concrète, voire spectaculaire parfois, certaines notions ayant trait à un concept scientifique ou technique, ainsi que de favoriser la mise en confiance des étudiants face à des expériences pas toujours simples à mettre en œuvre.

Enfin, la troisième possibilité est de positionner l'activité expérimentale après l'introduction de concepts/principes. Vécue (subie ?) par des générations d'élèves, faire le « TP » après le cours constitue une démarche classique et rodée. De façon purement déductiviste, les concepts, les lois, les connaissances sont transmis dans un premier temps et l'expérience, c'est-à-dire la mise en œuvre expérimentale, se fait dans une deuxième étape. C'est souvent une simple application, une extension du cours, une succession de gestes techniques, un réinvestissement malheureusement souvent trop applicatif. Son principal avantage réside dans son caractère « contrôlé » qui permet d'éviter les surprises et de guider les étudiants dans un environnement sûr, tout en approfondissant des connaissances ou des gestes techniques et en développant davantage un type particulier de raisonnement scientifique.

L'activité expérimentale peut/doit adopter des formes différentes selon son positionnement chronologique dans la construction du cours. Les pré-requis nécessaires à la mise en œuvre efficace de l'activité vont donc varier, tout comme les objectifs de formation qui ne seront pas les mêmes. Le choix de l'approche utilisée doit donc être mûrement réfléchi selon les compétences ciblées par l'enseignant.

Guider son choix

L'objectif principal visé lors de la réalisation d'une expérience en amont du cours est d'exploiter les résultats des élèves/étudiants afin de construire celui-ci. Ces résultats doivent donc être anticipés par l'enseignant mais inconnus des élèves/étudiants. L'enseignant joue alors un rôle crucial car il doit guider son auditoire vers le résultat souhaité.

Deux exemples sont proposés ici afin d'exploiter au mieux les données « réelles » des étudiants :

- ces derniers réalisent tous une même manipulation dont les résultats seront ensuite comparés, voire exploités, afin d'étudier les aspects justesse et fidélité[(2)] ;
- une expérience est réalisée en mode criblage [2], voire en mode plan d'expériences [3], afin d'obtenir un grand nombre de données variées (éventuellement en variant les conditions opératoires[(3)]).

Cette approche a le mérite d'induire un investissement personnel de chacun des étudiants en les impliquant individuellement et en leur donnant des responsabilités. L'introduction des concepts est ainsi facilitée.

La réalisation d'activités expérimentales pendant le cours est davantage d'ordre explicatif/démonstratif. L'expérience proposée est alors réalisée par l'enseignant, le résultat peut être anticipé par les étudiants à la suite d'un point de cours, ou non anticipé dans le cas d'une manipulation d'introduction d'un nouveau thème. L'objectif visé est ainsi de permettre la mise en évidence d'un principe ou d'une loi, la clarification d'un concept dans le cas où l'expérience ne présente pas d'intérêt particulier pour les étudiants[(4)], ou encore l'apprentissage d'une procédure ou technique expérimentale non maitrisée. Ces derniers peuvent ainsi exploiter des données obtenues en direct. Cette approche présente deux avantages majeurs : les élèves sont au spectacle, ce qui les rend plus réceptifs à la démonstration et favorise ainsi la mémorisation.

Ce type d'approche peut aussi être choisi dans le cas d'une expérience ayant de fortes contraintes matérielles (pas de matériel en suffisamment grande quantité) ou techniques (trop complexe/dangereuse[(5)]) et ne pouvant être réalisée avec un groupe, ou encore lorsque la formation ne laisse pas suffisamment de temps pour effectuer une séance d'activité expérimentale avec les étudiants.

Quant au positionnement de l'activité expérimentale après le cours, il est utilisé à des fins d'application, voire d'approfondissement, ou encore afin de travailler davantage les compétences liées au raisonnement scientifique. Ces activités expérimentales sont soit sous la forme d'une manipulation unique, soit sous la forme d'un projet selon la finalité souhaitée. La manipulation unique permettra de tester la validité ou mettre en œuvre un modèle, par exemple en effectuant l'étude cinétique d'une réaction chimique afin d'en vérifier

Tableau III - Exemples de thèmes utilisables en projet.

Thème	Possibilités d'activités
Synthèse	Nécessite une recherche bibliographique, une compréhension du sujet et de ses contraintes imposées (introduction de la notion de cahier des charges) et de la nécessité de valider la procédure mise en place par une analyse dont les résultats sont validés.
Analyse qualitative ou quantitative (dosage, titrage, détermination de constantes…)	Que l'activité se fasse en solution aqueuse ou à l'aide d'appareils plus complexes, les projets reposent sur l'exploitation des connaissances acquises dans un contexte plus complexe.
Formulation	Prise en compte des problèmes de physico-chimie difficilement modélisables.

Tableau IV - Compétences mises en œuvre selon le positionnement de l'activité expérimentale.

Compétences	Connaissance	Compréhension	Application	Analyse	Synthèse	Évaluation
Activité expérimentale avant le cours	Réexploitée	X	X	X	Lors de la construction du cours	
Activité expérimentale pendant le cours	X	X				
Activité expérimentale après le cours	Réexploitée	X	X	X	X	X

l'ordre. Pour cela, le protocole peut ne pas être fourni et les étudiants se baseront sur leurs connaissances pour proposer la démarche à suivre afin de répondre à l'objectif.
Dans le second cas, il s'agit d'une approche de pédagogie par projet dont l'objectif est de répondre à une problématique complexe faisant appel à de nombreuses connaissances et compétences. En groupe, les étudiants devront définir une stratégie par eux-mêmes, faire leur propre bibliographie et répondre à l'objectif du projet (*tableau III*).

Pré-requis, risques et inconvénients à la mise en œuvre

La réalisation d'activités expérimentales en amont du cours nécessite que les élèves/étudiants ne butent pas sur l'aspect expérimental et exploitent ainsi leurs connaissances des techniques expérimentales dans un contexte donné dans le respect des consignes de sécurité.
De plus, la manipulation envisagée doit être maitrisée par l'enseignant et ses biais connus. Il peut en effet être délicat de gérer une séance au cours de laquelle la liberté laissée à la créativité des élèves/étudiants peut se révéler être un inconvénient pour le professeur. L'étude d'un criblage à partir d'une réaction de Grignard peut ainsi s'avérer risquée si tous les paramètres ne sont pas contrôlés.
La connaissance du niveau des élèves/étudiants pourra aussi être exploitée lors d'expériences de type criblage en adaptant la difficulté de l'expérience à leurs compétences.
Si l'expérience est réalisée pendant le cours, celle-ci doit être relativement courte (afin d'éviter un sentiment de passivité et d'ennui des étudiants). Une manipulation visuelle et bien maitrisée par l'enseignant d'un point de vue technique et temporel (il ne faudrait pas générer l'hilarité générale par une expérience qui n'aboutit pas) sera un avantage non négligeable. Il est en effet assez désagréable qu'un problème délicat à gérer survienne au cours d'une de ces démonstrations. Il est aussi nécessaire d'avoir une salle qui se prête à ce type d'expérience par la présence d'équipement de protection si besoin. Dans le cas de manipulation de produits chimiques toxiques, on peut avoir recours à l'utilisation d'une hotte ainsi qu'à des EPI (équipements de protection individuelle), notamment pour les élèves du premier rang, sans négliger le tri des déchets qui nécessite de prévoir éventuellement des bidons de récupération.
Attention cependant à ne pas négliger la démarche scientifique et la qualité analytique. La validité de l'expérience et la fiabilité des résultats peut/doit s'inscrire dans une démarche qualité.
Enfin, si l'expérience est réalisée après le cours, les concepts théoriques/lois/principes/modèles/techniques expérimentales ne doivent pas constituer d'obstacles pour les étudiants. Enfin, si le choix du protocole est libre, l'enseignant doit alors être en mesure d'encadrer toute manipulation proposée afin d'aider les étudiants en cas de difficultés et limiter les dérives de la créativité.

Quelles compétences cognitives sont ainsi travaillées ?

Selon l'approche choisie par l'enseignant, les compétences sollicitées ne sont pas les mêmes (voir *tableau IV*). En effet, selon la taxonomie de Bloom [4], le domaine cognitif peut être divisé en six niveaux de compétences, donnés ici du plus bas au plus haut : *connaissance*, *compréhension*, *application* (exploiter un/des concepts/principes/lois/modèles/outils/techniques dans des situations concrètes), *analyse* (décomposer en sous-parties et isoler les éléments importants), *synthèse* (relier des éléments de manière à en faire un tout cohérent) et *évaluation* (porter un regard critique).
Une expérience effectuée avant le cours permet de travailler des *connaissances* techniques déjà apprises et *appliquées* durant la manipulation, et permet aussi d'augmenter la *compréhension* du concept/principe... mis en évidence. On peut envisager que la compétence d'*analyse* soit utilisée[6]

ainsi que celle de *synthèse*, qui sera aussi mise en œuvre lors de l'exploitation des résultats des étudiants pour la construction du cours.
Une activité expérimentale durant le cours sollicite davantage la compétence de *connaissance* par l'apprentissage (par exemple, dans le cas de l'apprentissage d'une technique expérimentale), ou celle de *compréhension* d'un concept/principe/loi/modèle.
Dans ces deux premiers cas, les compétences auxquelles les étudiants font appel restent des compétences de faible niveau cognitif, mais la différence essentielle entre ces deux approches réside dans le fait que l'étudiant est dans un cas acteur de l'activité et dans l'autre spectateur.
Par contre, lors de séances d'activités expérimentales réalisées après le cours, les compétences utilisées sont plus nombreuses et certaines sont de niveau cognitif plus élevé (voir *tableau IV*). On peut ainsi envisager la sollicitation des compétences de *compréhension* et d'*analyse* afin de décomposer l'énoncé en plusieurs objectifs. Par la suite, les étudiants feront appel à leurs *connaissances* (déjà acquises) et tenteront de mettre en *application* des concepts/principes/lois/modèles/techniques afin d'atteindre les objectifs. Enfin, ils exploiteront leurs résultats (*synthèse*) afin de proposer une conclusion sur laquelle ils pourront porter un regard critique (*évaluation*).
La combinaison de ces trois approches complémentaires permet de sensibiliser les étudiants aux démarches scientifiques.

Ouverture

Pour résumer ce qui précède, dans un monde parfait, une séance expérimentale devrait :
- tenir compte du temps disponible,
- tenir compte de la finalité de la formation,
- alterner les approches déductives et inductives,
- bien fixer des objectifs de la séance (ne pas en avoir trop),
- limiter les concepts ou les techniques introduits par l'expérience,
- distinguer les manipulations à caractère technique ou technologique de celles à caractère scientifique,
- introduire les différents aspects de la démarche scientifique,
- travailler les compétences de bas et haut niveaux.

Terminons cet article sur une ouverture : les séances d'activités expérimentales de chimie peuvent aussi prendre tout leur sens dans le cadre de collaborations avec d'autres disciplines. Cela peut être les sciences de la vie et de la Terre (SVT), les sciences de l'ingénieur, les mathématiques, l'histoire [5], les langues ou les arts plastiques, voire l'éducation physique et sportive (EPS) ! Soyons créatifs !

Notes et références

(1) En effet, lors de mélanges de plusieurs oxydants et réducteurs, les résultats ne sont pas souvent prévisibles. De même, lors de la mise au point de protocoles, des réactions parasites, pas toujours décelables, peuvent être observées.
(2) On peut ainsi envisager que les étudiants effectuent un même titrage acido-basique pour lequel les concentrations déterminées par les différents groupes sont comparées afin de faire une étude d'incertitudes.
(3) Une étude des paramètres influençant la cinétique d'une réaction d'estérification entre l'acide benzoïque et l'éthanol peut ainsi être menée, permettant de mettre en évidence les conditions opératoires (température, solvant), l'influence de la nature et de la quantité de catalyseur et de la proportion de chacun des réactifs.
(4) Par exemple, la catalyse hétérogène peut être mise en évidence très rapidement par l'observation de bulles de dioxygène se formant lors de la dismutation du peroxyde d'hydrogène en présence d'un catalyseur à base de platine (par comparaison avec un témoin sans catalyseur).
(5) Plusieurs expériences présentant des risques peuvent être citées, comme par exemple la synthèse de l'eau à partir de dihydrogène, la réaction du sodium solide sur l'eau (en présence d'un indicateur coloré), la bromation du jus de tomate par formation *in situ* de Br_2.
(6) On pourrait demander aux étudiants une interprétation des résultats obtenus, par exemple lors d'une séance où sont effectués des tests de solubilité/miscibilité de différents mélanges et dont l'objectif est de corréler les observations aux structures moléculaires.

[1] Haurat S., Une activité expérimentale d'investigation en trois séances pour découvrir les titrages acido-basiques, *L'Act. Chim.*, **2015**, *392*, p. 29 ; Heinrich L., L'analyse d'un complexe mononucléaire du cuivre(II) : un exemple de TP d'investigation, *L'Act. Chim.*, **2011**, *358*, p. 32 ; Erb W., Payet E., Synthèse totale de l'aplysamine 6 et de ses dérivés : une approche de la démarche d'investigation, *L'Act. Chim.*, **2010**, *345*, p. 33 ; Bataille X., Beauvineau E., Calafell J., Cheymol N., Szymczak A., Vigneron M., Évaluer les activités expérimentales…, *L'Act. Chim.*, **2010**, *344*, p. 15 ; Bataille X., Beauvineau E., Carrié H., Cheymol N., Vigneron M., Sensibiliser les étudiants à la démarche scientifique ; le cas de la cinétique chimique, *L'Act. Chim.*, **2010**, *340*, p. 33 ; Bataille X., Beauvineau E., Cheymol N., Mas V., Vigneron M., Investigation et analyse chimique : un TP-défi d'analyse qualitative et quantitative… sans aucune solution préparée !, *L'Act. Chim.*, **2010**, *337*, p. 45 ; Bataille X., Beauvineau E., Cheymol N., Mas V., Vigneron M., La démarche d'investigation pour motiver les étudiants : exemple d'un TP sur la spectroscopie infrarouge, *L'Act. Chim.*, **2009**, *334*, p. 41 ; Bataille X., Beauvineau E., Cheymol N., Mas V., Vigneron M., Un TP de chimie analytique en séquence d'investigation, *L'Act. Chim.*, **2009**, *333*, p. 42.
[2] Bataille X., Beauvineau E., Synthèse parallèle basée sur la réaction multicomposants de Biginelli : une approche de la chimie verte, *L'Act. Chim.*, **2009**, *330*, p. 42.
[3] Rivière M., Plan d'expériences, mise au point d'une méthode en chromatographie liquide haute performance (CLHP, HPLC) en vue d'un dosage avec étalon interne, **2007**, http://eduscol.education.fr/rnchimie/chi_org/mr/plan_experiences_2007.pdf (consulté le 16/09/2018).
[4] Bloom B.S., *Taxonomy of Educational Objectives: Part I, Cognitive Domain*, David McKay Compagny Inc., **1956**.
[5] Enseigner la chimie au lycée : l'approche artistique et interdisciplinaire de Freddy Minc, *L'Act. Chim.*, **2018**, *426*, p. 49 ; Bataille X., Decaster F., Un TP… historique, *L'Act. Chim.*, **2013**, *377*, p. 28.

Pour aller plus loin

- Reid N., Shah I., The role of laboratory work in university chemistry, *Chem. Ed. Res. Pract.*, **2007**, *8*, p. 172.
- Domin D.S., A review of laboratory instruction styles, *J. Chem. Ed.*, **1999**, *76*, p. 543.
- Elliott M.J., Stewart K.K., Lagowski J.J., The role of the laboratory in chemistry instruction, *J. Chem. Ed.*, **2008**, *85*, p. 145.

Nathalie PIERQUET et **Xavier BATAILLE**,
professeurs agrégés en BTS Métiers de la chimie à l'École Nationale de Chimie, Physique et Biologie (ENCPB), Paris.

* Courriels : nathalie.pierquet@free.fr ; xavierbataille@free.fr

Pourquoi faisons-nous des expériences en cours d'université ?

Un témoignage

Résumé Depuis quelques années, nous faisons systématiquement des expériences en cours d'amphi. À l'heure où l'intérêt même des cours magistraux est discuté, nous nous interrogeons sur nos pratiques. Comment en sommes-nous arrivés là ? Est-ce vraiment utile ? Qu'en pensent nos étudiants ?

Abstract **Why shall we perform demonstrations in lecture halls? A testimony**
We perform demonstrations during our thermochemistry lectures at the university. As the interest of traditional lectures is currently debated, it is relevant to discuss this practice. Why did we decide to perform demonstrations? Is it really useful? What is the opinion of our students on this practice?

Comment accrocher les étudiants avec un peu d'eau froide...

Si vous traversez le parvis du campus Jussieu un lundi ou un jeudi vers 10 h 30, vous croiserez peut-être l'un d'entre nous ployant sous le poids de cabas remplis d'un attirail divers : caméra, pied télescopique, plaque chauffante, pinces, produits chimiques, canettes en aluminium, glaçons, blouse, papier absorbant, pissettes d'eau, bouilloire... Il se rend vraisemblablement à son cours de thermochimie ! Depuis quelques années, nous faisons régulièrement des expériences pendant nos cours d'amphi en licence à Sorbonne Université (Paris). Comment en sommes-nous arrivés là alors que cette pratique avait bizarrement disparu des cours de chimie, en tout cas dans notre université ? Est-ce vraiment utile quand tant de ressources sont disponibles sur Internet ? Qu'en pensent nos étudiants ? À l'heure où l'intérêt même des cours magistraux est discuté, il est temps de s'interroger sur nos pratiques.

Pendant quelques années, nous avons enseigné la thermodynamique appliquée à la chimie en cours magistral traditionnel, en déroulant bien proprement à la craie son formalisme. Il était parfois difficile de maintenir l'attention des étudiants pendant deux heures, malgré de nombreuses discussions avec eux sur des problèmes de thermodynamique de la vie courante. À l'occasion d'une refonte complète de notre enseignement de thermochimie de deuxième année de licence, nous avons décidé de réaliser une expérience à chaque cours, spectaculaire si possible. Il ne s'agissait pas d'une grande innovation pédagogique puisque c'est ainsi que la chimie fut enseignée en France et ailleurs dès le XVIII^{e} siècle [1-3]. Néanmoins, dans notre université, cette pratique avait été abandonnée au profit des séances de travaux pratiques réalisés par les étudiants, ou était restreinte à la vulgarisation scientifique, lors de la Fête de la Science par exemple. Nos collègues physiciens, eux, ont toujours conservé une plateforme pédagogique d'expériences (précédemment appelée collection de physique) [4] et l'habitude d'illustrer leurs cours d'amphi par des expériences, réalisées grâce à l'appui d'un personnel technique. On peut noter que dans le monde anglo-saxon, le recours aux expériences de cours en chimie semble plus établi et plus systématique qu'en France. Cela transparait d'abord dans le terme utilisé en anglais pour désigner cette activité spécifique, « *demonstration* », qui évoque immédiatement le côté spectaculaire de l'expérience. Cela se traduit aussi par une littérature abondante (par exemple [5]) qui fait bien la distinction entre « *demonstrations* » et expériences de travaux pratiques à réaliser par les étudiants au sein d'un laboratoire.

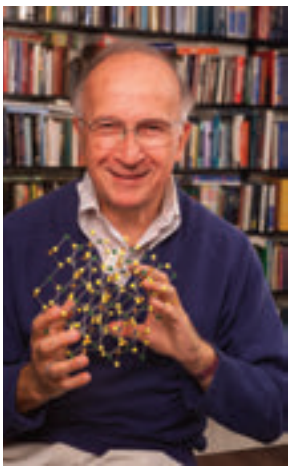
Nos objectifs avec ces expériences de cours sont multiples. D'abord, nous captons l'attention de nos étudiants plus efficacement qu'avec une vidéo, car rien n'est plus frappant que le réel. Nous choisissons de préférence des expériences spectaculaires, ou nous les scénarisons pour les rendre telles. Quoi de plus amusant par exemple que de voir son enseignant, si sûr de lui quand il écrit des dérivées partielles, sursauter quand il fait imploser une canette en aluminium remplie de vapeur d'eau brûlante ? De plus, la réalisation d'expériences rend le cours magistral en lui-même moins impressionnant. Le professeur ne représente plus une autorité inaccessible qui proclame une vérité indiscutable mais est un humain faillible (car parfois, l'expérience rate...), avec qui on peut discuter. Si on prend soin de répéter avec une voix forte ce que chuchotent les étudiants qui osent intervenir au début, des discussions interactives émergent rapidement. Elles sont aussi l'occasion de montrer l'intérêt de formuler de manière précise et rigoureuse les observations et les interprétations. Parfois, nous suscitons la curiosité des étudiants en présentant l'expérience comme un tour de magie. Par exemple, nous démarrons le premier cours en réalisant dans un bécher la dissolution de nitrate

d'ammonium solide dans de l'eau bien froide, réaction si endothermique que le bécher colle à une plaquette en bois sur laquelle on a préalablement placé une goutte d'eau. Ce type d'expérience réalisée en début de cours est l'accroche qui permet d'énoncer les questions scientifiques auxquelles on répondra au fil de la séance ou du semestre :
- Certaines réactions consomment de l'énergie, d'autres en produisent : peut-on mesurer/calculer ces échanges ?
- Pourquoi ces différences ?
- Est-ce intuitif qu'une réaction qui consomme de l'énergie soit spontanée ? Quel critère utiliser pour prévoir si une réaction a lieu spontanément ?
- Pourquoi l'eau « salée » est-elle encore liquide à - 8 °C ?
- À quelle température va-t-elle se solidifier ?

Un autre aspect utile de la discussion qui suit la réalisation d'une expérience concerne ses limites ou les limites de son interprétation. En effet, en cherchant à être démonstratif, on est parfois amené à tromper son public en s'appuyant sur des hypothèses simplificatrices. Pour présenter le phénomène d'osmose, nous plongeons dans un bécher rempli d'eau une membrane remplie de sirop de menthe, cette membrane étant surmonté d'un tube. Ceci permet certes d'observer la montée du sirop dans le tube, mais dans le même temps du sucre, incolore, traverse en fait la membrane. Quand les étudiants sont particulièrement réceptifs, ceci peut être discuté avec eux et permet d'exercer leur esprit critique en discutant les hypothèses initiales. Enfin, un intérêt évident de l'expérience de cours est qu'elle permet de faire une pause dans le déroulement du cours, mais cette fonction est aussi efficacement remplie par une vidéo.
Nous avons surtout pratiqué les expériences de cours en thermochimie, car cette discipline s'y prête tout particulièrement. De nombreux phénomènes quotidiens, accessibles ou spectaculaires, sont en effet aisément expliqués par la thermodynamique, ce qui motive l'apprentissage de concepts dont certains restent difficiles et empreints d'un formalisme ardu pour les étudiants. Dans nos cours de chimie des solutions en première année de licence, nous avons eu plus de difficulté à trouver quelles expériences présenter. L'expérience du dentifrice d'éléphant (« elephant toothpaste »), très facile à trouver en vidéo en ligne, remporte un vif succès et permet d'évoquer la catalyse redox. Dans ce cas précis, nombreux sont les étudiants qui connaissent déjà l'expérience pour avoir visionné les vidéos, mais ils sont d'autant plus satisfaits de la voir en vrai et de pouvoir enfin l'interpréter.

Parmi les raisons pour lesquelles peu de collègues réalisent des expériences en cours, il y a peut-être le fait que ce type d'action demande un investissement important, et donc une grande motivation. Cela prend du temps de trouver une expérience adéquate, de réunir le matériel nécessaire (sans support technique dédié), de faire des essais, le tout en tenant compte du fait que l'amphithéâtre est souvent totalement inadapté (pas de paillasse, pas de point d'eau, et évidemment pas de sorbonne). On doit anticiper le fait que l'expérience doit être visible de loin, donc éventuellement prévoir un système de prise de vue. Il faut transporter tout le matériel. Et pour terminer, une partie non négligeable du temps d'enseignement est consacrée à la réalisation et à la discussion de l'expérience. Nous n'avons pas évoqué le coût de l'opération. Dans notre cas, il est supporté par les services de travaux pratiques et par nos laboratoires de recherche dans lesquels nous sommes souvent amenés à emprunter des produits chimiques. Enfin, si l'aspect spectaculaire peut augmenter l'attrait de l'expérience, il ne faut pas négliger la sécurité. Ainsi, l'approche défendue par J. Walker, professeur de physique à Cleveland State University, qui se propose par exemple de tremper sa main dans du plomb fondu, ne semble pas recommandée : « *The way to capture a student's attention is with a demonstration where there is a possibility the teacher may die* »(1) [5]. De fait, en 2017, il y a eu plusieurs accidents lors de présentations expérimentales par des professeurs dans des établissements d'enseignement secondaire : Limoges (mai), Saint-Lô (juin), Muri en Suisse (mars). De façon analogue, entre 2011 et 2015, l'American Chemical Society a recensé plus de 72 blessés aux États-Unis suite à des expériences menées par les professeurs [6]. Suite à ce constat, un document a été publié pour que ces présentations se fassent dans de meilleures conditions de sécurité [7].

Quand nous demandons à nos étudiants s'ils apprécient les expériences réalisées en cours, une très grande majorité répond par l'affirmative (97 % pour 79 réponses). Les raisons les plus évoquées pour motiver cette réponse (parmi plusieurs propositions) sont que :
- cela aide à comprendre une notion (85 %) ;
- cela soulève la curiosité (73 %) ;
- cela fait une petite pause dans le cours (66 %).
Quant à nous, au-delà de l'intérêt pédagogique déjà mentionné, nous prenons clairement plaisir à la présentation d'expériences en cours. Nous partons vers l'amphithéâtre avec un léger trac et en revenons joyeux. S'il est aisé de trouver des vidéos ou autres ressources qui montrent l'aspect spectaculaire, mystérieux, voire magique de la chimie, rares sont les occasions d'exploiter cet émerveillement et de le dépasser en montrant que cet effet est compris et peut être maitrisé. Utiliser une expérience de cours est donc aussi une possibilité de faire plaisir (et de se faire plaisir) en utilisant un phénomène « *exocharmique* » (qui dégage du charme [8-9]).


Roald Hoffmann (photo : Gary Hodges, www.roaldhoffmann.com).

Pour conclure nous laissons la parole à Roald Hoffman, prix Nobel de chimie 1981, dans la préface de l'ouvrage de Roesky et Möckel [10](2) :
« […] *in the hands and words of a good teacher, so many more and valuable things may flow from that demonstrations:*
… a repeated metaphor for the art of chemistry, which after all was and is the art, craft, science and business of substances and their transformations,
… the punctuation point, the summary of the essence of a principle,
… the intellectual alarm clock, provoking chemical enlightenment,
… the essential question, whose asking makes a teacher delirious if it arises in the minds of just a few: "What is happening?"
… a return to the real world; science works with flights of imagination interspersed with contact with mundane but ever-puzzling reality. The process of teaching naturally stresses symbols - words, concepts, and theories. The demonstration touches the earth. It may be staged, but it is tangible. »

Notes et références

(1) « *Pour capter l'attention d'un étudiant avec une expérience, il faut que la possibilité que l'enseignant meure existe.* »

(2) « [. . .] *dans les mains et les mots d'un bon enseignant, tellement plus et mieux peuvent découler de ces expériences :*

... une métaphore répétée de l'art de la chimie, qui après tout était et est l'art, l'artisanat, la science et l'exploitation des substances et de leurs transformations,

... le point de ponctuation, la quintessence d'un principe,

... le signal d'alarme intellectuel, provoquant l'illumination chimique,

... la question essentielle, qui fait jubiler un enseignant même si elle ne se pose que dans l'esprit de quelques-uns : « Que se passe-t-il ? »

... un retour au monde réel ; la science fonctionne par des envolées d'imagination entrecoupées de contacts avec la réalité ordinaire mais toujours déconcertante. Le processus d'enseignement met naturellement l'accent sur les symboles - les mots, les concepts et les théories. L'expérience est terre-à-terre. Elle peut être mise en scène, mais reste tangible. »

[1] Lehman C., Les multiples facettes des cours de chimie en France au milieu du XVIII^{e} siècle, *Histoire de l'Éducation*, **2011**, *130*, p. 31.

[2] Faraday M., Crookes W., *A Course of Six Lectures on the Chemical History of a Candle*, Harper & Brothers, **1861**.

[3] Thomas J.M., Davy et Faraday : deux génies contrastés, *L'Act. Chim.*, **1997**, *201*, p. 23 et *202*, p. 29.

[4] http://physique.sorbonne-universite.fr/fr/appui_enseignement2/plateformepedagogiquedexperiences.html (consulté le 13/09/2018).

[5] Shakhashiri B.Z., *Chemical Demonstrations: A Handbook for Teachers of Chemistry*, vol. 5, University of Wisconsin Press, **2011**.

[6] http://2015.cenmag.org/classroom-fires-during-science-demonstrations-html (consulté le 13/09/2018).

[7] Kemsley J., Teaching safely, *Chem. Eng. News*, **2015**, *93*, p. 37.

[8] Ramette R.W., Exocharmic reactions, *J. Chem. Educ.*, **1980**, *57*, p. 68

[9] Depovere P., *La chimie exocharmique : quiz, tours de magie et autres anecdotes ou démonstrations chimiques extraordinaires*, De Boeck-Wesmael **1993**. Le contenu de cet ouvrage a ensuite été réédité dans le livre *Oh, La Chimie ! Quiz, tours de magie et autres anecdotes ou démonstrations chimiques extraordinaires !* (Dunod, **2004**) dans lequel le lecteur ne retrouvera malheureusement pas les 281 références que l'auteur avait compilées dans sa bibliographie.

[10] Roesky H.W., Möckel K., *Chemical Curiosities*, VCH, **1996**.

Marie JARDAT*,
professeur des universités, Laboratoire PHENIX, Sorbonne Université.
Guillaume MÉRIGUET,
maitre de conférences, Laboratoire PHENIX, Sorbonne Université.
Alexa COURTY,
professeur des universités, laboratoire MONARIS, Sorbonne Université.

*marie.jardat@sorbonne-universite.fr

Dernière parution de la collection *CHIMIE ET...*

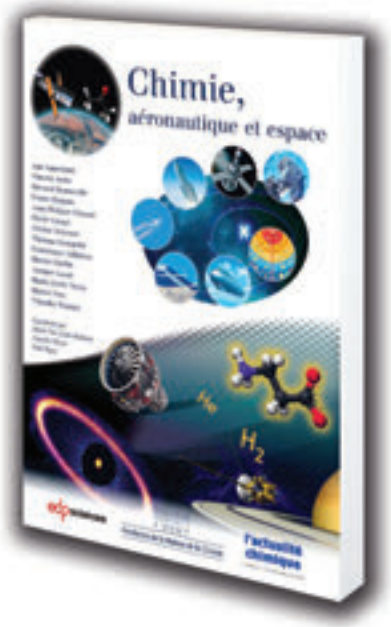
Paru en Septembre 2018

Chimie, aéronautique et espace

Coordination éditoriale par M.-T. Dinh-Audouin, D. Olivier et P. Rigny

Malgré les difficultés concrètes dues au manque de combustible fossile qui s'esquisse, le transport aérien reste une priorité. La mondialisation galopante impose des contacts humains réels entre pays différents, aux extrémités du monde. L'utilisation des satellites pour les télécommunications est devenue indispensable, par exemple pour le développement d'Internet ou pour les GPS. Les demandes de surveillances tous azimuts par les drones ou par les petits satellites se multiplient. Tout indique que l'utilisation de l'espace, l'un des grands thèmes de la technologie actuelle, le restera pour les années qui viennent.

On trouvera dans ce livre l'exposé des multiples objectifs des recherches qui nous préparent le futur en matière de transport aérien et d'exploration de l'espace. Pour réussir les projets souvent aussi ambitieux que hardis, la recherche est sollicitée de façon majeure. Cette recherche, c'est dans une large mesure celle de nouveaux matériaux, métaux rares, composites ou matières plastiques de haute performance. Autant dire que cet ouvrage regorge d'exemples d'applications de cette vaste et féconde discipline qu'est la chimie, exposés par des professionnels spécialistes des laboratoires de recherche et des industries.



ISBN : 978-2-7598-2283-6
272 pages couleur
Prix : 25 € TTC

Commandez en ligne sur laboutique.edpsciences.fr

edp sciences

Nourrir la motivation, la prise d'initiative et la créativité des étudiant.e.s

Résumé Des innovations pédagogiques ont été mises en place dans le cadre d'activités expérimentales en chimie qui ont lieu au sein d'une formation de L3-M1 sélective opérée par deux établissements : l'ENS Paris-Saclay et l'Université Paris-Sud. L'enjeu est de changer le regard des étudiants et des équipes pédagogiques vis-à-vis des travaux pratiques, qui ne doivent plus être des « recettes » de cuisine à suivre et réussir, mais des projets à saisir, analyser et mettre en œuvre. La formation est une initiation à la recherche. Une évolution des modes d'évaluation et du déroulement des séances est détaillée afin de proposer une nouvelle approche de ces séances en accord avec l'évolution des outils de communication et des capacités d'apprentissage des étudiants actuels. Les comptes rendus écrits sont notamment remplacés par l'élaboration d'un poster, d'une vidéo ou d'un article scientifique, d'un site Internet ou d'une présentation orale. Ils sont corrigés de manière interactive et itérative avec les étudiants. La démarche d'investigation, la prise d'initiative et la créativité sont également très largement favorisées et encouragées.

Mots-clés **Travaux pratiques, outils numériques, professionnalisation, démarche d'investigation, créativité, activités expérimentales.**

Abstract **Promote students' motivation, initiative and creativity**

Pedagogical innovations have been implemented for practical labwork given in chemistry jointly operated by ENS Paris Saclay and Paris-South University within the Master's degree in chemistry of Paris-Saclay University. The challenge is to change the way in which both students and teaching teams are exposed to practical works. A new approach based on reinvented evaluation methods is detailed in order to use new communication tools and current learning abilities of the students. A scientific poster, an article, a video, a website or an oral presentation replace classical written reports. Students and teachers are then involved in an interactive and iterative reviewing of these works. Investigation, initiative and creativity are also promoted through this new approach. Such training is an initiation to research and project management.

Keywords **Practical labwork, digital tools, vocational, investigation, creativity, experimental activities.**

Depuis trois ans, au département de chimie de l'ENS Paris-Saclay, nous proposons de nouvelles modalités d'évaluation des séances de travaux pratiques (TP), avec pour double objectif de mettre en exergue et valoriser les capacités d'adaptation, la prise d'initiatives, de risques et la créativité des étudiants d'une part, et une meilleure intégration dans le milieu professionnel (le monde de la recherche dans notre cas) d'autre part. Les traditionnels comptes rendus demandés dans les séances de TP que l'on qualifiera de « conventionnelles » sont remplacés par la conception d'une affiche scientifique (plus communément appelée poster), d'un article scientifique, d'un site Internet, d'une vidéo-article ou d'une conférence (mini-colloque).

Principes et fondements des évolutions envisagées

Lors des séances « conventionnelles », les étudiants ne se sentent pas toujours investis et impliqués alors même que le TP devrait être l'occasion pour eux de compléter et/ou approfondir des notions vues en cours. Ils y voient au mieux un protocole à suivre sans réfléchir afin d'obtenir le résultat attendu avec la meilleure qualité possible. Le TP est alors souvent perçu comme une partie de plus à valider dans la formation et le compte rendu, une épreuve de plus venant ponctuer la séance et sanctionné par l'obtention d'une note relative à la qualité du TP (voir *figure*, partie TP « conventionnel »). Partant de ce constat, nous avons envisagé une nouvelle évaluation des TP permettant de motiver et d'impliquer un maximum d'étudiants, mais aussi :
- de développer leur autonomie, leur esprit critique, leur polyvalence et leur capacité d'adaptation ;
- de cultiver leur curiosité, leur créativité et leur ambition ;
- de réinvestir des notions abordées dans d'autres cours ou de profiter des TP pour aborder de nouvelles notions ;
- de valoriser et promouvoir les plus méritants.

Ces séances sont réalisées au sein des salles de TP du département de chimie de l'École Normale Supérieure Paris-Saclay (ENS Paris-Saclay) à l'attention d'élèves de licence 3 (L3) et master 1 (M1) suivant une formation conjointe entre l'ENS Paris-Saclay et l'Université Paris-Sud.

De nouvelles évaluations de TP en résonance avec les objectifs de formation

Une de nos missions en tant qu'enseignants est d'accompagner les étudiants vers leur futur métier. Dans cette optique, l'ENS Paris-Saclay et l'Université Paris-Sud ayant pour vocation commune de former à la recherche et l'enseignement par la recherche, il nous est apparu pertinent que les travaux servant d'évaluation (les comptes rendus dans les TP conventionnels) prennent des formats en résonance directe avec les métiers de la recherche et se déroulent dans des situations identiques à celles rencontrées dans une vie de chercheur. Les traditionnels comptes rendus sont ainsi remplacés par :

• ***La réalisation d'un poster scientifique*** en L3 et sa présentation lors d'une session poster de 2-3 heures en présence de plusieurs collègues enseignants et/ou chercheurs de l'ENS Paris-Saclay et de l'Université Paris-Sud : de manière similaire à la plupart des conférences scientifiques nationales et internationales, les étudiants présentent leur affiche et répondent aux questions des enseignants mais aussi de leurs camarades de promotion. Des prix sont décernés aux trois meilleurs

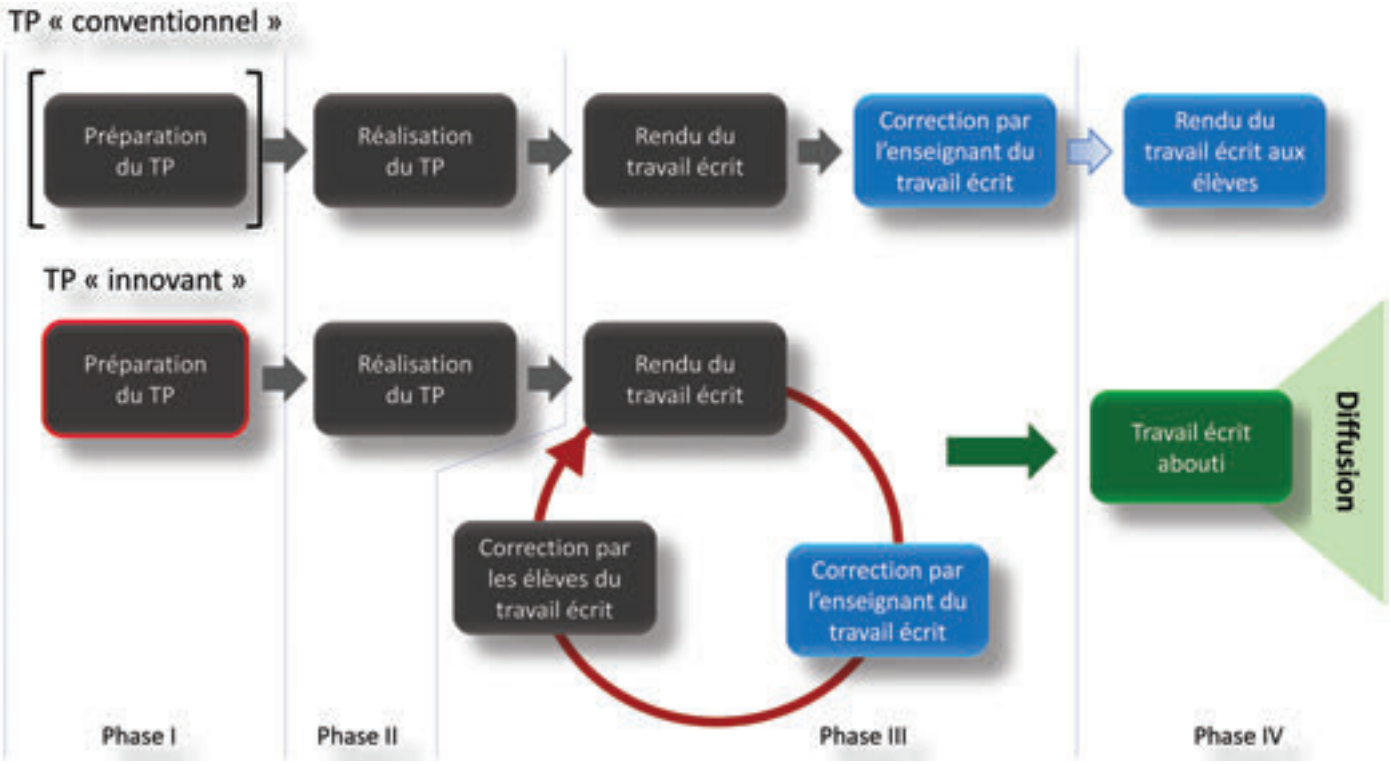


Schéma de principe de TP qualifiés de « conventionnels » et de TP dits « innovants ».
- Phase I : préparation nécessaire en amont du TP (une notion est proposée aux étudiants et ils doivent l'illustrer expérimentalement).
- Phase II : réalisation par l'expérimentation du TP. Il n'est pas rare qu'il n'y ait pas ou peu de protocoles à suivre pour favoriser la démarche d'investigation (cf. phase I). Pour la plupart des TP, le choix des expériences à réaliser est laissé aux élèves. Il arrive que ce choix se restreigne à une seule et unique expérience parmi plusieurs pour développer une approche qui s'apparente à de la pédagogie par projet. La qualité de l'analyse sur l'expérience prévaut sur la quantité d'expériences qui auraient pu être réalisées.
- Phase III : l'interprétation des résultats obtenus matérialisée par le rendu d'un travail de forme variable (site Internet, poster, article, conférence…) suivi d'une phase de correction pendant laquelle enseignants et élèves collaborent le temps nécessaire afin que le compte rendu soit satisfaisant (correction par plusieurs enseignants pour une vision plurielle du travail réalisé).
- Phase IV : une fois le travail abouti et les notions abordées dans celui-ci comprises, le travail est parfois diffusé (envoi à l'ensemble de la classe, publication dans un journal, publication sur Internet…).

posters avec remise d'un diplôme et d'une récompense (ouvrage de chimie) par les enseignants ayant encadré le TP (voir exemples de réalisations en [1]).

• ***L'écriture d'un article (de vulgarisation) scientifique*** : l'article est corrigé par plusieurs enseignants de manière indépendante (double correction) et des modifications sont proposées aux étudiants, qui peuvent alors renvoyer une nouvelle version de leur article. On retrouve ainsi le processus d'évaluation par des experts (« referees ») rencontré lors de la publication d'un article scientifique dans un journal à comité de lecture (voir exemples de réalisations en [2]).

• ***La réalisation d'une page web*** : cet outil est de plus en plus utilisé dans la communauté scientifique afin de mettre en exergue les travaux de recherche d'un laboratoire, d'une équipe de recherche et parfois d'un chercheur (voir exemples de réalisations en [3]).

• ***La réalisation d'une vidéo-article*** : ce type de format est de plus en plus prisé en recherche et un journal de vidéos nommé *JoVE* (*Journal of Visualized Experiments*) a même vu le jour en 2006 [4]. Ses vidéo-articles sont considérées au même titre que des articles papier car un processus d'expertise est réalisé (voir exemples de réalisations en [5]).

• ***La participation à un mini-colloque*** : comme pour toute conférence nationale ou internationale, les étudiants fournissent un résumé (abstract) de leurs travaux de TP en amont puis réalisent une présentation individuelle de 5-8 min suivie de 5 min de questions posées par l'auditoire constitué de l'équipe enseignante et des élèves présents. Un prix est décerné à la meilleure présentation avec remise d'un diplôme et d'une récompense (ouvrage de chimie) par l'équipe ayant encadré le TP (voir exemples de réalisations en [6]).

Comment accompagner ces nouvelles évaluations ?

S'inscrire dans une démarche d'investigation

Pour accompagner ces nouvelles évaluations, il est nécessaire de faire évoluer les séances de TP afin (comme dans un travail de recherche) de laisser une grande part à la démarche scientifique et au développement des qualités d'autonomie et de prise d'initiative. La recherche personnelle et bibliographique prend alors une grande importance : il n'y a quasiment plus de protocoles (« recettes ») à suivre. Des TP de 8 h sont également menés afin que les étudiants puissent prendre leur temps et être plus en accord avec la réalité de travail de recherche en laboratoire. Dans certains cas (modules en option), plusieurs jours peuvent être consacrés à l'élaboration d'une séance expérimentale.

Développer leur créativité et leur imagination

Aucun format prédéfini de poster, article, page web, conférence n'est exigé par le corps enseignant. Celui-ci est laissé à la libre imagination et créativité des étudiants. Par ailleurs, pour certains TP de master 1, les élèves disposent d'un énoncé sans aucun protocole et détaillant uniquement des idées de molécules ou espèces à étudier. Ils peuvent alors décider d'étudier une de ces molécules ou espèces ou bien en choisir d'autres non présentes dans l'énoncé. Des échanges avec les équipes enseignante et technique sont alors nécessaires afin de discuter de la faisabilité des manipulations. Un long délai allant de

quinze jours à un mois est laissé aux étudiants pour rendre leur travail (poster, article…) afin qu'ils puissent avoir le temps de s'y investir de manière durable.

Utiliser les nouveaux outils de communication

De nos jours, les élèves sont généralement très habiles et familiers avec l'outil informatique et particulièrement intéressés par les nouveaux moyens de communication que sont les vidéos en ligne (YouTube, Dailymotion…) ou encore les (romans) photos (Instagram, Picasa, Snapchat…). Nous avons donc décidé de rapidement nous tourner vers les outils du numérique et souhaité que les salles de TP soient équipées d'outils performants dans ce domaine (appareil photo numérique, caméscope HD, caméra thermique, webcam, vidéo-projecteurs, ordinateurs portables…) pour accompagner l'évolution des modalités d'évaluation des TP et proposer des contenus innovants plus en phase avec l'environnement quotidien des étudiants. Ainsi, toutes les expériences réalisées lors des TP que nous avons encadrés peuvent (ou doivent) être photographiées ou enregistrées et une recherche préparatoire au moyen d'Internet et d'ouvrages spécialisés est fortement conseillée. Des vidéos marquantes récoltées sur Internet sur la thématique du TP sont également parfois projetées en préambule de la séance expérimentale et dans un but pédagogique (compréhension, analyse critique).

Faire évoluer le rôle de l'équipe pédagogique

Lors de ces séances, les étudiants, au nombre de 16 à 20, travaillent en binôme ou trinôme et sont encadrés par deux ou trois enseignants. Une équipe technique constituée d'une ou deux personnes est également présente tout au long du TP. L'équipe pédagogique (enseignants et techniciens) doit donc être réactive en amont comme en aval des TP et être capable de guider et conseiller les élèves dans leur démarche scientifique (échanges de mails, rencontres individuelles). Comme les élèves sont « en phase d'apprentissage et formation » et que par conséquent, il apparait normal (et logique) qu'ils n'aient pas assimilé toutes les notions dispensées, il leur est ainsi proposé une (voire plusieurs) corrections de leur travail écrit (poster, article…) afin d'améliorer la qualité du travail rendu. Par opposition à l'approche linéaire adoptée lors d'un TP « conventionnel », l'évaluation des comptes rendus est réalisée dans une approche itérative, interactive et constructive entre les élèves et les enseignants (voir *figure*, partie « TP innovant »). La fin de la séance ne coïncide plus avec la remise du travail écrit servant d'évaluation. Les TP s'inscrivent dans une autre temporalité et la qualité du travail rendu (et la note) peut évoluer en accord avec les progrès réalisés après la séance.

Valoriser les élèves les plus méritants

Si le travail est jugé très bon et mérite d'être diffusé, il est parfois envoyé à l'ensemble de la classe, voire publié dans un journal à comité de lecture [7] ou mis en avant sur un site Internet institutionnel [5a]. Ceci permet de valoriser le travail des élèves et de mettre en avant les plus méritants.

Des constats très encourageants

L'évolution des évaluations de TP nous a donc conduit à repenser le déroulement et le contenu de nos séances de TP pour aboutir à des TP dits « innovants » (voir *figure*).

L'évolution conjointe des méthodes d'évaluation et du déroulement des séances de TP proposée dans cet article a permis depuis maintenant trois ans d'aboutir à plusieurs constatations très encourageantes : d'une part, une implication et une motivation accrues des élèves, notamment dès lors que l'évaluation s'écarte du compte rendu traditionnel et que de nouveaux moyens de communication (appareil photo, smartphone, caméra) sont utilisés. Pour preuve, la qualité tant du travail préparatoire que des échanges avec le corps enseignant lors des séances est nettement améliorée. Ceci se reflète également dans le nombre important d'excellents travaux. Plusieurs séances de TP en L3 ou M1 chimie ont notamment permis à des élèves de publier un article scientifique dans un journal pédagogique national [7]. Des posters scientifiques [1], articles [2], sites Internet [3], vidéos-articles [5] et présentations orales [6] de très bonne qualité ont également été réalisés lors de ces TP. D'autre part, la grande liberté laissée aux étudiants lors de séances (pour développer leur démarche d'investigation et leur prise d'initiative) et de l'écriture du travail écrit (constituant l'évaluation) conduit à une variété importante de types de formats. Cette liberté permet en effet aux étudiants de manifester leurs centres d'intérêts personnels et annihile ainsi toute forme de lassitude en même temps qu'elle constitue une source supplémentaire de motivation. Finalement, comme cette nouvelle approche ne se concentre pas que sur les connaissances et aptitudes scientifiques, elle permet d'évaluer et développer d'autres compétences et aptitudes que les TP « conventionnels », et qui sont tout aussi indispensables à leur formation et à l'exercice de leur futur métier. Des étudiants parfois considérés jusqu'ici comme scientifiquement en difficulté ou simplement plus à l'aise dans ce format d'apprentissage sont ainsi valorisés.

Les notions abordées expérimentalement au travers d'une phase active de recherche et de réflexion de l'étudiant semblent plus clairement ancrées dans sa mémoire. Être acteur ou actrice de son TP sans « subir » ou suivre un protocole imposé lui permet de constater tout le travail de mise en œuvre en amont de la réalisation de l'expérience elle-même. Nous sommes convaincus que cette phase d'initiation à la recherche bibliographique, à l'écriture de protocoles, à la restitution sous forme d'affiche, vidéo, article est essentielle pour de futurs chercheurs ou enseignants-chercheurs.

Il nous apparait aussi important de « déformater » les TP pour « déformater » les esprits. Toute expérience ne réussit pas : il faut alors essayer de comprendre pourquoi et comment la faire fonctionner. Une question n'implique pas toujours une réponse univoque, mais amène parfois de multiples autres questions. Rien n'est acquis en science et il faut savoir traverser les frontières et tenter de nouvelles expériences. Stimuler la curiosité, l'intérêt pour la nouveauté nous parait très important. Les enseignants ne sont plus uniquement les détenteurs de savoir mais des mentors, des conseillers ou des passeurs. Nous accompagnons les étudiants dans leur recherche bibliographique, dans la mise en place des expériences et leur donnons les outils pour être autonomes et mener leur réflexion en large autonomie. Au travers de cette approche, nous découvrons parfois avec eux de nouvelles expériences, de nouvelles pistes à explorer. Ceci est souvent l'occasion de riches discussions qui viennent nourrir notre enseignement et enrichir notre métier d'enseignant.

* Les annexes sont téléchargeables librement sur www.lactualitechimique.org, à partir de la page liée à cet article.

[1] Annexes* Poster1 et Poster2.

[2] Annexes* Article1 et Article2.

[3] https://photochimieblog.wordpress.com ; https://cyanotypeetchimie.wordpress.com
[4] www.jove.com/journal
[5] a) www.youtube.com/watch?v=o0V7guVAgpQ&vl=en ; b) https://www.youtube.com/watch?v=8jWcyGq2k1U&feature=youtu.be
[6] Annexe* Présentations.
[7] Piard J. *et coll.*, Synthèse et détermination de la taille de nanoprismes d'argent, *Le Bup*, **2016**, *988*, p. 1339 ; Piard J. *et coll.*, Thermoluminochromisme de complexes de type Cu_4I_4(pyridine)$_4$, *Le Bup*, **2017**, *991*, p. 205 ; Piard J. *et coll.*, Thermochromisme d'un complexe de cobalt (II), *Le Bup*, **2017**, *999*, p. 1221 ; Piard J. *et coll.*, Étude d'un photochrome de la famille des diaryléthènes, B - Étude cinétique (expérimental), *Le Bup*, **2017**, *994*, p 619.

Jonathan PIARD*,
professeur agrégé au département de Chimie de l'ENS Paris-Saclay, membre de la cellule « Innovation pédagogique » de l'ENS Paris-Saclay.
Rachel MÉALLET-RENAULT,**
professeure des universités à l'Université Paris-Sud, responsable du Master de chimie de l'Université Paris-Saclay (7 M1-12 M2). Elle effectue ses activités de recherche à l'Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay (ISMO, UMR CNRS 8214).

*jonathan.piard@ens-paris-saclay.fr
**rachel.meallet-renault@u-psud.fr

Un laboratoire pédagogique à grande échelle

Les ateliers bidisciplinaires

Résumé Un enseignement bidisciplinaire obligatoire a été mis en place en première année de licence, basé sur la réalisation en petits groupes de projets en autonomie partielle. Ces « ateliers » sont centrés sur l'acquisition des compétences liées à l'initiation à la recherche : auto-apprentissage, construction et mise en place d'une démarche d'investigation scientifique, présentation des résultats et justification/défense des choix et conclusions présentées. L'approche bidisciplinaire encourage l'étudiant à s'approprier les langages et problématiques propres aux deux disciplines et à établir des liens entre les différentes notions abordées. Le format de l'enseignement, en petits groupes sur des thématiques différentes au choix des enseignants, a permis le développement d'expériences pédagogiques impossibles dans le cadre des enseignements disciplinaires ou méthodologiques classiques.

Mots-clés **Activités expérimentales, bidisciplinarité, compétences transversales, autonomie.**

Abstract **Large-scale educational laboratories: a bi-disciplinary approach**
Compulsory bi-disciplinary teaching was introduced in the first year of the "license" degree, based on the implementation of partially autonomous projects. These "workshops" aim at initiating students to research in order to develop transversal skills such as self-learning, scientific investigation, results analysis and defending conclusions. The bi-disciplinary approach encourages the student to take ownership of the issues and vocabulary specific to both disciplines, and to establish links between the different concepts covered. Teaching is taking place in small groups, each of them associated to a different theme chosen by the teachers. It allows the development of pedagogical experiences that would have been impossible within the framework of classical disciplinary or methodological mass-teaching.

Keywords **Experimental activities, bi-disciplinarity, transversal skills, autonomy.**

Dans le cadre de la réforme du cycle Licence de l'Université Pierre et Marie Curie (Sorbonne Université depuis janvier 2018) et de la mise en place à grande échelle d'un système de type Majeure-Mineure [1], un enseignement bidisciplinaire obligatoire visant à renforcer la capacité d'auto-apprentissage des étudiants et à développer leur démarche d'investigation et de raisonnement a été mis en place durant l'année 2013 pour la totalité de la promotion de première année de licence [2]. L'objectif de cet enseignement, librement inspiré des méthodes d'apprentissage par projets ou par problèmes, est d'initier ce public à la démarche scientifique de recherche [3]. Fondés sur une moitié de travail personnel et sur une part importante de tutorat, réalisés en petits groupes, avec de grandes libertés de contenu et de format offertes aux enseignants, ces « ateliers de recherche encadrée » se sont transformés en autant de « laboratoires pédagogiques » qu'il y avait de groupes. Quelques leçons et expériences tirées des activités expérimentales développées pour six de ces ateliers, mettant tous en jeu la chimie, sont présentées ici.

Quand l'étudiant fait le lien

Le positionnement des projets ou problèmes mis en place est volontairement bidisciplinaire. Les équipes enseignantes sont formées de binômes de disciplines différentes, chaque enseignant intervenant dans son domaine de spécialité pour délivrer connaissances et compétences aux étudiants dans le cadre d'une thématique interdisciplinaire, allant de sujet d'intérêt général (ex : communication) à des problèmes de pointe en recherche (ex : nanoparticules). Chaque discipline développe le contenu pédagogique avec le langage et les exigences qui lui sont propres, aucune ne se positionnant comme un « outil » pour l'autre discipline. Par exemple, alors que les mathématiques sont le plus souvent considérées comme un outil pour la résolution des équations de cinétique chimique, leur introduction par un mathématicien dans le cadre de l'atelier « réactions oscillantes » offre un éclairage différent sur les systèmes d'équations couplées et les points stationnaires, notamment en introduisant les portraits de phase et d'attracteur [4-5]. En ce sens, l'approche bidisciplinaire qui est appliquée ici est fondamentalement différente d'une approche classique interdisciplinaire qui nécessite préalablement à l'enseignement un travail conséquent fait par les enseignants de mutualisation des concepts et des approches.

En revanche, dans notre cas bidisciplinaire, c'est le groupe d'étudiants qui doit réaliser « le lien » entre les deux disciplines, ce qui les place en position d'intermédiaires de communication entre les deux enseignants. Prenons le cas de l'atelier « chimie-informatique » décrit dans l'*encadré 1*, des problématiques fondamentales des deux disciplines (caractéristiques des nombres quantiques [6] pour la chimie et typage de variables pour l'informatique [7]) sont abordées séparément par chacun des enseignants. Néanmoins, la réalisation du projet final nécessite la maitrise de ces deux notions par les étudiants. Une dynamique de groupe se met alors en place, avec une répartition des rôles au sein du groupe d'étudiants amenant chacun d'entre eux à réfléchir sur ses propres compétences et aspirations à la lumière des compétences et aspirations des autres membres.

Cet exercice à l'interface entre deux disciplines et deux enseignants est l'un des objectifs pédagogiques poursuivi dans cet enseignement, et certainement son aspect le plus difficile pour les étudiants. C'est en revanche une position de confort pour l'enseignant qui lui permet en outre de renforcer la rigueur

Encadré 1

Les hydrogénoïdes, atelier informatique (H. Chevreau) – chimie (F. Fuster)

Des introductions à la structure de l'atome et à la classification périodique (pour la chimie) et à des fonctions de base de Linux (création de répertoire, listage des fichiers, etc.) sont tout d'abord réalisées.

Ces notions de base sont ensuite utilisées pour calculer l'énergie de l'électron dans des systèmes hydrogénoïdes [6], cations monoatomiques ne possédant qu'un seul électron comme l'hydrogène. Ces énergies permettent de calculer/approximer les énergies d'ionisation, les différentes transitions entre les niveaux d'énergie qui constituent le spectre d'émission de ces espèces, ainsi que les longueurs d'onde associées.

Ces valeurs sont obtenues en suivant les étapes ci-après :

- *Étape 1 – Chimie* : une recherche bibliographique est demandée aux étudiants afin de résumer, sous forme de fiches de cours, les différentes notions abordées. Des exemples applicatifs simples sont ensuite proposés par l'enseignant.
- *Étape 2 – Informatique* : la réalisation par l'étudiant d'exercices simples lui permet de se familiariser avec le langage de programmation (Fortran) tout en testant son programme directement sur ordinateur (autoévaluation) [7]. L'enseignant en informatique vérifie la validité du programme et intervient lors de la compilation (traduction du programme en langage machine).
- *Étape 3* : le projet est réalisé et évalué dans le cadre d'un rapport écrit et à l'oral. Sa réalisation nécessite une attention particulière au typage des variables (nombre entier *vs.* nombre réel) qui joue un rôle essentiel dans ce cadre. Par exemple, lorsqu'une propriété chimique nécessite la réalisation de division de deux entiers, le résultat obtenu sera tronqué si la transformation de ces entiers en nombre réel n'est pas réalisée correctement. Un autre exemple d'échange entre chimie et informatique réside dans la vérification de la validité chimique des variables entrées par l'utilisateur : le nombre quantique principal n doit être un entier non nul, l'énergie d'ionisation doit être toujours positive...

scientifique de son discours. L'enseignant n'est en effet pas contraint, durant la période d'enseignement qui lui est dévolu, d'introduire des notions ou de répondre à des questions concernant une discipline dont il n'est pas expert. Il doit, pour « jouer le jeu », renvoyer le groupe d'étudiants vers son collègue de la discipline en question. Qui a enseigné en chimie la cinétique imagine aisément le confort de pouvoir renvoyer les étudiants vers un mathématicien à chaque fois qu'il faut intégrer une équation différentielle ! Ainsi, l'« écart » entre les deux disciplines – bien évidemment partiellement artificiel : c'est parce que chaque enseignant possède suffisamment de compréhension de la discipline de l'autre que le projet a pu être monté ! – doit être comblé par le groupe d'étudiants, dégageant ainsi aux enseignants une marge de manœuvre pédagogique leur permettant d'adapter l'activité au niveau du groupe d'étudiants.

Il est possible d'illustrer cette démarche sur l'exemple de l'atelier « chimie-français ». Dans cet atelier, les étudiants doivent présenter un sujet (scientifique dans un cas, d'actualité dans un autre) de façon pédagogique et élégante, sans rien perdre en rigueur scientifique. Cette présentation se fait sous l'œil de la caméra, à la fois moteur de leur élan et témoin de leur progression. Ils sont conseillés dans cet exercice par leur enseignant de français sur l'art de communiquer et par leur enseignant de chimie sur les aspects scientifiques. Ils doivent donc arriver finalement à se faire comprendre par l'enseignant de français sans se faire reprendre par leur enseignant de chimie. En réalité, les deux compétences ne sont opposées qu'en apparence, puisqu'elles sont toutes deux nécessaires à la transmission d'un message exact, qualité requise bien au-delà des deux seules disciplines mises en avant dans la thématique.

Au-delà des connaissances : les comportements, savoir-être et compétences

Cette « expérience de communication filmée » illustre que l'aspect « expérimental » des ateliers s'entend au sens large puisqu'il englobe, au-delà de l'aspect manipulation, des expériences numériques, voire conceptuelles. L'autre objectif associé à cet enseignement est l'apprentissage de la démarche scientifique par la mise en œuvre autonome et encadrée de ses différentes étapes : formulation d'une hypothèse, construction d'un protocole opératoire (qui devra lui aussi être compris au sens large), réalisation de l'expérience, collecte et traitement des données, puis analyse, synthèse et discussion des résultats, et ce pour des thématiques variées, comme l'illustrent les exemples fournis dans les quatre *encadrés*. C'est la part « recherche » de l'enseignement qui est mise en avant ici et qui joue un rôle essentiel dans l'organisation de certains ateliers.

C'est le cas pour « la matière à l'échelle nanométrique » : la synthèse des nanoparticules [8] et leur caractérisation par spectroscopie de photoélectrons (XPS) [9] sont faites dans les laboratoires de recherche de l'université [10]. Il ne faut néanmoins pas tomber ici dans la démagogie. L'hétérogénéité du public de la première année de licence générale (non sélective) interdit d'envisager une formulation du projet de recherche conduisant les étudiants, après un temps plus ou moins long, et plus ou moins d'aide, à aboutir directement à un résultat… à moins d'accepter le risque, au final, d'évaluer dans certains cas le travail de l'enseignant plus que celui de l'étudiant.

Il est donc nécessaire de « tronçonner » le projet en étapes, évaluées séparément et pour lesquelles une correction complète (qui pourra prendre des formes aussi variées qu'un protocole, un programme-type, un produit de réaction, un plan d'expérience…) sera fournie pour permettre à l'étudiant, quel que soit son résultat sur une étape, de repartir sur de bonnes bases pour l'étape suivante. Ceci est mis en évidence par le découpage en séquences décrit dans les exemples fournis dans les *encadrés*. Ce séquencement est en outre propice à une approche bidisciplinaire, permettant une alternance de disciplines en fonction des étapes, utilisant à chaque moment les compétences de chacun pour résoudre le problème rencontré. Ainsi, la compréhension de l'apport que chaque discipline met à disposition de l'autre et gagne de l'autre est renforcée par ce cadencement.

Réalisé en petits groupes autonomes (de 32, dédoublés pour les séances pratiques, et répartis en « équipes » pour les projets) et à grande échelle (dispensé à 1 500 étudiants environ chaque année), cet enseignement a donné naissance à une quarantaine de thèmes bidisciplinaires. Modulable et extrêmement adaptable aux aléas divers (groupe, contraintes d'emploi du temps, de matériel…), il a conduit nombre d'enseignants à tester des pratiques pédagogiques qu'il aurait été très difficile d'expérimenter dans le cadre des enseignements « classiques ». Ainsi, 66 % des enseignants sondés à l'issue de sa première année de mise en place avaient déjà introduit des méthodes pédagogiques particulières dans le cadre de cet enseignement. Citons par exemple l'atelier

Encadré 2

Modélisation des réactions oscillantes, atelier mathématiques (S.M. Kaber) – chimie (H. Gérard)

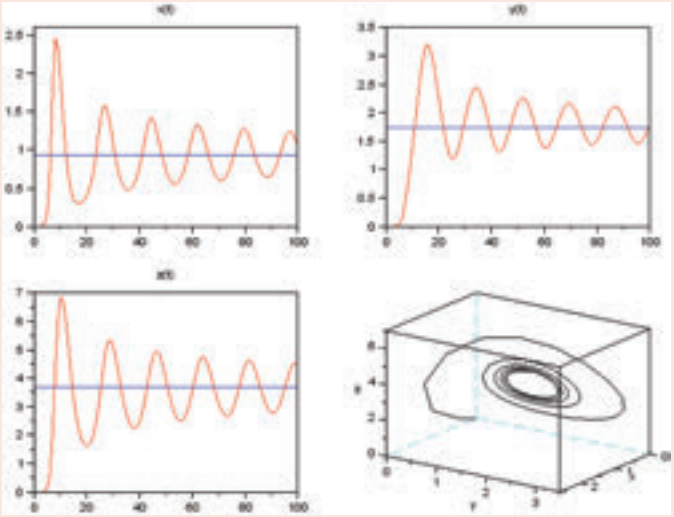
Des introductions sur les équations différentielles non linéaires et couplées, l'utilisation des fonctionnalités de Scilab [11] (dont la résolution numérique d'équations différentielles couplées et les fonctionnalités de traitement de données et tracé de courbes) et les lois cinétiques des réactions élémentaires et des mécanismes réactionnels sont fournies en amont de l'étude.

Ces bases sont ensuite utilisées pour étudier numériquement puis analyser le comportement chimique du système de réactions élémentaires dénommé « Orégonator » [4], qui a été mis en place, à partir des données expérimentales, pour décrire le comportement des réactions oscillantes de Belousov-Zabotinsky :

(1) $A + Y \rightarrow X$
(2) $X + Y \rightarrow D$
(3) $B + X \rightarrow 2\,X + Z$
(4) $2\,X \rightarrow E$
(5) $Z \rightarrow Y$

L'étude est organisée en plusieurs étapes :

- *Étape 1 – Chimie :* c'est la détermination de l'équation-bilan, des réactifs, des produits et des intermédiaires. Puis en se plaçant à des concentrations en réactifs constantes (conditions entretenues), le système d'équations différentielles non linéaires dont les (trois) concentrations en intermédiaires sont solution est mis en place.
- *Étape 2 – Mathématiques :* les équations différentielles sont implémentées. Les états stationnaires (qui annulent les dérivées de concentrations des trois intermédiaires) sont déterminés (soit numériquement, soit analytiquement). Le tracé de courbes de concentrations oscillantes (qui peut être obtenu soit en utilisant des conditions initiales proposées par l'enseignant, soit en utilisant un petit déplacement par rapport à l'état stationnaire) est réalisé, de même que le portrait de phase (tracé à trois dimensions des concentrations des trois intermédiaires), ce qui conduit à la définition de cycles limites.



Exemple de tracés obtenus (cas d'oscillations amorties) : x, y et z sont les concentrations des trois intermédiaires, l'état stationnaire est représenté en bleu.

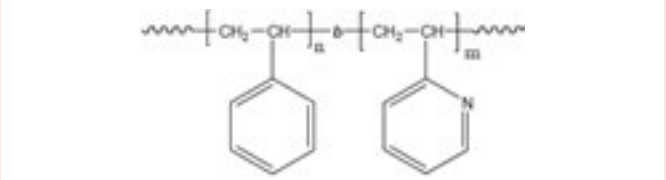
- *Étape 3 – Restitution dans le cadre d'une présentation orale :* l'évolution du comportement du système en fonction des paramètres de la réaction (constantes de vitesse, concentrations initiales) est étudiée et interprétée en faisant le lien avec le système chimique. Les termes d'amplitudes et de période, d'induction et d'oscillations amorties sont mis en pratique. L'importance de la boucle autocatalytique est mise en évidence.

Encadré 3

La matière à l'échelle nanométrique, atelier physique (M. Chamarro) – chimie (A. Naïtabdi, F. Rochet)

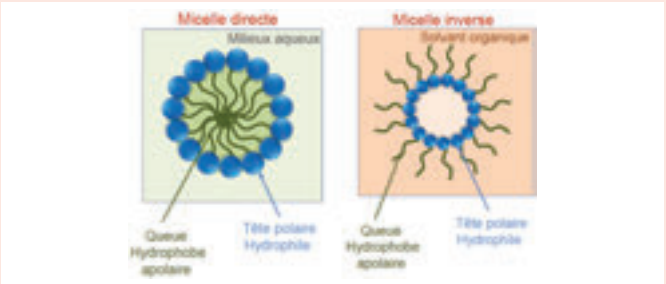
Cet atelier permettra à l'étudiant de découvrir l'univers « nano » à travers l'élaboration de nanoparticules métalliques à taille et à forme contrôlées et l'utilisation des outils de recherche parmi les plus avancés pour leur caractérisation : microscopie électronique à balayage, spectroscopie de photoémission induite par rayons X.

La synthèse de nanoparticules métalliques d'intérêt catalytique est réalisée par la méthode des micelles inverses issues de copolymères à blocs poly(styrène-*b*-2-vinyl pyridine) :

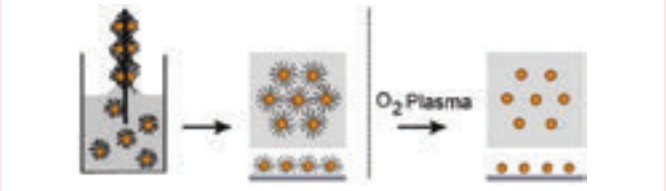


Cette méthode permettra de fabriquer des nanoparticules métalliques de taille et de forme prédéfinies et contrôlables à façon [12].

- *Étape 1* : la solution des micelles inverses est obtenue en tenant compte des propriétés de solubilité du copolymère poly(styrène-*b*-2-vinyl pyridine), en particulier celle de chaque monomère. Le choix d'un solvant apolaire permettra d'obtenir ces micelles. Le rôle stabilisateur et réducteur du polymère est étudié.



- *Étape 2* : les micelles inverses préparées dans l'étape 1 sont chargées par les précurseurs correspondant aux nanoparticules métalliques à fabriquer. Cette étape est réalisée dans une boite à gants sous atmosphère contrôlée à taux d'humidité très faible.
- *Étape 3* : les micelles chargées seront ensuite déposées sur des surfaces planes par une méthode de trempage (« dip-coating »). Un processus d'auto-assemblage permet aux micelles chargées de former des réseaux ordonnés suivant un arrangement hexagonal. La formation des nanoparticules est obtenue par exposition à un traitement par plasma d'oxygène. Ce dernier permet l'élimination complète des groupes polymères sans altération de forme des nanoparticules.



- *Étape 4* : l'étude structurale de nanoparticules est réalisée à travers des caractérisations par microscopie électronique à balayage en salle blanche. Une étude statistique (histogramme, écart type) sur la taille et la distance entre les nanoparticules permet de vérifier la qualité de la synthèse.
- *Étape 5* : la caractérisation de la nature chimique des nanoparticules et de leur état d'oxydation est obtenue par spectroscopie de photoémission induite par rayons X en ultrahaut vide [9].

Encadré 4

Jeux sérieux, atelier informatique (M. Muratet, S. Stinckwich) – chimie (R. Vuilleumier, M.-C. Horny)

Une introduction aux jeux sérieux (« serious game »), méthode d'apprentissage à travers des jeux (scénario, but etc.) et à la programmation sous scratch (langage de programmation visuel développé par le MIT [13]) est réalisée. Le projet proposé aux étudiants est alors de développer un jeu sérieux pour enseigner une notion de chimie de leur choix à des élèves de niveau collège ou lycée. Les étudiants doivent développer un jeu fonctionnel et un manuel expliquant à la fois son utilisation et la notion de chimie qui y est abordée.

- *Étape 1* : les étudiants sont invités à imaginer des jeux permettant de remplir les cases d'un tableau à deux entrées, faisant figurer d'une part des notions de chimie (acides-bases, oxydoréduction, modèle de Lewis, ajustage d'équation de réaction…) et de l'autre des scénarios de jeux classiques (jeux de rôles, escape game, jeux de cartes, casse-briques…). Chaque groupe choisit alors un couple notion/type de jeux et développe un premier scénario.
- *Étape 2* : les propositions de jeux sont discutées individuellement avec les enseignants de chimie, les étudiants exposant la notion de chimie abordée dans le jeu ainsi que comment celle-ci est représentée. Un point essentiel à la fin de cette étape est que le scénario proposé doit être tel que des connaissances en chimie soient nécessaires pour réussir à terminer le jeu.
- *Étape 3* : le jeu est développé en langage scratch. Cette étape comporte d'une part le développement d'un squelette jouable et d'autre part la définition d'un contenu chimique (choix de molécules, réactions, questions…). Les étudiants sont aussi invités à développer le graphisme de leur jeu.

Par exemple, en 2015-2016, un groupe d'étudiants a proposé un jeu de « Chimimory » basé sur le principe du Memory [14] ; seize cartes sont retournées et on doit découvrir des couples de cartes représentant la même molécule. La difficulté du jeu tient en ce que les molécules sont, pour chaque couple, dans des représentations différentes : nom, formule brute, semi-développée, modèle de Lewis, représentation de Cram. Les étudiants ont défini un jeu de seize molécules avec cinq représentations différentes (80 cartes possibles).

« jeux sérieux » (*encadré 4*), qui a conduit l'enseignant de chimie et son groupe à développer de nouveaux outils d'apprentissage.

Qu'en a-t-il été pour les étudiants ? Ces ateliers sont ressortis des sondages réalisés à l'issue de la première année de fonctionnement comme intéressants et utiles (intéressants pour 77 % des étudiants ayant répondu au sondage, utiles pour 63 % d'entre eux, mais pour 80 % des enseignants), alors même qu'ils n'avaient pas pu choisir la thématique de l'atelier qu'ils avaient suivi (pour 59 % d'entre eux). Ceci confirme l'objectif initial de cette expérience pédagogique : l'apport majeur d'un enseignement bidisciplinaire n'est ni dans les connaissances qu'il apporte ni dans les thématiques qu'il aborde, mais dans les comportements, savoir-être et compétences transversales qu'il permet de développer.

Notes et références

[1] La mise en place de la réforme Majeure-Mineure à l'UPMC a été mise en place entre 2013 et 2016 et a permis l'accès à des parcours de formation mono- ou bi-disciplinaire au choix des 7 000 étudiants de licence. Toutes les combinaisons disciplinaires sont possibles, certains cursus permettant d'accéder à une double diplomation. C'est à notre connaissance la première fois que cette réforme est mise en place au niveau licence et à cette échelle en France, même si de nombreux parcours bidisciplinaires *spécifiques* existent dans d'autres établissements, le plus souvent au niveau master ou ingénieur, mais également au niveau licence avec les licences bidisciplinaires préparant aux masters MEEF (masters de l'enseignement, de l'éducation et de la formation) en physique-chimie ou biologie-géologie. En revanche, elle existe depuis longtemps à l'étranger, et des cursus de type majeure-mineure sont l'ossature des « undergraduate studies », par exemple à Harvard, UCLA, Shanghai Jiao Tong, Oxford, Cambridge, Heidelberg, Barcelone, etc. Pour plus d'information sur la licence Majeure-Mineure à Sorbonne Université : http://sciences.sorbonne-universite.fr/fr/formations/reforme_licence.html

[2] La première année de licence à l'UPMC-Sorbonne Université est une année « d'intégration » pluridisciplinaire permettant une orientation progressive. Pour un descriptif plus complet de l'offre de formation sur cette année : http://licence.premiereannee.sorbonne-universite.fr/fr/index.html

[3] La pédagogie bidisciplinaire est très souvent à la base de la démarche « apprentissage par projet » telle qu'elle est pratiquée, le plus souvent au niveau ingénieur, comme par exemple à l'ESPCI. C'est aussi la base privilégiée des thèmes nationaux des travaux d'initiative personnelle encadrés (TIPE) pratiqués depuis 1997 dans les classes préparatoires aux grandes écoles.

[4] Noyes R.M., Field R.J., Oscillatory chemical reactions, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **1974**, *25*, p. 95 et réf. dans le texte.

[5] Petitgirard L., Le chaos : des questions théoriques aux enjeux sociétaux, Thèse de doctorat, Université Lumière Lyon 2, **2004**.

[6] Rivail J.-L., *Éléments de chimie quantique à l'usage des chimistes*, 2e éd., InterÉditions/CNRS Éditions, **1994**, p. 75-92.

[7] Lignelet P., *Manuel complet du langage Fortran 90 et Fortran 95 - calcul intensif et génie logiciel*, Masson, **1996**.

[8] Roldan-Cuenya B., Naitabdi A., *Method for forming thermally stable nanoparticles on supports*, Brevet US No. 8,513,158 B2, **2013**.

[9] Carlson T.A., *Photoelectron and Auger Spectroscopy*, D. Hercules, Springer, **1975** ; Alford T.L., Feldman L.C., Mayer J.W., *Fundamentals of Nanoscale Film Analysis*, Springer, **2007**, p. 199-213.

[10] Dans ce cas particulier, il s'agit du Laboratoire de Chimie Physique Matière et Rayonnement (LCPMR, UMR 7614). Plusieurs laboratoires de recherche ont eu l'occasion d'accueillir des étudiants dans le cadre de ces ateliers.

[11] https://www.scilab.org/index.php/fr/scilab/about

[12] Kästle G. *et al.*, Micellar nanoreactors: preparation and characterization of hexagonally ordered arrays of metallic nanodots, *Adv. Funct. Mat.*, **2003**, *13*, p. 853.

[13] https://scratch.mit.edu

[14] Projet réalisé par Pablo Mas, Cyprien Chapelle, Marisa Dos Santos Neves et Émeline Gade, https://scratch.mit.edu/projects/156031819

Fabrice CHEMLA, professeur, **Franck FUSTER**, maitre de conférences, **Hélène GÉRARD***, professeure, **Alexis MARKOVITS**, professeur, **Ahmed NAITABDI**, maitre de conférences, et **Rodolphe VUILLEUMIER**, professeur, à Sorbonne Université, Faculté des Sciences et Ingénierie, UFR de Chimie (UFR 926), 75005 Paris, France.

* helene.gerard@sorbonne-universite.fr

Un outil ludique pour la pédagogie inversée en séance de travaux pratiques

Résumé En chimie, les activités expérimentales sont d'une importance cruciale. Pour développer l'esprit critique et l'autonomie des étudiants, les démarches d'investigation préconisées par les programmes actuels sont fort bien adaptées. Elles demandent plus de réflexion que les démarches traditionnelles mais présentent un inconvénient majeur : elles laissent moins de temps à consacrer à l'apprentissage des gestes techniques. Cet article présente une méthode préparatoire innovante et ludique sur la forme, à mi-chemin entre la classe inversée et la démarche d'investigation. Celle-ci s'adresse en premier lieu aux étudiants de l'enseignement supérieur (CPGE, BTS, IUT, université...), mais est également utilisée au lycée dans les filières scientifiques.

Mots-clés **Activités expérimentales, pédagogie inversée, chimie organique, vidéos, quizz, investigation.**

Abstract **A playful method for inverse classroom in experimental activities**

In chemistry, experimental activities are very important. Investigating approaches are good at fostering the students' critical thinking and autonomy. They require more reflection than traditional approaches but it has a major drawback: students have less time to manipulate. This article presents a new innovative and playful preparatory method, based on both flipped inverse classroom and investigating approach. It is primarily intended for students of higher education (CPGE, BTS, UIT, university...), but is also used in high school in scientific fields.

Keywords **Experimental activities, inverse classroom, organic chemistry, videos, quiz, investigation.**

Identifier les besoins : le diagnostic

Une science expérimentale telle que la chimie ou la physique se nourrit du dialogue entre modélisation et expérience. Il apparait nécessaire de sensibiliser les étudiants à ce dialogue qui doit les enrichir et les consolider dans leur démarche scientifique. En séance de travaux pratiques (TP), un questionnement permanent sur le bien-fondé de leur démarche doit conduire à une véritable réflexion permettant de répondre à une problématique expérimentale.

Dans une séance de TP traditionnelle, les étudiants mettent en œuvre des manipulations en suivant un protocole détaillé. Cela permet l'apprentissage de gestes techniques, mais ne développe pas suffisamment leur esprit critique car cette démarche nécessite peu de prise d'initiative et de compréhension des choix expérimentaux.

Des séances de TP d'investigation sont préconisées dans les programmes actuels au lycée [1] et en CPGE (classes préparatoires aux grandes écoles) [2]. Dans ces séances, les étudiants sont confrontés à un problème plus ou moins bien défini. Pour y répondre, ils formulent des hypothèses et élaborent eux-mêmes une démarche expérimentale. Ces démarches d'investigation présentent à cet égard un avantage majeur par rapport aux démarches traditionnelles : elles rendent les étudiants plus autonomes et leur permettent de mieux s'approprier les notions tout en développant leur esprit critique.

Mais l'inconvénient de ces démarches d'investigation est qu'elles prennent beaucoup de temps durant les séances, ce qui en laisse moins pour les manipulations. À cet égard, des outils de pédagogie inversée peuvent être adaptés car ils rendent les étudiants plus réactifs et autonomes pendant la séance [3].

Comment rendre la démarche scientifique plus accessible et motivante ? Comment préparer efficacement une séance de chimie expérimentale quand on n'a pas de laboratoire à la maison ?... Comment faire de la chimie expérimentale hors les murs ?

En travail préparatoire avant une séance de TP, l'utilisation conjointe d'une vidéo et d'un quizz autocorrigé permet une bonne efficacité. L'ensemble des supports pédagogiques présentés ici sont disponibles et gratuits sur YouTube et Internet [4-5].

Étudier à la maison comme au labo : la vidéo

La vidéo est apparue comme l'outil le plus adapté pour répondre aux besoins évoqués précédemment. Elle permet aux étudiants de prévisualiser une expérience et les détails spécifiques aux techniques étudiées en amont d'une séance de TP. Les étudiants s'approprient les notions à leur rythme, mettent sur pause et revoient plusieurs fois une partie de la vidéo lorsque cela est nécessaire. L'étape de présentation de la technique se fait alors en amont de la séance et non pendant celle-ci, ce qui libère un temps précieux pendant la séance au laboratoire.

Par souci d'efficacité, les techniques présentées en vidéo doivent être ludiques et rigoureuses. La chaine YouTube affiche un ton léger mais sérieux, entre le youtubeur et le professeur académique.

La vidéo ne remplace pas la séance avec l'enseignant ; elle la consolide, la rend plus interactive, attractive et efficace. De plus, c'est un support ludique très apprécié des étudiants, plus qu'un polycopié par exemple. La vidéo est une solution pratique et polyvalente : par la forme, elle accroche les étudiants, et par le fond, elle les enrichit.

Pour chaque vidéo, un descriptif succinct contient l'organisation générale ainsi qu'un outil qui permet aux étudiants de s'exercer et de s'autoévaluer sur les notions abordées : le quizz autocorrigé.

S'autoévaluer : le quizz

Il est important de s'assurer que chaque étudiant s'approprie bien les notions présentées dans la vidéo étudiée, c'est pourquoi elle est accompagnée d'un quizz (voir *encadré 1*) :
- constitué de dix à vingt questions posées sous forme de QCM ;
- corrigé automatiquement : après avoir répondu à l'ensemble des questions, chaque étudiant obtient son taux de réussite et la correction des questions ;
- accessible aux étudiants autant de fois qu'ils le souhaitent, par exemple pour réviser avant un examen ou un concours sur une épreuve expérimentale.

L'enseignant a accès à l'ensemble des résultats de la classe :
- le taux de réussite par étudiant identifie ceux qui présentent des difficultés ;
- le taux de réussite par question identifie les notions qui posent des difficultés à l'ensemble des étudiants (voir *encadré 2*).

En amont, l'enseignant consulte les résultats de sa classe, ce qui lui permet d'identifier les notions à retravailler en début de séance. Après quelques minutes de briefing et de discussion sur le travail préparatoire, les étudiants sont prêts pour démarrer le TP d'investigation.

Encadré 1

Extrait de quizz sur le montage de chauffage à reflux

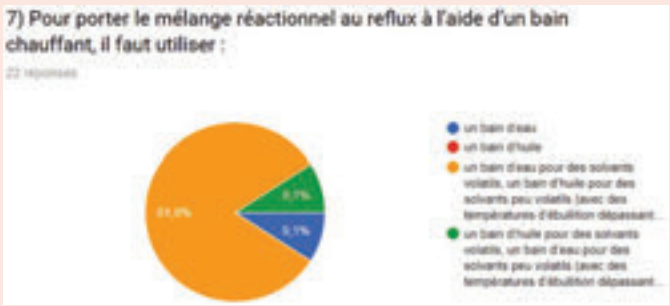
1) Quel est l'intérêt du montage de chauffage à reflux (plusieurs réponses possibles) ?
□ Isoler un produit
□ Accélérer une transformation chimique
□ Augmenter la solubilité des réactants
□ Travailler sans perte de matière grâce à la colonne réfrigérante

2) Le solvant de la réaction doit (plusieurs réponses possibles) :
□ Solubiliser les réactants
□ Solubiliser les produits
□ Être plus dense que l'eau
□ Être suffisamment volatil s'il doit être éliminé lors d'un traitement ultérieur

Encadré 2

Synthèse des résultats consultables par l'enseignant

Les quizz actuels sont construits à l'aide de *Google Forms*, dont les fonctionnalités permettent de consulter les résultats de la classe sous forme de graphique.



Le module complémentaire *Flubaroo* permet en plus d'obtenir une grille de résultats détaillés. L'enseignant saura alors quelles questions doivent être reprises au début de la séance de TP.

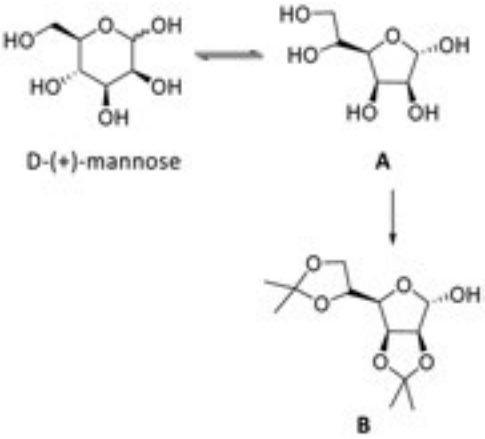
Mise en pratique

La séance proposée en exemple (*encadré 3*) a été mise en œuvre avec les étudiants en début de 2e année de classe préparatoire en filière PC. La séance dure 4 heures et les étudiants découvrent l'énoncé en début de séance.
Cet énoncé de TP très court est exigeant et peut faire peur aux étudiants puisqu'il ne contient qu'une seule phrase (« Réaliser la synthèse de B présentée plus haut sur environ 10 mmol de D-mannose ») et aucune indication quant aux techniques à mettre en œuvre. Ils doivent eux-mêmes proposer des

Encadré 3

TP de chimie organique : Protection d'un glycoside par acétalisation

Menée dans les bonnes conditions, la double acétalisation à partir du D-(+)-mannose conduit au 2,3,5,6-di-O-isopropylidène-α-D-mannofuranose B. Dans cette transformation, le D-(+)-mannose s'isomérise en un composé noté A qui va ensuite se transformer en B dans des conditions que vous devrez préciser.



Objectif : Réaliser la synthèse de B présentée plus haut sur environ 10 mmol de D-mannose.
Pour atteindre cet objectif, à chaque étape :
- Vous devrez préciser les techniques expérimentales que vous souhaitez utiliser.
- Pour chaque technique, vous proposerez un protocole précis.
- Vous justifierez tous vos choix expérimentaux.

conditions expérimentales (solvant, température, montage expérimental) pour réaliser la transformation chimique, pour extraire puis isoler le composé B souhaité, et enfin pour le purifier et le caractériser. À chaque étape du TP, une discussion avec l'enseignant permet de s'assurer que les choix expérimentaux sont raisonnables et réalisables.
Dans ce TP, les étudiants sont amenés à mettre en œuvre quatre techniques : montage de chauffage à reflux, extraction liquide-liquide, chromatographie sur couche mince, recristallisation.
En travail préparatoire, ils sont donc invités à les étudier en détail à l'aide des vidéos et des quizz correspondants, disponibles sur YouTube ou Internet [4-5] (voir *encadré 4*).
Présenter ces techniques, élaborer les protocoles et les mettre en œuvre dans une séance de 4 heures est très ambitieux. Le travail préparatoire avec vidéos et quizz prend alors tout son intérêt car les compétences expérimentales des étudiants sont mobilisées en amont de la séance, ce qui leur permet d'atteindre plus facilement les objectifs fixés.

État actuel de la chaine YouTube

Après bientôt trois années d'existence, il est encourageant de constater que les professeurs et étudiants sont de plus en plus nombreux à utiliser régulièrement les vidéos et les quizz associés.
La chaine YouTube et le site Internet abritent aujourd'hui plusieurs catégories de vidéos :
- des vidéos de chimie organique expérimentale, comme cela a été détaillé dans cet article ;

Encadré 4

Consignes données aux étudiants pour préparer la séance

1. Regarder les vidéos associées aux techniques étudiées.
Mettre sur pause ou revoir une partie lorsque cela est nécessaire. Prendre des notes dans le cahier de laboratoire ou sur un support équivalent.
2. Répondre aux questions du quizz disponible dans la description de la vidéo.
Utiliser la plateforme YouTube, les fonctionnalités du quizz ou l'adresse e-mail de l'enseignant pour poser des questions ou signaler les points que l'on aimerait détailler avec l'enseignant lors de la séance.

- d'autres vidéos traitant des aspects plus théoriques, en relation avec les techniques expérimentales (loi d'Arrhenius, loi de van't Hoff, principe de modération de Le Chatelier...) ;
- des leçons de chimie organique théorique auxquelles sont associés d'autres quizz.
Pour certaines occasions, la chaine propose des vidéos à caractère plus ludique. Par exemple, récemment, en collaboration avec Gérard Liger Belair, professeur à l'Université de Reims, des vidéos ont été réalisées sur le fameux effet « Cola-Mentos » [4], qui produit un gigantesque geyser de mousse lorsqu'on plonge quelques bonbons sucrés dans une boisson concentrée en dioxyde de carbone dissous. Ces vidéos intéressent un public plus large et montrent aux curieux qu'une démarche scientifique est un atout pour l'esprit. Pour les lycéens, elles peuvent susciter de l'intérêt pour les sciences physiques et chimiques, les incitant ainsi à suivre une formation scientifique dans le supérieur.

Mesurer les résultats

Une étude menée sur une dizaine de classes avec une équipe d'enseignants (CPGE, BTS Métiers de la chimie) et en collaboration avec Michel Galaup, maitre de conférences à l'Institut Universitaire National Champollion à Toulouse, a pour but de montrer quel est l'impact de l'utilisation de ces outils numériques sur la motivation et l'efficacité des étudiants. Lors d'une séance de TP, chaque classe a été divisée en deux groupes : un groupe préparait le TP à l'aide de documents polycopiés, un autre à l'aide d'une vidéo de la chaine YouTube. Tous les étudiants devaient ensuite répondre en temps limité à des questionnaires en ligne. Certains questionnaires sont destinés à tester le niveau d'assimilation des étudiants, d'autres à évaluer l'attractivité de la méthode préparatoire proposée (polycopié ou vidéo). Le temps de préparation des étudiants est également demandé (en moyenne de l'ordre de 20 à 30 minutes dans les classes de CPGE).
En résumé, l'analyse des questionnaires en ligne montre que les « groupes vidéo » obtiennent généralement des scores de réussite légèrement supérieurs aux « groupes polycopié ». Leur temps de préparation étant lui aussi supérieur, on ne peut pas en conclure qu'une méthode est plus efficiente que l'autre. Par ailleurs, dans toutes les classes, la majorité des étudiants des deux groupes préfère un travail préparatoire avec vidéo. Les professeurs ont également relevé des différences entre les groupes au cours de la séance (dynamisme, prise d'initiative). Les meilleurs résultats des « groupes vidéo » s'expliqueraient alors par le côté ludique et attractif de la

méthode qui pousse les étudiants à mieux préparer leur TP. Ces premiers résultats très encourageants restent à confirmer par une étude à plus grande échelle. Précisons également qu'en dehors de cette étude, il est intéressant de proposer aux étudiants à la fois la vidéo, plus attractive, et le polycopié comme support écrit pour retrouver simplement les informations.

La méthode préparatoire novatrice et ludique présentée dans cet article incite les étudiants à proposer et à mettre en œuvre une démarche expérimentale complète, cohérente et rigoureuse afin d'atteindre l'objectif fixé par le professeur. Par ailleurs, en dehors même de la séance présentée, la chaine YouTube et ses quizz permettent à tout étudiant de réviser ses leçons de chimie organique expérimentale.

Grâce à son format interactif en ligne, ces vidéos favorisent un nouveau dynamisme autour de la chimie. La plateforme YouTube offre aux étudiants et aux enseignants la possibilité de s'exprimer et d'interagir entre eux dans la partie destinée aux commentaires : conseils constructifs, réponses aux questions posées dans les vidéos, ou encore approfondissements sur le sujet en posant d'autres questions plus complexes.

Il est important de souligner que cette méthode pédagogique repose sur l'utilisation des nouveaux outils de communication, ce qui pose problème pour les étudiants qui n'ont pas d'accès à Internet haut débit. L'enseignant doit en tenir compte avant de s'appuyer sur ce type de travail préparatoire.

Enfin, concernant la création de vidéos par un enseignant, plusieurs possibilités existent. Des applications permettent de créer de petites vidéos de qualité acceptable en quelques heures ou minutes seulement. Les vidéos de techniques expérimentales présentées sur la chaine YouTube « Blablareau au labo » demandent plus de temps, notamment en raison du long travail de réalisation et de montage vidéo. Chacune de ces vidéos est le fruit de cinquante à cent heures de travail ; c'est pourquoi elles ont été créées avec la volonté d'être rendues disponibles à tous les étudiants et enseignants intéressés.

[1] Nouveau programme de terminale S, *Bulletin Officiel de l'Éducation Nationale* spécial n° 8, 13 oct. **2011**.
[2] Programmes des classes préparatoires aux grandes écoles, *Bulletin Officiel* spécial du 30 mai **2013**.
[3] Calafell J., Retour d'expérience sur la classe inversée en CPGE, *L'Act. Chim.*, **2016**, *407*, p. 45.
[4]« Blablareau au labo » :
https://www.YouTube.com/channel/UCZeGNmKXVe6X_L32Dz1pxjQ
[5] http://blablareau-chimie.fr

Raphaël BLAREAU,
professeur de chimie en CPGE, PC au lycée Déodat de Séverac, Toulouse.

* blareau.raphael@gmail.com

Étude cinétique en TP d'investigation

La décoloration du cristal violet

Résumé La démarche d'investigation, au cours de laquelle l'étudiant est amené à prendre des initiatives, lui permet de s'initier à une véritable démarche de recherche scientifique pour résoudre un problème posé. Cet article propose un TP d'investigation, qui a pour but de déterminer les ordres partiels et la constante de vitesse de la réaction de décoloration du cristal violet en présence de soude. L'article explique le déroulement de cette activité d'investigation réalisée en deuxième année de CPGE (classes préparatoires aux grandes écoles).

Mots-clés **Enseignement, travaux pratiques, démarche d'investigation, cinétique, spectrophotométrie.**

Abstract **Kinetic study in lab investigation**

An investigative approach, in which a student is asked to take initiative, allows him to learn a real scientific research approach to solve a problem. This paper presents the course of a lab investigation conducted in the second year of CPGE (« classe préparatoire aux grandes écoles »). This labwork aimed to determine the partial orders and the kinetic constant of purple crystal decoloration by sodium hydroxide.

Keywords **Teaching, lab work, investigative approach, kinetic study, spectrophotometry.**

Des TP d'investigation permettent aux étudiants de faire preuve d'initiative pour concevoir des méthodes de résolution, formuler et vérifier des hypothèses, observer des phénomènes expérimentaux et mettre au point des protocoles. Quelques exemples de travaux pratiques (TP) répondent à ces objectifs [1-2 et réf. citées].

Cet article propose un TP d'investigation dont le but est de déterminer les ordres partiels et la constante de vitesse de la réaction de décoloration d'une solution de cristal violet en présence d'hydroxyde de sodium. Cette séance de 2 h, réalisée par des élèves de 2e année de CPGE (classes préparatoires aux grandes écoles), peut aussi être proposée à des étudiants de première année de CPGE ou de niveau comparable (L1 ou L2).

Déroulement de la séance

Détermination de l'ordre partiel par rapport au cristal violet

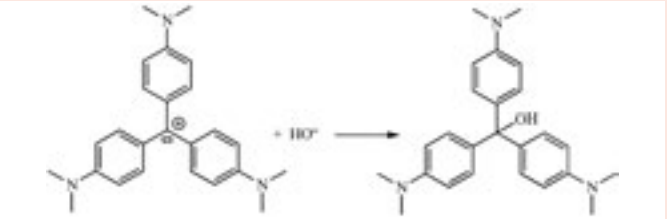
Le temps de prendre connaissance du sujet proposé (voir *encadré 1*), les groupes de quatre étudiants proposent un protocole expérimental basé sur la méthode de dégénérescence de l'ordre. Pour observer un ordre apparent α par rapport au cristal violet, les étudiants choisissent tous des volumes de solutions de soude et de cristal violet permettant un large excès d'ion hydroxyde.

Un groupe a réalisé quelques tests qualitatifs sur de petites quantités pour observer la rapidité de la réaction de décoloration, afin de pouvoir déterminer des volumes de solution à prélever adaptés à la durée de la séance. Ces étudiants remarquent qu'en mélangeant 1 mL de soude à 1 mol L^{-1} et 1 mL de solution de cristal violet, la décoloration est trop rapide (quelques dizaines de secondes à 20 °C). Au contraire, un mélange équivolumique de soude à 0,01 mol L^{-1} et de solution de cristal violet conduit à une décoloration trop lente (plus d'une demi-heure). Les étudiants optent alors pour une concentration initiale en soude intermédiaire, de l'ordre de 0,1 mol L^{-1}. Ce choix est validé par un dernier test qualitatif : l'addition de deux gouttes de soude à 1 mol L^{-1} (soit environ

Encadré 1 - Énoncé proposé aux élèves

Cinétique de la décoloration du cristal violet

Le cristal violet ($C_{25}H_{30}N_3^+$ Cl^-, M = 407,5 g mol^{-1}) est un colorant utilisé pour le diagnostic lors d'examens bactériologiques. Il se décolore en présence de soude selon la réaction suivante :



Le carbocation initial, noté C^+ par la suite, est violet. L'alcool obtenu, noté I, est quant à lui incolore. Cette réaction sera donc notée :

$$C^+ + HO^- = I, \text{ de vitesse } v = k.[C^+]^{\alpha}.[HO^-]^{\beta}$$

On cherche à déterminer les ordres partiels α et β par rapport à C^+ et HO^- respectivement. On dispose pour cela d'une solution de chlorure du cristal violet à 6,0 mg L^{-1} (1,5 x 10^{-5} mol L^{-1}), de soude à 0,010 mol L^{-1} et de soude à 1,0 mol L^{-1}.

Tout le matériel présent au laboratoire du lycée est également disponible (liste non exhaustive : millivoltmètre, conductimètre, pH-mètre, spectrophotomètre, diverses électrodes, cellule de conductimétrie, tubes à essais, burette de 25 mL, fioles jaugées de 50 et 100 mL, pipettes jaugées de 1, 5, 10 et 20 mL, pipette graduée de 10 mL, erlenmeyers de 50 et 100 mL, béchers de 50 et 100 mL, verres à pied, entonnoirs, pipettes Pasteur, cuves pour spectrophotométrie, barreaux aimantés, agitateurs magnétiques, thermomètre, chronomètre, etc.).

1) Proposer une méthode précise (quantité des réactifs à introduire, puis méthode détaillée pour le suivi de la réaction) pour vérifier que l'ordre partiel vaut 1 par rapport à C^+.

Appeler le professeur avant d'effectuer les manipulations.

2) Proposer ensuite une méthode précise pour déterminer l'ordre partiel par rapport à HO^- et estimer la constante de vitesse k de la réaction.

Appeler le professeur avant d'effectuer les manipulations.

3) Exploiter les résultats : déterminer les ordres partiels et la constante de vitesse k de la réaction.

0,1 mL) à 1 mL de solution de cristal violet conduit à une décoloration totale au bout de quelques minutes.
Une majorité des groupes propose ensuite d'utiliser la pH-métrie ou la conductimétrie comme méthode de suivi, méthodes cependant incompatibles avec la très faible variation de la concentration en HO^- dans les conditions envisagées. La coloration du cristal violet, seule espèce colorée impliquée dans la réaction, incite finalement les étudiants à opter pour un suivi par spectrophotométrie. La réalisation du spectre d'absorption du cristal violet leur permet de préciser la longueur d'onde de travail (λ_{max} = 590 nm).

Ordre partiel α : manipulation et résultat

Une fois le premier protocole expérimental validé par le professeur, les étudiants de chaque groupe se partagent la suite du travail : manipulation à réaliser et élaboration du protocole permettant de déterminer l'ordre partiel β par rapport à l'ion hydroxyde. Certains groupes s'aperçoivent à ce stade qu'ils ont choisi des conditions initiales inadaptées à la durée de la séance : la décoloration est parfois trop rapide, parfois trop lente. Après réflexion et discussion complémentaire avec le professeur, ils proposent une amélioration de leur protocole en changeant la concentration initiale de soude dans le mélange. L'*encadré 2* donne trois exemples de protocoles envisagés et améliorés par les élèves pour la détermination de l'ordre partiel α par rapport au cristal violet. Les *figures 1* et *2* représentent les courbes expérimentales A = f(t) (absorbance en fonction du temps) obtenues pour ces trois protocoles.

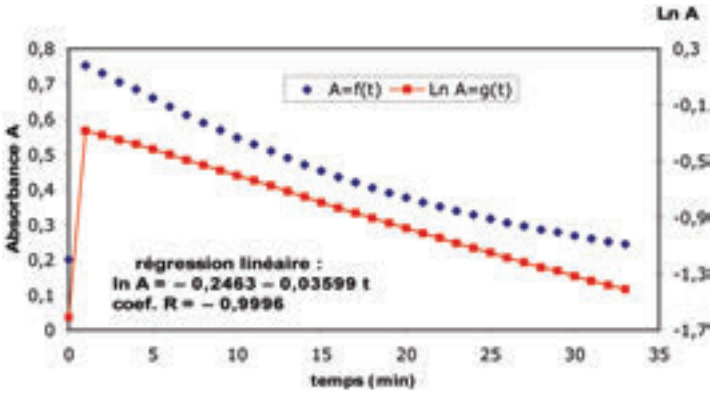


Figure 1 - Résultat expérimental A = f(t) pour le protocole n° 1 (cf. *encadré 2*) et tracé de ln A = g(t).

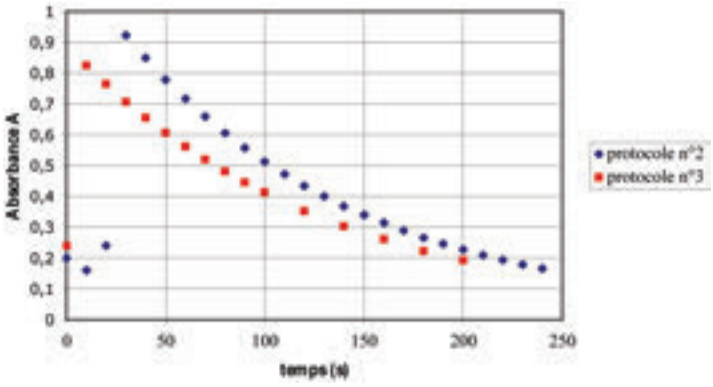


Figure 2 - Résultats expérimentaux A = f(t) pour les protocoles n° 2 et 3 (cf. *encadré 2*).

Encadré 2

Quelques protocoles proposés par les étudiants

Proposition de protocole n° 1
Dans un bécher de 50 mL, introduire V_1 = 5,0 mL de solution de cristal violet à 6,0 mg L^{-1} prélevé à la pipette jaugée. Additionner, sous agitation, V_2 = 5,0 mL de NaOH à 0,01 mol L^{-1} (prélevé à la pipette jaugée) et enclencher en même temps le chronomètre (ou démarrer l'acquisition des mesures dans le cas d'un spectrophomètre commandé par ordinateur). Après homogénéisation rapide, introduire à l'aide d'une pipette Pasteur le mélange réactionnel résultant dans la cuve de spectrophotométrie et relever l'absorbance (à 590 nm) toutes les minutes pendant 30 minutes environ.

Proposition de protocole n° 2
Procéder de la même manière que le protocole n° 1, mais avec V_1 = 10,0 mL de solution de cristal violet à 6,0 mg L^{-1} et V_2 = 1,0 mL de NaOH à 1,0 mol L^{-1}. Relever l'absorbance (à 590 nm) toutes les 5 ou 10 secondes pendant 3 à 5 minutes environ.

Proposition de protocole n° 3
À l'aide d'une pipette graduée, introduire environ 3,0 mL de solution de cristal violet à 6,0 mg L^{-1} dans la cuve de spectrophotométrie. À l'aide d'une pipette Pasteur, ajouter environ 4 gouttes de NaOH à 1,0 mol L^{-1} (compter le nombre exact de gouttes) et enclencher en même temps le chronomètre. Homogénéiser la solution à l'aide d'une autre pipette Pasteur, pour éviter d'ajouter des traces supplémentaires de soude. Relever l'absorbance à 590 nm toutes les 10 secondes pendant 3 minutes.

Après le suivi cinétique (complément)
Verser les solutions usagées dans un grand bécher (ou un verre à pied) et ajouter quelques mL de NaOH à 1 mol L^{-1} pour neutraliser totalement le cristal violet.

Détermination de l'ordre partiel β par rapport à l'ion hydroxyde

Dans un premier temps, la majorité des groupes propose d'utiliser la méthode de dégénérescence de l'ordre, en mettant cette fois-ci le cristal violet en large excès afin d'en déduire l'ordre partiel β par rapport à l'ion hydroxyde. Cependant, la très faible concentration de la solution de cristal violet disponible (1,5 x 10^{-5} mol L^{-1}) nécessite alors l'utilisation d'une solution de soude encore plus diluée, ce qui conduit *a priori* à un trop fort ralentissement de la réaction par rapport au premier protocole, pour laquelle la concentration initiale de soude est d'un ordre de grandeur supérieur à 10^{-2} mol L^{-1}. En effet, la vitesse de la réaction $v = k.[C^+]^{\alpha}.[HO^-]^{\beta}$ diminuerait alors, si β > 0, d'un facteur supérieur à $1\,000^{\beta}$. Le même problème apparait pour les groupes ayant proposé d'introduire les réactifs dans les proportions stœchiométriques afin de déterminer l'ordre global α + β.
Quelques groupes choisissent judicieusement de rester en large excès d'ion hydroxyde, comme lors de la première manipulation, mais en modifiant la concentration initiale de soude. Comme la constante apparente k_{app} dépend de la concentration initiale en soude dans le mélange ($k_{app} = k.[HO^-]_0^{\beta}$), le rapport des constantes apparentes entre deux expériences permet d'accéder à l'ordre partiel β par rapport à l'ion hydroxyde, à condition que la température soit identique pour les deux expériences (condition à vérifier car la solution peut chauffer lors de l'acquisition dans le spectrophotomètre).

Résultats et exploitation

L'hypothèse d'ordre partiel α = 1 est confirmée par le tracé de ln A = f(t) (quasi affine) et la constante apparente vaut environ k_{app} = 6,0 x 10^{-4} s^{-1} (opposée de la pente, cf. *figure 1*).

Tableau I - Conditions expérimentales et constantes cinétiques obtenues par les élèves.

Exp.	$V_{cristal\ violet}$ (mL)	NaOH ajoutée	$[C^+]_0$ (mol L^{-1})	$[HO^-]_0$ (mol L^{-1})	T (°C)	k_{app} (s^{-1})	$k = k_{app}/[HO^-]_0$ (L mol^{-1} s^{-1})
1	5,0	5,0 mL à 0,01 mol L^{-1}	$7,5 \times 10^{-6}$	$5,0 \times 10^{-3}$	20 - 28	$6,0 \times 10^{-4}$	0,12
2	10,0	1,0 mL à 1 mol L^{-1}	$1,4 \times 10^{-5}$	$9,1 \times 10^{-2}$	20 - 21,5	$8,2 \times 10^{-3}$	0,090
3	3,0	≈ 0,2 mL à 1 mol L^{-1}	$1,4 \times 10^{-5}$	$6,3 \times 10^{-2}$	≈ 23	$7,7 \times 10^{-3}$	0,12
4	3,0	≈ 0,3 mL à 1 mol L^{-1}	$1,4 \times 10^{-5}$	$9,1 \times 10^{-2}$	≈ 23	$1,2 \times 10^{-2}$	0,13
5	10,0	1,0 mL à 0,5 mol L^{-1}	$1,4 \times 10^{-5}$	$4,6 \times 10^{-2}$	24 - 26	$5,2 \times 10^{-3}$	0,11
6	10,0	1,0 mL à 0,2 mol L^{-1}	$1,4 \times 10^{-5}$	$1,8 \times 10^{-2}$	21 - 26	$2,3 \times 10^{-3}$	0,13

Le *tableau I* rassemble des exemples de volumes prélevés et de concentrations initiales choisis par différents groupes, ainsi que les valeurs des constantes apparentes mesurées.
En utilisant les résultats de deux manipulations pour des températures quasi-identiques, le rapport $\ln(k_{app\ 4}/k_{app\ 3})/\ln([HO^-]_4/[HO^-]_3)$ vaut $\beta = 1,1$, arrondi à la valeur entière $\beta = 1$. La constante cinétique k s'obtient alors à partir de la constante apparente : $k = k_{app}/[HO^-]_0 = 0,12$ L mol^{-1} s^{-1} à 23 °C.

Le TP ainsi formulé permet d'inciter les étudiants à choisir des conditions expérimentales adaptées pour suivre la cinétique d'une réaction dans le temps imparti, de proposer des améliorations des protocoles envisagés après observation des premiers résultats expérimentaux, et enfin de déterminer les ordres partiels. Tous les groupes trouvent des ordres partiels $\alpha = 1$ et $\beta = 1$, ainsi qu'une constante cinétique k de l'ordre de 0,1 L mol^{-1} s^{-1} pour des températures comprises entre 20 et 28 °C.

Les auteurs remercient les élèves de PC du lycée Corneille de Rouen pour leur enthousiasme et le personnel du laboratoire pour sa disponibilité et son professionnalisme.

[1] Heinrich L., La synthèse de la dibenzalacétone : un exemple de TP d'investigation de chimie organique, *L'Act. Chim.*, **2012**, *367-368*, p. 108, et *Le Bup*, **2013**, *107*, p. 209.
[2] Heinrich L., Benaskar M., Titrages acido-basiques en TP d'investigation, *L'Act. Chim.*, **2014**, *384*, p. 38.

Laurent HEINRICH*, professeur de classes préparatoires, et **Mohammed BENASKAR**, technicien, au lycée Pierre Corneille de Rouen.

* heinrich.laurent@wanadoo.fr

Oxydation de la benzoïne en benzile

Résumé Cet article porte sur des travaux réalisés par des élèves en 2e année de BTS Métiers de la chimie au lycée Pierre-Gilles de Gennes – ENCPB (Paris 13e). Lors d'un TP, il a été demandé aux étudiants de réaliser l'oxydation de la benzoïne en benzile. Les optimisations qui ont été mises au point par les étudiants ont mis en évidence de nombreux aspects résultant d'un travail en groupe dans l'esprit d'une chimie au service du développement durable.

Mots-clés **Activité expérimentale, optimisation, développement durable, oxydation, analyse, travail en groupe, pédagogie par projet.**

À la suite de la mise en place du nouveau programme du BTS Métiers de la chimie, de nombreux établissements font réaliser par leurs étudiants, notamment de deuxième année, des travaux pratiques (TP) organisés en projet sur des séances de 8 h.

Le cahier des charges des séances décrites ici est donné dans l'*encadré* « TPS-16 : synthèse de la 5,5'-diphénylhydantoïne ». Au cours de ces séances, des groupes de trois à quatre étudiants sont constitués (par tirage au sort). Chaque groupe s'organise d'abord en créant un organigramme des tâches qu'ils auront à effectuer au cours de la journée. Ils ont ensuite focalisé leurs recherches sur l'étape d'oxydation et son optimisation. Lors de leurs recherches bibliographiques, ils ont trouvé de nombreux protocoles (différents oxydants, activation par les micro-ondes, etc.), notamment un article de 1948 qui a donné des résultats particulièrement intéressants. L'optimisation de ce protocole s'est avérée très pertinente.

Ces travaux ont donc été réalisés à partir de l'article de Marvin Weiss et Mildred Appel intitulé « The catalytic oxidation of benzoin to benzil » publié dans le *Journal of the American Chemical Society* en 1948 [1]. Le but a tout d'abord été de tester ce protocole, puis d'analyser le produit obtenu afin de discuter et d'améliorer ces résultats (rendement, pureté, efficacité, coût et impact environnemental).

Matériel utilisé et protocole

Le montage utilisé est un montage à reflux avec un ballon bi- ou tricol de 100 mL surmonté d'un réfrigérant à boules, le tout étant disposé au-dessus d'un agitateur magnétique chauffant. Un thermomètre est placé sur l'un des cols du ballon afin de contrôler la température du milieu réactionnel.

Dans ce ballon sont ajoutés : 0,1 g d'acétate de cuivre (n = 0,5 mmol), 5,0 g de nitrate d'ammonium (n = 62,5 mmol), 10,6 g de benzoïne (n = 50 mmol) et 35 mL d'un mélange acide acétique/eau 80:20 (v/v).

La solution de couleur bleu clair est mise sous agitation et portée à reflux pendant une heure. Assez rapidement, au bout de 10 min, le milieu réactionnel devient vert, couleur due à la formation du benzile, de couleur jaune (*figure 1*).

Le contenu du ballon est alors transféré dans un erlenmeyer préalablement placé à l'étuve afin qu'il n'y ait pas de changement trop brutal de température lors du transfert, préalablement à la cristallisation. L'erlenmeyer est ensuite placé dans un bain d'eau froide puis dans un bain de glace. La formation des cristaux est complète en moins de 10 min. Les cristaux sont obtenus par filtration sur Büchner et sont rincés avec une solution aqueuse saturée d'hydrogénocarbonate de sodium. Ils sont alors séchés avec du papier filtre puis à l'étuve à 80 °C, jusqu'à masse constante. Les cristaux obtenus sont jaunes (*figure 2*).

Résultats et analyses

La masse des cristaux obtenus est de 9,12 g. La masse théorique étant de 10,5 g, le rendement de la réaction est donc de 87 %.

Une mesure de la température de fusion au banc Kofler est réalisée sur les cristaux bruts obtenus. La température de fusion obtenue est $T_f = 97 \pm 1$ °C ; celle du benzile commercial est de 95 ± 1 °C.

Une chromatographie sur couche mince (CCM) sur plaque de silice imprégnée d'un réactif fluorescent est ensuite préparée avec pour éluant un mélange éther de pétrole/acétate

TPS-16 : synthèse de la 5,5'-diphénylhydantoïne

La 5,5'-diphénylhydantoïne, aussi appelée phénantoïne, est notamment connue pour être utilisée pour le traitement de l'épilepsie. Elle peut être synthétisée en trois étapes à partir du benzaldéhyde selon le schéma suivant :

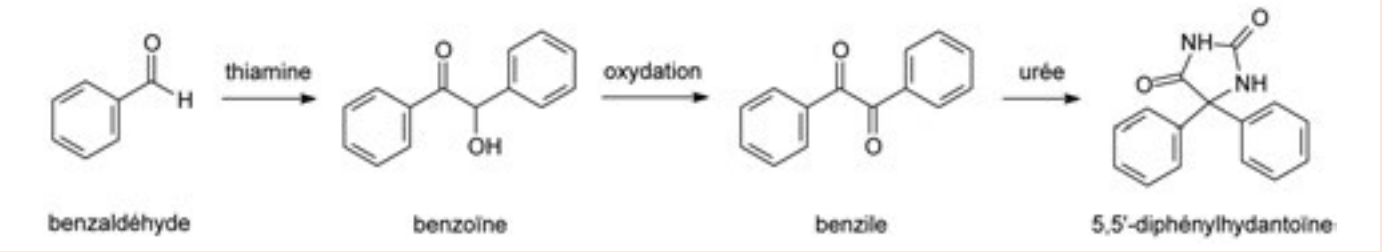


Figure 1 - Milieu réactionnel avant cristallisation.

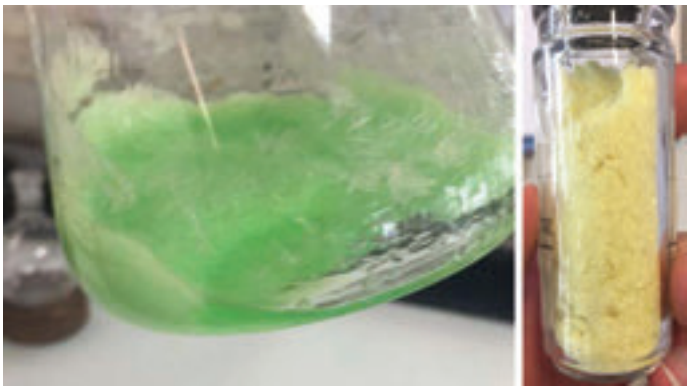


Figure 2 - Cristaux qui commencent à se former (à gauche) et cristaux secs (à droite).

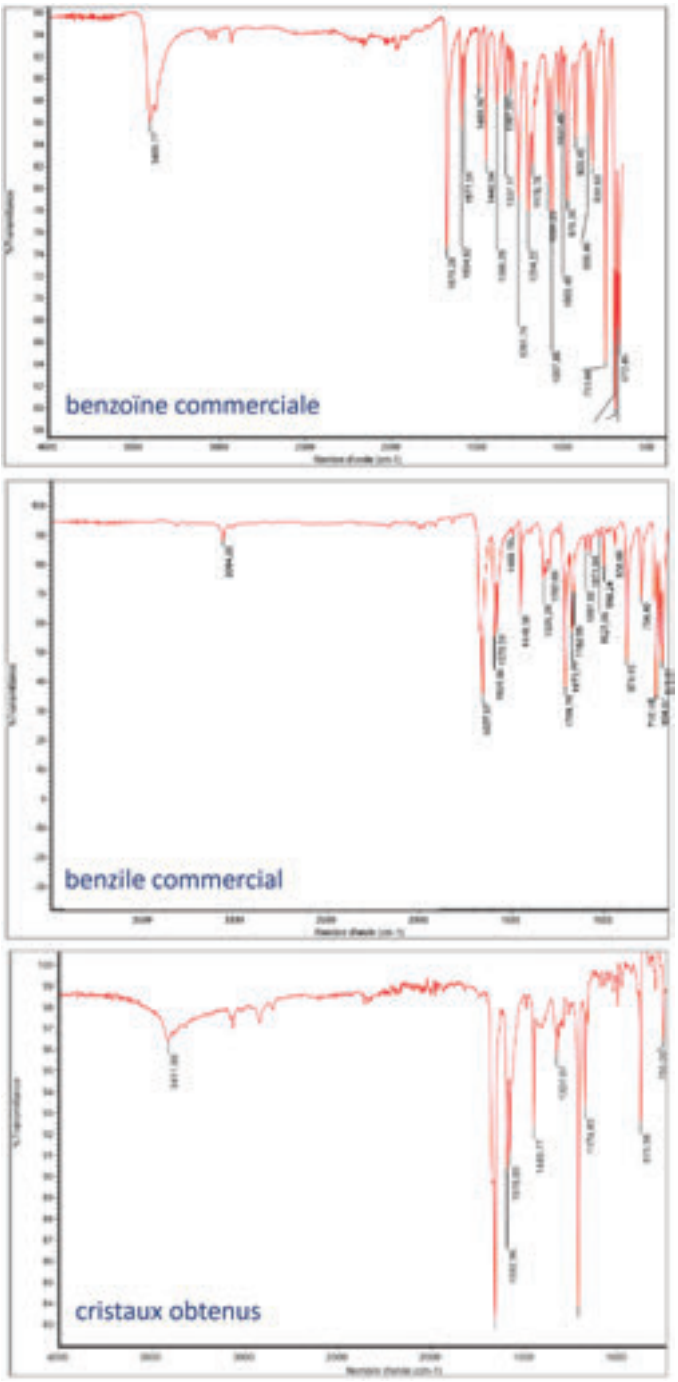


Figure 3 - Spectres infrarouges obtenus.

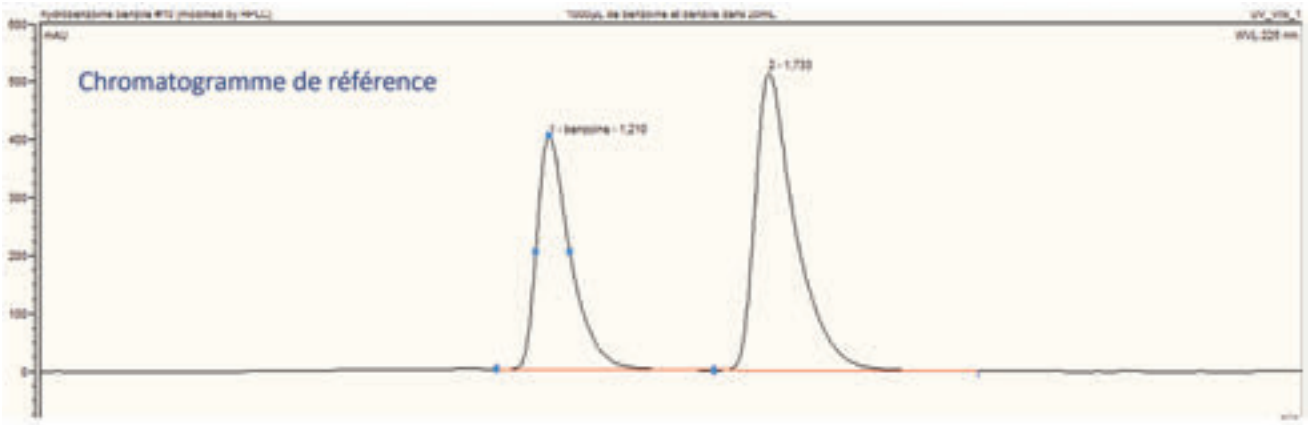
d'éthyle (75:25 (*v*/*v*)). Le solvant utilisé pour les trois dépôts (benzoïne commerciale, benzile commercial et cristaux formés) est le dichlorométhane. Cette CCM, révélée à 254 nm, permet de conclure sur le fait qu'il reste des traces de benzoïne, *a priori*, dans les cristaux obtenus.

Les cristaux obtenus sont ensuite analysés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, puis le spectre est comparé à ceux de la benzoïne et du benzile commerciaux réalisés (voir *figure 3*). Grâce à l'étude de ces trois spectres, les traces de benzoïne dans les cristaux, mis en évidence par CCM, sont confirmées par la présence d'une bande large à environ 3 400 cm^{-1} significative d'un groupe hydroxyle (présent seulement dans la benzoïne) ou de traces d'eau.

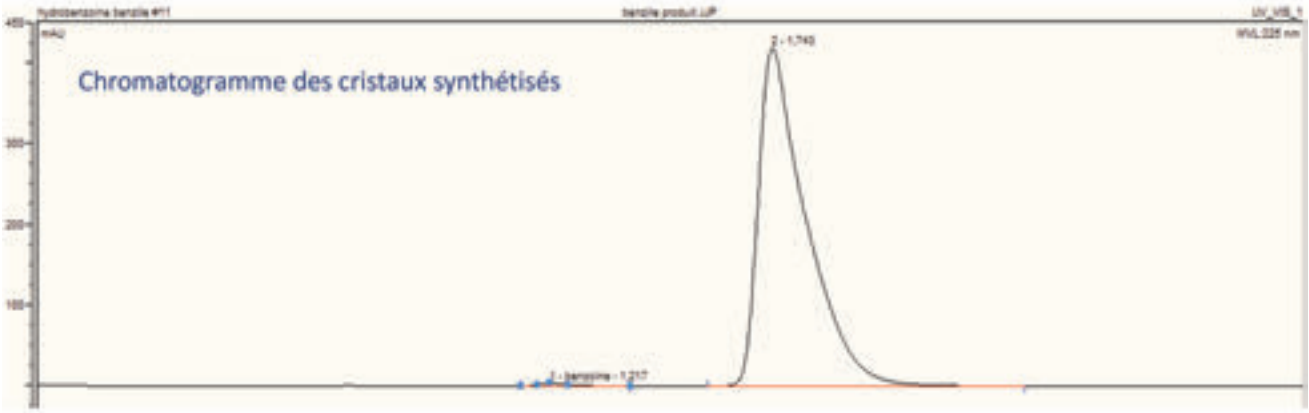
Enfin, la pureté des cristaux est déterminée par chromatographie liquide haute performance (HPLC). Un échantillon d'environ 50,0 mg de benzoïne et de benzile commerciaux et des cristaux obtenus a été préparé. Il a été ensuite dilué dans des fioles jaugées de 20 mL en utilisant comme solvant un mélange eau/acétonitrile (20:80 (*v*/*v*)). Un volume de 1 000 µL de ces fioles est finalement prélevé et redilué dans une fiole de 20 mL avec le même mélange de solvants. Ces dernières fioles sont alors injectées dans le chromatographe. Conditions opératoires : colonne : Germini C18 150*4,6 mm 5 µm 100 Å ; température : 30 °C ; débit : 2 mL/min ; détecteur UV : λ = 225 nm ; mode isocratique ; éluant : eau/acétonitrile 30:70 (*v*/*v*). Les chromatogrammes obtenus et leur interprétation sont présentés *figure 4*.

Optimisation

Le protocole original de 1948 a été optimisé de façon à minimiser le temps de réaction, maximiser les rendements, diminuer les coûts et minimiser l'impact environnemental. Il a été décidé pour cela d'augmenter la part de nitrate d'ammonium et de diminuer la masse d'acétate de cuivre. Les masses suivantes de réactifs ont donc été utilisées : 0,01 g d'acétate de cuivre(II), 2 g de nitrate d'ammonium, 3 g de benzoïne et 6 g



Numéro	Nom du pic	Temps de rétention (min)	Pourcentage d'aire
1	Benzoïne	1,210	39,67
2	Benzile	1,733	60,33
			Total : 100



Numéro	Nom du pic	Temps de rétention (min)	Pourcentage d'aire
1	Benzoïne	1,217	0,54
2	Benzile	1,743	99,46
			Total : 100

Figure 4 - D'après le chromatogramme de référence, le mélange benzoïne/benzile (50 %-50 %) correspond à des pourcentages d'aire d'environ 40 % pour la benzoïne et 60 % pour le benzile car leurs facteurs de réponse sont différents. Ainsi, dans le chromatogramme du produit, 0,54 % de benzoïne correspond en fait à un pourcentage massique d'environ 0,8 %. De la même manière, 99,46 % de benzile correspond à un pourcentage massique d'environ 93 %.

Tableau I - Étude du coût.

Nom du produit	Conditionnement	Prix	Masses protocole 1	Masses protocole 2	Masses protocole 3	Masses protocole de référence (BTS chimiste, session 2010, sujet 2)
Benzoïne	100 g	20 €	10,6 g	3 g	4 g	2 g
Acétate de cuivre	100 g	30 €	0,1 g	0,01 g	0,01 g	3,8 g
Nitrate d'ammonium	500 g	36 €	5 g	2 g	2 g	0
Acide Acétique	1000 g	47 €	37 g	6 g	6 g	18 g

d'acide acétique glacial. Le mélange réactionnel est porté à reflux pendant 30 min. Le rendement de la synthèse est alors de 98 % avec une pureté supérieure à 99 % déterminée par HPLC.

De nombreuses autres synthèses ont été effectuées pour valider la répétabilité de l'oxydation. Trois résultats sont consignés dans le *tableau I*. Nous avons choisi de comparer le coût et le temps de synthèse avec un protocole utilisé couramment en formation BTS [2]. Le *tableau II* présente les coûts estimés par gramme de benzile synthétisé.

Tableau II – Coût par gramme de benzile synthétisé.

Coût protocole 1	0,52 €	1 h à reflux
Coût protocole 2	0,36 €	30 min à reflux
Coût protocole 3	0,32 €	15 min à reflux
Coût protocole de référence [2]	1,43 €	45 min à reflux

Tableau III - Impact environnemental et risques associés aux réactifs utilisés.

Nom du produit	Toxicité pour le milieu aquatique	Rejet	Données de sécurité
Benzoïne	Non	Solvant non halogéné	Aucun danger
Acétate de cuivre	Toxicité chronique (Cat 1) Toxicité aiguë (Cat 1)	Bidon ions métalliques	Corrosion cutanée (Catégorie 1B) H314
Nitrate d'ammonium	Non	Solution aqueuse	Irritation cutanée (Catégorie 2) H315 Irritation oculaire (Catégorie 2) H319
Acide acétique	Non	Solvant non halogéné	Corrosion cutanée (Catégorie 1A) H314

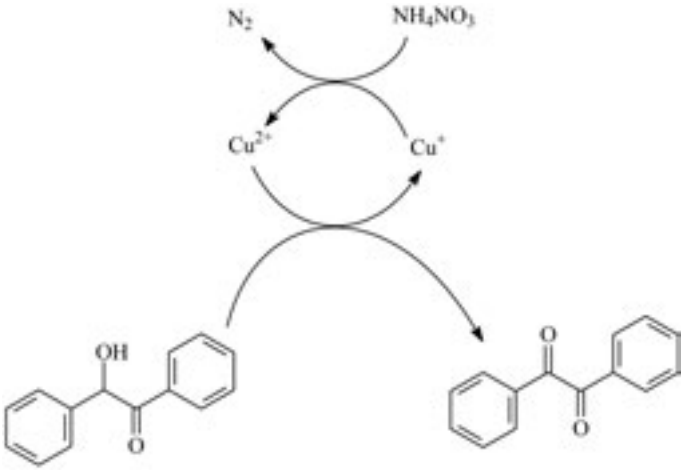


Figure 5 - Schémas des réactions couplées dans le cycle catalytique.

En réduisant la durée du reflux à 15 min, la pureté et le rendement ont été améliorés. L'optimisation a permis d'obtenir un rendement de 98 % et une pureté supérieure à 99 %. De plus, grâce à la diminution de la quantité d'acétate de cuivre, très toxique pour les milieux aquatiques, nous pouvons considérer cette synthèse plus respectueuse de l'environnement que le protocole initial (voir *tableau III*). Cette synthèse illustre de plus une réaction impliquant un cycle catalytique comme le montre la *figure 5*.

Les auteurs de cet article remercient leur professeur, Xavier Bataille, pour son coaching et ses précieux conseils, ainsi que le reste de la classe de TS2 MCb pour leur collaboration à ce projet et leur soutien (Ameline Abrousse, Hana Azek, Christophe Bauval, Imane Belouadah, Jordan Bourneuf, Fatima Charaf, Fiona Degand, Wafa Fakiri, Camille Gauthier, Estelle Huyard, Inès Louya, Ethel Museux, Emma Palao, Nathan Thioux, Thierry Touvet, Melissa Vieille et Prisca Xavier), les techniciens de l'ENCPB sans qui les manipulations ne seraient pas possibles (C. Citadelle, F. Decaster et W. Gadhafi), et tous ceux qui les ont aidés à réaliser cette publication.

[1] Weiss M., Appel M., The catalytic oxidation of benzoin to benzil, *J. Am. Chem. Soc.*, **1948**, *70*, p. 3666, DOI: 10.1021/ja01191a036.
[2] Synthèse d'un agent anticonvulsivant, Épreuve fondamentale de chimie du BTS Chimiste 2010, sujet 2, disponible sur http://eduscol.education.fr/rnchimie/bts_c/annales/10/EFC2-2010.pdf (consulté le 19/09/2018).

Clémentine CAQUERET, **Théo FIBAQUE**, **Julia-Kimberley GALLIAN**, **Claire GARGARO**, **Henri GOHOURE**, **Chloé ERBEYA**, **Zoé LE LOUS**, **Pauline MONTEIRO** et **Justine ZAVATTERO**, étudiants en deuxième année de BTS en 2017-2018 au lycée Pierre-Gilles de Gennes – ENCPB (Paris 13e), encadrés par Xavier BATAILLE*.

* Contact : xavierbataille@free.fr

L'UIC devient France Chimie

L'organisation professionnelle représentant les entreprises de la chimie en France auprès des pouvoirs publics, que nous connaissions sous le nom d'Union des Industries Chimiques (UIC), est devenue France Chimie le 27 septembre dernier.
Ce changement – qui intervient dans le contexte de « 2018-2019, Année de la chimie de l'école à l'université » et des nombreuses actions initiées par tous les acteurs de la chimie à cette occasion* – concrétise la nouvelle posture de la fédération qui souhaite s'adresser à un public plus large. Elle entend en effet réaffirmer le rôle et la contribution des entreprises de la chimie à la croissance et à la société, en particulier pour attirer les talents.
Nouveau nom… nouveau site web** à découvrir !

* Côté France Chimie, des « Portes ouvertes de la chimie » sont programmées dans toute la France du 6 au 14 octobre, pendant la Fête de la science (voir *L'Act. Chim.* n° 432, p. 51).
** www.francechimie.fr
Suivre France Chimie sur Twitter : @FranceChimie, #gracealachimie

2018-2019, Année de la chimie de l'école à l'université

Concours Mendeleïev 2019

Un nouveau concours destiné aux collégiens et lycéens à ajouter à la liste commencée le mois dernier* : le concours « Mendeleïev 2019 », porté par l'Union des professeurs de physique et de chimie (UdPPC) et soutenu par de nombreux partenaires dont la Société Chimique de France (voir p. 22), vise à encourager et récompenser des projets pédagogiques scientifiques commémorant les 150 ans du tableau périodique des éléments chimiques. Il s'inscrit dans le double cadre de l'« Année internationale du tableau périodique des éléments chimiques » en 2019 (initiative de l'Unesco) et de « 2018-2019, Année de la chimie de l'école à l'université ».
Une grande liberté est laissée aux enseignants et aux élèves quant à la forme et à l'objet précis de leur projet, l'objectif étant une production autour du thème de la classification périodique des éléments chimiques, commémorant les 150 ans du tableau. Différentes formes pourront donc être récompensées (fresque murale, maquette, scénette de théâtre, vidéo, article de vulgarisation scientifique…).
Les enseignants peuvent inscrire le projet de la classe ou de l'équipe qu'ils encadrent en remplissant un formulaire en ligne **jusqu'au 21 décembre 2018**. Ce formulaire pourra ensuite être corrigé ou complété, pour préciser le projet.
Les remises des prix auront lieu au niveau régional et seront organisées par les sections académiques de l'association en fin d'année scolaire.

• Règlement du concours et inscription :
http://national.udppc.asso.fr/attachments/article/800/Reglement%20du%20concours.pdf
* Voir *L'Act. Chim.* n° 432, p. 51.

Tables rondes « Naturellement chimiques… »

À noter également dans le cadre de l'Année de la chimie de l'école à l'université, un événement organisé par le Palais de la découverte à Paris en partenariat avec la commission « Chimie & Société » de la Fondation de la Maison de la Chimie.
Une des principales incompréhensions entre les chimistes et les citoyens provient de l'usage du mot chimique. Pour les chimistes, la nature est *naturellement* chimique car la matière qui nous entoure est constituée de molécules et d'atomes. Pour l'opinion publique, le terme chimique qualifie le plus souvent les produits fabriqués par l'industrie chimique. Ce clivage, entretenu dans les médias, entre produits naturels et produits synthétiques se justifie-t-il ? Que peuvent nous apporter la recherche et l'innovation technologique en chimie dans trois domaines de la vie quotidienne : l'alimentation, le bien-être et les médicaments ? Ce sera le sujet des trois tables rondes qui se tiendront les mercredis de janvier à 19 h : « … nos aliments et leurs additifs » (16 janvier), « … les molécules du bien-être » (23 janvier) et « … la formulation des médicaments » (30 janvier).

* www.palais-decouverte.fr/fr/au-programme/activites/conferences/thema-en-lien-avec-les-expositions-et-lactualite/naturellement-chimiques

Et n'oubliez pas
les "actualités web"
alimentées régulièrement sur
www.lactualitechimique.org

À l'occasion de 2018-2019 Année de la chimie de l'école à l'université, la Rédaction a sélectionné quelques livres récents, plus orientés vers le grand public. Nous vous invitons également à découvrir le dernier opus de la collection « Chimie et… » (*Chimie, aéronautique et espace*, voir p. 36 et 4e de couv.), sans oublier la collection « Chimie et... Junior » destinée principalement aux collégiens, deux collections éditées par EDP Sciences et la Fondation de la Maison de la Chimie.
D'autres ouvrages vous seront signalés tout au long de cette année qui met particulièrement en avant la chimie, et vos suggestions sont les bienvenues.

Le ßeau livre de la chimie
De la poudre à canon aux nanotubes de carbone

D.B. Lowe
529 p., 29 €
Dunod, 2016

Des cristaux géants de la Cueva de los cristales au Mexique, il y a 500 000 ans, aux biotechnologies spatiales à l'horizon 2030, ce beau livre retrace en 250 grandes étapes l'histoire de la chimie et de ses découvreurs, chaque étape étant expliquée et illustrée par une magnifique image. Du bronze au fer, en passant par le savon, la porcelaine, l'atomisme, la pierre philosophale, le stockage de l'hydrogène, la photosynthèse artificielle… vous retrouverez aussi les plus grands savants (Paracelse, Lavoisier, Mendeleiev, Pauling). Un très beau livre à lire d'une seule traite, ou à déguster au gré de vos envies, pour découvrir les mystères de la matière.

La vie merveilleuse des éléments

B. Yorifuji
216 p., 24 €
Éditions B42, 2018

Bunpei Yorifuji propose de (re)découvrir les éléments qui nous entourent à travers un guide présentant une version pédagogique, ludique et illustrée du célèbre tableau de Mendeleïev. Chaque élément s'incarne en un personnage unique, dont les traits physiques sont une interprétation visuelle, drôle et décalée de ses caractéristiques chimiques. De la coupe de cheveux à la tenue vestimentaire en passant par la corpulence, chaque détail des éléments-personnages est passé au crible de l'imagination débordante de l'illustrateur japonais et permet de comprendre en un coup d'œil leur fonctionnement, leur influence sur notre vie, notre quotidien et le monde qui nous entoure. Ce « super tableau périodique », enrichi des derniers éléments découverts, tels que le nihonium, est également décliné en un poster dépliable, inclus à la fin du livre.

La vie secrète des atomes
Les mystères des 118 éléments qui constituent la matière

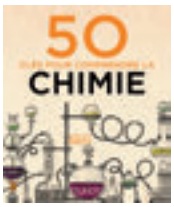
B. Still
192 p ., 19,90 €
Dunod, 2017

Ce livre vous invite à découvrir l'histoire étrange des 118 éléments présents dans l'Univers. Du plus léger et abondant (l'hydrogène) aux plus lourds et instables comme le nobelium ou le lawrencium, chaque élément a son caractère : volatile, grégaire ou solitaire. Une invitation à entrer dans le monde des atomes pour découvrir leurs histoires incroyables et leur contribution à notre vie quotidienne.

3 minutes pour comprendre les 50 notions élémentaires de la chimie

N. Tro
160 p., 18 €
Le Courrier du Livre, 2018

Cet ouvrage de vulgarisation scientifique présente 50 notions fondamentales de la chimie, chacune expliquée en 300 mots et une image : les propriétés et le comportement des solides, des liquides et des gaz, les éléments du tableau périodique, les structures de certaines matières naturelles et synthétiques et leurs applications (carburant, aliments, médicaments…), les équations chimiques, les acides et bases, la fission nucléaire, les principes de la thermodynamique, les particules qui composent notre corps…



50 clés pour comprendre la chimie

H. Birch
208 p., 15,90 €
Dunod, 2018

Des premiers atomes aux toutes dernières découvertes des nanotechnologies, en passant par le cerveau humain, ce livre simple et concis présente 50 idées clés de la chimie : éléments, changement de phase, acides, catalyseurs, réactions redox, fermentation, spectroscopie, origine de la vie, cellules solaires, graphène, muscles artificiels, auto-assemblage, chiralité, cristallographie, enzymes, origine de la vie, médicaments, biosynthèses, carburants, composites, nanotechnologies…
Agrémentée d'anecdotes historiques et de schémas, chaque section peut se lire indépendamment des autres.

25 vraies fausses idées en sciences

À l'heure où les fausses informations circulent plus rapidement que jamais, où l'« infox » s'immisce dans nos messages, les éditeurs du groupe Sciences pour tous, avec le soutien des ministères en charge de la Recherche et de la Culture, montrent comment les sciences permettent, en s'appuyant sur des faits et en développant une argumentation rationnelle, d'acquérir une vision critique et de distinguer l'idée reçue ou l'infox de la véritable information.
Édité à l'occasion de la Fête de la science, ce livre sera disponible dans toute la France à travers un réseau de 250 librairies partenaires* et consultable dans les bibliothèques et lieux de culture scientifique.

*Liste disponible sur www.sciencespourtous.org

Agenda

28-31 octobre 2018
66e Congrès des professeurs de physique et de chimie
Bordeaux
www.udppc.asso.fr

1-2 novembre 2018
ISPP 2018
International symposium on photopharmacology
Barcelone (Espagne)
http://events.ibecbarcelona.eu/ispp2018

7 novembre 2018
Chimie, nanomatériaux et nanotechnologies
Paris
Dans le cadre des colloques « Chimie et... » à la Maison de la Chimie.
http://actions.maisondelachimie.com/index-p-colloque-i-40.html

7-8 novembre 2018
European biomass to power
Stockholm (Suède)
https://www.wplgroup.com/aci/event/european-biomass-to-power

12-13 novembre 2018
Intersoil'2018
International conference on soils, sediments and water
Bruxelles (Belgique)
www.webs-event.com

15 novembre 2018
Journée de l'interdivision Énergie
Grenoble
murielle.chavarot-kerlidou@cea.fr

19-23 novembre 2018
Matériaux 2018
Strasbourg
www.materiaux2018.fr

20 novembre 2018
Journée scientifique de la division Chimie physique
Paris
Thème : La chimie physique : l'outil incontournable pour une recherche pluridisciplinaire.
http://divchimiephysique.wixsite.com/sitedcp

20-21 novembre 2018
CIBE
Prévention Contaminants industriels biologiques et émergents
Romainville
www.adebiotech.org/cibe

21 novembre 2018
Journée du Groupe d'histoire de la chimie et de la Société d'histoire de la pharmacie
Paris
Thème : Étienne François Geoffroy (1672-1731) et la Table des Rapports (1718).
danielle.fauque@u-psud.fr

21-22 novembre 2018
WWEM 2018
Water, wastewater and environnemental monitoring
Telford (Royaume-Uni)
https://www.ilmexhibitions.com/wwem

26-29 novembre 2018
GFP 2018
47e Colloque national du groupe français des polymères
Toulouse
http://gfp2018.sciencesconf.org

27-30 novembre 2018
Pollutec 2018
40 ans d'innovations au service de l'environnement
Lyon
www.pollutec.com

30 novembre 2018
1st Stable carbene symposium
Toulouse
https://stablecarbene.sciencesconf.org

3-6 décembre 2018
3rd Caparica Christmas conference on sample treatment
Caparica (Portugal)
www.sampletreatment2018.com

3-6 décembre 2018
EMEC 19
19th European meeting on environmental chemistry
Royat
https://emec19.sciencesconf.org

4 décembre 2018
Journée d'automne de la division Chimie organique
Paris
damien.bonne@univ-amu.fr

11-13 décembre 2018
C'Nano 2018
The nanoscience meeting
Toulon
https://cnano2018.sciencesconf.org

12-14 décembre 2018
Supr@Lyon
Supramolecular chemistry @ work
Lyon
http://supralyon.univ-lyon1.fr

17-20 décembre 2018
ElecMol
9th International conference on molecular electronics
Paris
www.elecmol.com

10-11 janvier 2019
Formulation days 2019
Villeurbanne
http://formulationdays2019.univ-lyon1.fr

31 janvier 2019
Forum Horizon Chimie
Paris
https://forumhorizonchimie.fr

31 janvier-1er février 2019
Journées de chimie de coordination
Montpellier
https://jcc2019.sciencesconf.org

15-16 février 2019
Village de la Chimie
Paris
www.villagedelachimie.org

26 mars 2019
Journée de printemps de la division Chimie organique
Paris
damien.bonne@univ-amu.fr

En direct du Bureau

Lancement des campagnes d'adhésion

Comme vous l'avez certainement constaté, la SCF a transformé vos adhésions de l'année civile (de janvier à décembre) à l'année glissante, commençant le jour du paiement de votre cotisation et valable pour douze mois, avec une année pleine d'abonnement à *L'Actualité Chimique* le cas échéant. Au démarrage de sa mise en place, cette formule concernait principalement les étudiants ; elle est maintenant effective pour tous les nouveaux membres qui se sont inscrits en cours d'année. Comme vous êtes très nombreux à avoir l'habitude de renouveler vos adhésions en cette période de l'année, nous vous rappelons cette démarche essentielle pour notre association. Vous serez bien sûr individuellement relancé dans les mois prochains en fonction de la date anniversaire de votre adhésion.

Renouvellement du Conseil d'administration

L'appel à candidatures pour les sièges à pourvoir*, lancé officiellement en août dernier, est maintenant clos et vous avez dû recevoir en ce début octobre les candidatures et le matériel de vote. **Vous êtes invités à voter** par voie postale (date limite de réception de votre bulletin : 5 novembre au matin) ou directement au siège de la SCF (250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris) le matin du **5 novembre** (9 h-10 h 30). Nous comptons sur votre participation massive à ce vote qui va construire le nouveau Conseil d'administration, organe décideur de notre association pour les trois prochaines années.

*Voir *L'Act. Chim., 432,* p. 58.

Neuvième séminaire SCF

La prochaine édition du forum annuel qui réunit le Conseil d'administration et des responsables d'entités de la SCF se tiendra les **3 et 4 décembre** prochain. Nous invitons les adhérents de la SCF à transmettre leurs remarques, attentes et propositions aux entités (divisions scientifiques, groupes thématiques, sections régionales, réseau des jeunes chimistes RJ-SCF) comme au Bureau national, si possible **avant le 8 novembre 2018**.

EuChemS : 7e Congrès et assemblée générale

L'Assemblée générale annuelle de l'EuChemS (l'Association européenne des sociétés de chimie) s'est tenue les 25 et 26 août dernier en préambule du 7e congrès (ECC7, Liverpool, 26-30 août). Parmi les faits importants, on notera la transformation de la Working Party « Chemistry and Energy » au stade de division de l'EuChemS au 1er janvier 2019 et nous sommes heureux de vous annoncer que c'est **Aline Auroux**, vice-présidente de la SCF, qui en prendra la présidence. Le deuxième fait important est l'implication forte de l'EuChemS dans l'Année internationale de la classification périodique, avec de nombreuses actions que vous aurez bientôt l'occasion de découvrir.

ChemPubSoc Fellows (Class 2016-2017)

Depuis 2015, le consortium ChemPubSoc Europe (dont la SCF fait partie) honore les personnes qui soutiennent les projets de publication européens au sein des sociétés chimiques nationales, favorisant ainsi l'édition et le rayonnement de la chimie en Europe (voir 2e de couv.). Sont ainsi honorés **Anny Jutand**, **Didier Astruc** et **Rinaldo Poli**. Leur prix leur a été remis lors du congrès ECC7 en août dernier à Liverpool.

L'Année de la chimie de l'école à l'université est lancée !

Cette année 2018-2019, qui concerne l'ensemble des acteurs de la communauté éducative et scientifique et va permettre à la chimie de rayonner partout en France, a été lancée le 4 octobre*.

À cette occasion, la SCF, en partenariat avec France Chimie (ex. Union des Industries Chimiques), a créé **l'Élémentarium**, un site Internet dédié au tableau périodique conçu pour les élèves, les étudiants et les enseignants, riche en informations : illustrations concrètes, données physico-chimiques et industrielles permettent de présenter les applications pratiques de chacun des éléments (y compris les quatre derniers). Nous vous invitons à découvrir ce tableau** et nous sommes heureux de vous offrir sa version « affiche » dans ce numéro (affiche téléchargeable sur le site dédié).

*Voir *L'Act. Chim., 432,* p. 1 et 50.
**www.lelementarium.fr

Prix des divisions 2018

Chimie organique

Prix de la division

• Didier Bourissou

Didier Bourissou a effectué ses études supérieures à l'ENS Paris. Agrégé de sciences physiques option chimie en 1995, il a préparé sa thèse au Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC, Toulouse) dans l'équipe de Guy Bertrand. Après un an en tant que scientifique du contingent au sein du Laboratoire Hétéroéléments et Coordination de l'École polytechnique (François Mathey, Pascal Le Floch), il est recruté en 1998 comme chargé de recherche CNRS au Laboratoire Hétérochimie Fondamentale et Appliquée (LHFA) de Toulouse. En 2002, il crée l'équipe « Ligands bifonctionnels et polymères biodégradables » (LBPB) qu'il anime depuis et qui compte une quinzaine de personnes d'horizons variés. Promu directeur de recherche CNRS en 2006, il est recruté professeur chargé de cours à l'École polytechnique.

Chimiste organicien de formation et chimiste moléculaire de sensibilité, Didier Bourissou développe des projets à la frontière

de la chimie organique, de la chimie organométallique et de la chimie des polymères. Ses travaux de recherche portent en particulier sur les composés des éléments principaux (phosphore, bore, silicium…) et les complexes de métaux de transition (or, cuivre, palladium…). Ils visent à mettre en évidence, étudier et exploiter de nouveaux modes de liaison et de nouvelles réactivités. On peut notamment citer ses travaux sur les ligands ambiphiles et les interactions métal-acide de Lewis, sur les ligands pinces non innocents et sur la chimie de l'or. Une part importante de l'activité de son équipe concerne la catalyse ainsi que la synthèse contrôlée de polymères biodégradables pour des applications en pharmacologie et en microélectronique. La plupart des projets combinent de façon très étroite études expérimentales et calculs théoriques.

Très impliqué dans l'administration de la recherche et l'animation scientifique, Didier Bourissou, qui dirige le LHFA depuis 2011, entretient des collaborations avec de nombreuses équipes de recherche en France et à l'étranger et a également des relations fortes avec divers partenaires industriels (Ipsen Pharma, Arkema, Sanofi, Minakem…). Il a été membre de la section 12 du Comité national du CNRS (2008-2012) et de divers « advisory boards » (*Organometallics* en 2012-2014, *Chem. Rev.* depuis 2015…). Il préside le Comité scientifique et éducatif des Olympiades internationales de chimie qui se tiendront à Paris en 2019.

Plusieurs prix ont déjà récompensé ses travaux : Prix Claviel Lespiau de l'Académie des sciences (2006), Prix Acros de la SCF (2009), Médaille d'argent du CNRS (2016). Il a été lauréat d'une bourse pour chercheur expérimenté de la Fondation Alexander von Humboldt (2011) et a été nommé Membre distingué junior de la SCF en 2013.

Prix Jean-Marie Lehn

• Michael Smietana

Michael Smietana a fait ses études à l'École Normale Supérieure de Paris avant de rejoindre le Laboratoire de Chimie Bioorganique de la Faculté de Pharmacie de Strasbourg pour y effectuer son doctorat sous la direction de Charles Mioskowski. Soutenue en 2001, sa thèse portait sur le développement de nouvelles méthodologies de synthèse et leurs applications à la synthèse totale des psammaplysines. Titulaire d'une bourse postdoctorale de l'OMS, il se spécialise par la suite en chimie des acides nucléiques dans le Laboratoire d'Eric Kool à l'Université de Stanford, où il s'intéresse notamment au développement d'une nouvelle voie d'accès à des dinucléotides cycliques. De retour en France, il intègre en 2004 en tant que maitre de conférences l'équipe de Jean-Jacques Vasseur au sein de l'Institut des Biomolécules Max Mousseron (Université de Montpellier). Il soutient son habilitation à diriger des recherches en 2010 et est promu professeur des universités en 2012 puis PR1 en 2017.

Ses recherches se situent dans le domaine de la chimie biologique et visent à développer des systèmes chimiques bio-inspirés capables de mimer des processus enzymatiques. En particulier, grâce à la synthèse d'une nouvelle famille de nucléotides modifiés par un acide boronique, ses travaux ont permis l'élaboration d'interrupteurs moléculaires basés sur la formation dynamique et programmable de liens internucléosidiques boronates. L'assemblage dynamique de ces nouvelles hélices peut ainsi être contrôlé de façon réversible par divers stimuli externes tels que des variations du pH ou la présence d'anions et permettent d'envisager l'élaboration d'architectures dotées de propriétés catalytiques programmables. Ces travaux lui ont notamment permis d'être lauréat du Programme Chercheur d'Avenir de la région Languedoc-Roussillon.

Il développe également de nouveaux catalyseurs bio-hybrides reposant sur un transfert de chiralité de la double hélice d'ADN vers des substrats prochiraux. Ces travaux, en collaboration avec l'équipe de Stellios Arseniyadis (Queen Mary University of London), ont récemment permis le développement de nouveaux systèmes catalytiques particulièrement efficaces et innovants.

• Guillaume Vincent

Guillaume Vincent, titulaire d'un DEA de chimie organique fine de l'Université Lyon 1 et d'un diplôme d'ingénieur de CPE Lyon en 2002, a effectué au cours de ce cursus un stage d'un an (2000-2001) au sein de Dupont Pharmaceuticals aux États-Unis, durant lequel il a participé à la mise au point de méthodes de formation de liaisons C-N et C-O par couplage de Chan-Lam avec Patrick Lam. Il a ensuite obtenu son doctorat en 2005 sous la direction de Marco Ciufolini (Université Lyon 1), au cours duquel il a effectué la synthèse du macrocycle de l'antifongique Soraphen, avec un co-financement du CNRS et de Bayer Cropscience, puis il a rejoint le laboratoire de Robert M. Williams (Colorado State University) pour un premier stage postdoctoral qui a abouti à la synthèse totale de la cribrostatine IV, un alcaloïde de la famille des tétrahydroisoquinolines. En 2007, il retourne en France pour un second postdoctorat dans l'équipe de Louis Fensterbank et Max Malacria (Université Pierre et Marie Curie, Paris) pour étudier des cyclisations radicalaires basées sur l'oxydation de carbanions et est nommé chargé de recherche CNRS à l'Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay (ICMMO, Université Paris-Sud) pour développer des cycloadditions [4+2] de nitroso Diels-Alder (NDA) avec Cyrille Kouklovsky. Depuis 2011, il développe de manière indépendante une thématique de recherche sur la chimie de l'indole qui mêle méthodologie et synthèse totale.

Prix Jean-Pierre Sauvage

• Tatiana Besset

Diplômée de l'École Nationale de Chimie de Clermont Ferrand (ENSCCF) en 2006, Tatiana Besset a obtenu son doctorat en chimie organique en 2009 sur un projet combinant la synthèse organique et la chimie médicinale à l'Université Joseph Fourier (Grenoble) dans le groupe d'Andrew E. Greene. Puis elle a effectué un stage postdoctoral dans le groupe de Frank Glorius (Université de Münster, All.), où elle a acquis une expertise dans le développement de nouvelles méthodologies pour la fonctionnalisation de liaisons C-H catalysée par du rhodium(III). En 2011, elle a rejoint l'équipe de J.N.H. Reek à l'Université d'Amsterdam où elle a travaillé en collaboration avec la compagnie Eastman sur des transformations mettant en jeu de la chimie supramoléculaire pour l'hydroformylation d'alcènes à température élevée.

Depuis 2012, elle est chargée de recherche au CNRS au sein du Laboratoire COBRA (Rouen) dans l'équipe « Synthèse de biomolécules fluorées » dirigée par Xavier Pannecoucke. Au cours de ces dernières années, elle a initié un programme de recherche basé sur le développement de nouvelles stratégies mettant en jeu la catalyse par des métaux de transition appliquées à la synthèse innovante de nouveaux synthons organiques, et en particulier de dérivés fluorés. Elle a obtenu son habilitation à diriger des recherches en janvier 2018.
Tatiana Besset est activement impliquée dans des actions nationales (GIS Fluor, trésorière adjointe de la section régionale Normandie de la SCF depuis 2013) et européennes (COST Action CA15106 CHAOS). Elle est auteure et co-auteure de 48 publications et deux brevets.
Lauréate en 2017 d'une bourse européenne ERC Starting Grant, elle a reçu cette année la Médaille de bronze du CNRS.

Prix Jean Normant

• Joseph Moran

Né à Montréal au Canada, Joseph Moran a préparé sa thèse en chimie organique avec André Beauchemin, professeur à l'Université d'Ottawa en 2009. Après six mois de recherche en chimie biologique au CNRC (Conseil national de recherche du Canada) avec John Pezacki, il a effectué un postdoctorat (bourse CRSNG) dans le groupe de Michael Krische à l'Université du Texas. En 2012, il rejoint l'Institut de science et d'ingénierie supramoléculaires (ISIS, Université de Strasbourg) en tant que maitre de conférences associé.
Ses recherches utilisent des concepts issus de la chimie des systèmes et de la chimie supramoléculaire afin de découvrir des catalyseurs pour la synthèse organique et pour comprendre les origines chimiques de la vie.
Au cours de sa carrière, il a reçu un « Marie Curie Career Integration Grant » (2013), le Thieme Journal Award (2013), un ERC Starting Grant (2015) et le prix Guy Ourisson du Cercle Gutenberg (2017).

Prix Marc Julia

• Joanna Wencel-Delord

Née à Poznan en Pologne, Joanna Wencel-Delord a obtenu son diplôme d'ingénieur chimiste de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, ainsi qu'un Master 2 en chimie moléculaire de l'Université Rennes 1 en 2007. Elle a effectué une thèse (2007-2010) dans le Laboratoire Sciences chimiques de Rennes (UMR CNRS 6226/ Université Rennes 1), sous la direction de Christophe Crévisy et Marc Mauduit, puis a rejoint le groupe de Frank Glorius à l'Université de Münster (All.) en 2011 en tant que postdoctorante pour travailler sur la thématique d'activation de liaisons C-H. Fin 2012, elle obtient un poste d'attachée temporaire d'enseignement et de recherche (ATER) à l'Université de Strasbourg dans l'équipe de Philippe Compain (Laboratoire de Chimie moléculaire, UMR CNRS 7509). Nommée chargée de recherche au CNRS en 2013, elle rejoint l'équipe SynCat dirigée par Françoise Colobert.
Ses recherches portent principalement sur l'activation de liaisons C-H asymétrique et la synthèse de composés à chiralité axiale. Elle s'intéresse également au développement de nouvelles méthodologies pour les couplages atroposélectifs C-N et la photocatalyse.
Elle est co-auteur de 36 publications et de deux brevets.

Témoignages de chimistes : la série continue !

Pour démarrer 2018-2019, Année de la chimie de l'école à l'université, la série Témoignages de chimistes de la SCF* nous entraine dans les sous-sols du musée du Louvre. Didier Gourier, professeur à Chimie ParisTech, nous raconte les analyses des œuvres d'art et du patrimoine au Centre de recherche et de restauration des Musées de France (C2RMF), avec l'accélérateur de particules AGLAÉ, devenu New AGLAÉ, inauguré en novembre 2017.

* www.societechimiquedefrance.fr/Temoignages-de-chimistes.html
Voir la vidéo : https://www.youtube.com/watch?v=kuHTuXse7FQ

Prix Henri Kagan

• Rémy Blieck

Après l'obtention d'un master 2 Chimie Biologie (parcours chimie organique) de l'Université Lille 1 (2014), Rémi Blieck a intégré l'équipe de Mathieu Sauthier dans l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS), puis a rejoint l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier (ICGM) pour y effectuer son doctorat. Ses travaux, réalisés au sein de l'équipe « Architecture moléculaire et matériaux nanostructurés » (AM2N) à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier (ENSCM), ont été dirigés par Florian Monnier et co-dirigés par Marc Taillefer.
Ses travaux de thèse se sont focalisés sur l'hydrofonctionnalisation intermoléculaire d'allènes terminaux, à l'aide d'un catalyseur à base de cuivre. Ces réactions donnent un accès rapide, régio- et stéréosélectif à des motifs allyliques hautement valorisables. Elles sont de plus totalement économes en atomes et évitent l'emploi de catalyseurs précieux ou toxiques. Les conditions mises au point ont permis la création de liaisons C-C, C-O et C-N avec respectivement des pronucléophiles carbonés, des acides carboxyliques et des amines. Il a été démontré pour la première fois qu'un système catalytique de cuivre, sans ligand additionnel, pouvait catalyser ces réactions sélectives en créant de la complexité à partir de substrats simples.
Après son doctorat en novembre 2017, il a rejoint l'équipe « Synthèse de biomolécules fluorées » du Laboratoire de Chimie Organique et Bioorganique-Réactivité et Analyse (COBRA, Rouen) dirigée par Xavier Pannecoucke, où il travaille actuellement avec Tatiana Besset sur le développement de méthodes originales pour l'activation de liaisons C-H.

Prix Dina Surdin

• Pierre Quinodoz

Diplômé de l'École polytechnique (2010), Pierre Quinodoz obtient en 2014 un master de chimie moléculaire spécialisé en synthèse organique. Il rejoint ensuite l'Institut Lavoisier de Versailles (UVSQ) pour préparer son doctorat sous la direction de François Couty et co-encadré par Karen Wright et Bruno Drouillat. Ses travaux portent sur la formation de liaisons triples carbone-carbone par génération de carbènes vinyliques à partir de tétrazoles. Ses recherches conduisent notamment au développement d'une voie de synthèse d'amines homopropargyliques ainsi qu'à la découverte de nouvelles plateformes moléculaires ayant des applications en chimie de ligation. Celles-ci permettent en effet de réaliser des réactions click de façon itérative, constituant ainsi un système de double agrafe moléculaire.

Après l'obtention de son doctorat en octobre 2017, il effectue actuellement un stage postdoctoral en agrochimie encadré par Alain de Mesmaeker au sein de Syngenta Crop Protection AG à Stein (Suisse), où il travaille sur la synthèse totale d'analogues de phytohormones, les strigolactones, qui font l'objet de recherches intensives depuis une dizaine d'années.

Chimie de coordination

• Jean-François Nierengarten

Après sa thèse effectuée à Strasbourg dans le Laboratoire de Chimie Organo-Minérale sous la direction de Jean-Pierre Sauvage et Christiane Dietrich-Buchecker, puis son postdoctorat à l'ETH (Zürich, Suisse) sous la direction de François Diederich, Jean-François Nierengarten est nommé chargé de recherche au CNRS en 1996. Aujourd'hui directeur de recherche à l'École européenne de Chimie, Polymères et Matériaux de Strasbourg (UMR 7042), c'est un expert internationalement reconnu dans de nombreux domaines de la chimie – chimie des fullerènes, des complexes cuivreux luminescents, chimie supramoléculaire – qui a su largement dépasser les champs traditionnels de la chimie de synthèse pour être un précurseur dans de nouveaux domaines à l'interface avec les matériaux.

Avec son équipe, il a été l'un des premiers à reconnaitre le potentiel des complexes cuivreux en tant que matériaux luminescents, une thématique qui est aujourd'hui un axe de recherche majeur de la chimie moléculaire du cuivre. Il a ainsi développé une chimie de coordination originale alliant le développement de matériaux luminescents et l'élaboration de systèmes sophistiqués, sièges de processus photo-induits. On lui doit également un ensemble de travaux importants et très innovants dans le domaine des porphyrines, en particulier la préparation de nombreux systèmes supramoléculaires par coordination apicale de métalloporphyrines avec des ligands azotés. Il a ainsi élaboré des systèmes photo-actifs originaux et montré qu'il était possible de contrôler le dépliement de macromolécules multi-porphyriniques par action de diverses contraintes externes. Les thématiques abordées sont vastes et vont de la synthèse à des applications dans le domaine des matériaux moléculaires en passant par l'élaboration d'édifices supramoléculaires à propriétés électroniques originales.

Sa production scientifique est tout à fait hors norme (265 publications, 17 chapitres d'ouvrage), avec de nombreux articles dans des journaux à fort impact (plus de 9 600 citations, indice h = 53). Il est membre des « editorial boards » de *Chemical Communications* et *Chemistry - A European Journal*. Sa notoriété se concrétise aussi par de très nombreuses conférences sur invitation dans des congrès internationaux et par plusieurs distinctions, dont le prix Catalán-Sabatier de la Société Royale de Chimie Espagnole en 2013.

Chimie du solide

Prix de thèse

• Édouard Boivin

Après un DUT de génie chimique, une licence de chimie-physique à l'Université de Caen et un master de physico-chimie des matériaux à l'Université de Bordeaux, Édouard Boivin a effectué sa thèse intitulée « Cristallochimie de phosphates de vanadium comme électrodes positives de batteries Li-ion et Na-ion » entre le Laboratoire de Réactivité et de Chimie des Solides (Amiens) et l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, sous la direction de C. Masquelier, J.-N. Chotard et L. Croguennec. Ce travail avait pour but d'explorer de nouveaux phosphates de vanadium (principalement de structure tavorite) et de revisiter certains déjà bien connus. Les synthèses de compositions ciblées ont été réalisées selon des procédures variées (voies tout solide, hydrothermale, sol-gel) afin de stabiliser d'éventuelles phases métastables et d'ajuster la microstructure impactant les performances électrochimiques de tels matériaux. Ces composés ont ensuite été décrits en détail, depuis leurs structures moyennes, grâce aux techniques de diffraction (DRX sur poudres ou sur monocristaux et DN) jusqu'aux environnements locaux, en utilisant la spectroscopie (RMN, XAS, IR et Raman). Les diagrammes de phases et les processus d'oxydoréduction impliqués au cours de l'insertion/extraction de lithium dans/depuis ces matériaux ont été étudiés grâce à des techniques *operando* (DRX et XAS). La compréhension de ces mécanismes permettant de mettre en évidence les raisons des limitations électrochimiques de ces composés, la synthèse de nouveaux matériaux peut maintenant être développée avec de meilleures performances. Ces études révèlent, entre autres, que la versatilité de la chimie du vanadium avec un large nombre de degrés d'oxydation (V^{2+} à V^{5+}), stabilisés dans des environnements très différents, ouvre la voie vers de nouveaux matériaux dont les contraintes imposées par le champ cristallin offrent des propriétés électrochimiques attractives. Ces travaux avaient déjà été récompensés par le premier prix de thèse de la section Hauts-de-France de la SCF. Dans ces travaux, les performances des matériaux en batteries Li(Na)-ion sont uniquement dues à l'activité électrochimique du métal de transition. Toutefois, il est possible de stocker davantage d'énergie en impliquant des réactions électrochimiques mettant en jeu les anions. Récemment, l'activation réversible du couple $O^{2-}/(O_2)^{n-}$ a été mise en évidence dans des oxydes de métaux de transition 4d (Ru) et 5d (Ir). Le coût et la masse de ces métaux étant un frein à leur utilisation à grande échelle, il est nécessaire de revenir à des systèmes réels à base de métaux 3d. Mais comment activer la formation et stabiliser les trous sur l'oxygène au voisinage de métaux 3d, moins électronégatifs que leurs homologues 4d et 5d ? C'est à cette problématique qu'Édouard Boivin tente de répondre au cours de son postdoctorat dans le département des matériaux de l'Université d'Oxford (R.-U.), dans le groupe de Peter G. Bruce.

Vers de nouvelles perspectives en optoélectronique organique

Complexes de bore de colorants de type curcuminoïde

Le diféruloylméthane **1** (*figure 1*), ou curcumine, est un pigment naturel de couleur orange, extrait du rhizome du *Curcuma longa*. L'introduction aux extrémités du squelette 1,6-heptadiène-3,5-dione de groupes aromatiques auxochromes permet d'accéder à une large famille de curcuminoïdes, solubles dans les solvants organiques et (photo)chimiquement stables, dont les propriétés optiques de leurs complexes de bore peuvent être modulées sur un large spectre allant du visible au proche infrarouge (PIR). Les propriétés photophysiques de ces molécules sont remarquables et laissent entrevoir des perspectives prometteuses dans le domaine des diodes électroluminescentes organiques (OLED), des lasers et cellules solaires organiques [1-2].

États excités singulets et triplets dans les dispositifs organiques

L'état excité singulet de plus basse énergie S_1 est peuplé à partir de l'état fondamental S_0 (*figure 2*) par absorption d'un photon d'énergie égale à celle séparant les niveaux des orbitales moléculaires frontières haute occupée (HO) et basse vacante (BV). Cette transition électronique ainsi que le retour vers S_0 avec émission de lumière, la fluorescence, interviennent avec conservation du spin électronique. S_1 peuple l'état triplet T_1, situé à plus basse énergie, selon le processus de croisement intersystème. Ce dernier ainsi que la relaxation de T_1 vers S_0, avec émission de phosphorescence par exemple, s'accompagnent d'un retournement du spin, ce qui explique que la durée de vie du T_1 est longue et que sa phosphorescence est généralement difficile à observer en solution à température ambiante. Néanmoins, même en l'absence d'une manifestation ostensible du T_1 par émission de lumière, cet état est toujours présent dans le diagramme énergétique et peuplé à divers degrés selon les composés et les conditions expérimentales. Un enjeu clé dans le domaine des matériaux organiques à propriétés optiques est justement de comprendre et maitriser l'influence de cet état « fantôme » sur le fonctionnement du dispositif.

Le cas de l'OLED

La couche émettrice d'une OLED est le siège de la rencontre des charges positives (trous) et négatives (électrons) produites par excitation électrique du dispositif. Électron et trou se combinent pour former un état excité, ou exciton, dont la désactivation radiative donne lieu à l'électroluminescence. Compte tenu de la dégénérescence des états S_1 et T_1, la combinaison statistique des charges forme 25 et 75 % d'excitons respectivement singulets et triplets [3]. Le rendement de la diode est donc limité à 25 % pour un matériau fluorescent. L'utilisation d'émetteurs phosphorescents est forcément plus avantageuse mais n'est pas adaptée à la production d'une gamme suffisamment large de couleurs, notamment vers la partie bleue du spectre lumineux. Pour profiter à plein de la statistique de spin avec des molécules fluorescentes, la solution est de réduire fortement l'écart d'énergie ΔE entre les états S_1 et T_1 afin qu'un processus de croisement intersystème retour puisse prendre place (*figure 2*) et permettre aux excitons triplets d'alimenter le vivier des singulets. Pour cela, ΔE doit être suffisamment faible ($\leq$ 100 meV) car cette énergie représente une barrière d'activation sur le chemin de T_1 à S_1 qui doit être franchie efficacement en conditions de fonctionnement de l'OLED. La relaxation par fluorescence des excitons singulets formés à retardement à partir du T_1 s'ajoute alors à celle des 25 % issus de la combinaison directe électron-trou et on peut espérer atteindre ainsi 100 % d'efficacité. Ce concept, proposé en 2012 par Chihaya Adachi, repose sur le phénomène de fluorescence retardée devenu très populaire désormais sous le terme TADF (« thermally activated delayed fluorescence ») [4]. La contribution du triplet, qui joue ici le rôle de réservoir d'énergie pour le singulet, est largement bénéfique à la performance de l'OLED. Mais dans d'autres secteurs d'applications, la contribution du triplet peut s'avérer au contraire délétère.

Comment minimiser l'influence des états triplets dans les lasers et cellules solaires organiques ?

L'inversion de population entre les niveaux S_0 et S_1 du colorant ou semi-conducteur organique, requise pour l'effet laser, est généralement réalisée sous pompage optique intense en régime pulsé [5]. La conséquence est la production d'un nombre élevé d'excitons dans le matériau, en particulier des triplets qui, compte tenu de leur durée de vie longue, s'accumulent et contribuent à augmenter le seuil de déclenchement laser. Diverses stratégies existent pour canaliser l'évacuation des excitons triplets selon des mécanismes photophysiques qui provoquent leur extinction [5]. Réduire ΔE pour instaurer un croisement intersystème inverse efficace pourrait-il permettre d'endiguer l'accumulation des excitons triplets [6] ? Dans une cellule solaire organique, un état triplet localisé à basse énergie par rapport à l'état fondamental (c'est-à-dire que ΔE est grand) représente un puits d'énergie susceptible de piéger les porteurs de charge produits par le rayonnement solaire avant que ces derniers n'aient pu atteindre le circuit extérieur [7]. Élever l'énergie des états triplets des semi-conducteurs constituant l'hétérojonction devrait permettre de réduire cette consommation indésirable de charges électriques.

Relation structure moléculaire-faible ΔE

La stratégie de réduction de l'écart énergétique ΔE, clé pour accéder aux matériaux TADF pour les OLED, pourrait s'avérer payante pour l'optimisation de cellules photovoltaïques et lasers organiques. Cependant, ces deux applications nécessitent des molécules dont la caractéristique est une transition S_0-S_1 fortement permise, exprimée par une valeur élevée du coefficient d'absorption molaire de la loi de Beer-Lambert,

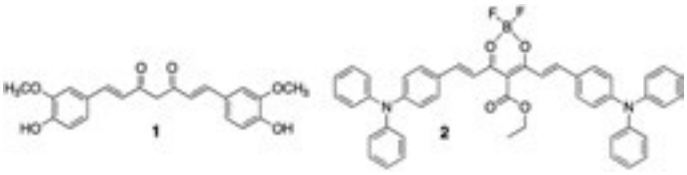


Figure 1 - Structure de la curcumine (**1**) et du complexe de bore de son dérivé **2**.

afin d'assurer l'efficacité de collecte des photons dans une cellule solaire et d'émission stimulée à l'origine de l'effet laser. Or cette condition n'est pas remplie avec les molécules TADF dont la conception repose sur l'assemblage dans une géométrie quasi orthogonale de groupes donneur et accepteur d'électron [4]. La séparation spatiale des orbitales moléculaires HO et BV qui en résulte diminue bien l'énergie d'échange *J* entre électrons non appariés dans les états S_1 et T_1, et donc $\Delta E = 2J$. Mais l'inconvénient de ces molécules donneur-accepteur de géométrie distordue en vue d'autres applications que les OLED réside dans le faible recouvrement orbitalaire entre HO et BV qui rend la transition S_0-S_1 fortement défavorisée, voire interdite.

Les dérivés de la curcumine

Nous avons conçu le dérivé **2** (*figure 1*) contenant deux groupements triphénylamine donneurs d'électron aux extrémités du système conjugué et le motif BF_2 pour renforcer le caractère attracteur du noyau β-dicétone [1]. La voie de synthèse est simple et économique. Une réaction « one-pot » de condensation de l'aldéhyde aromatique avec l'acétylacétonate en présence de trifluorure de bore fournit **2** à l'échelle du gramme avec des rendements proches de 70 %. Cette molécule est plane et caractérisée par une conjugaison électronique étendue se rapprochant de celle caractéristique de colorants bien connus, les cyanines. Elle présente une forte absorption de lumière dans le visible (environ 100 000 mol^{-1} L cm^{-1} pour le coefficient d'absorption molaire) et émet une fluorescence intense en solution et à l'état solide dont le spectre s'étend du rouge lointain au PIR. Bien que son schéma orbitalaire ne réponde pas au critère de séparation spatiale des HO et BV, la molécule **2** présente la particularité d'émettre une fluorescence retardée, propriété qui explique le rendement proche de 10 % à 720 nm inégalé à ce jour pour une OLED basée sur un matériau organique [1]. Des calculs de chimie quantique ont mis en évidence un mécanisme particulier de couplage entre états électroniques excités et des modes de vibrations moléculaires à l'origine de la faible valeur de ΔE. Contrairement aux molécules TADF types, la molécule **2** et certains de ses dérivés montrent une combinaison unique de propriétés d'émission retardée et stimulée dans le PIR [1] et photovoltaïque [2]. Un rendement de conversion supérieur à 4 % a été obtenu pour une cellule solaire organique basée sur la molécule **2** et un dérivé du fullerène.

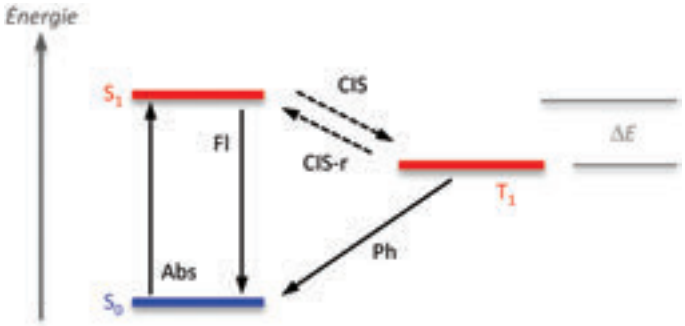


Figure 2 - Schéma simplifié des états électroniques d'un chromophore organique (Abs : absorption ; FI : fluorescence ; Ph : phosphorescence ; CIS : croisement intersystème ; CIS-r : croisement intersystème retour).

Perspectives

La poursuite de nos travaux vise à exploiter les propriétés photophysiques des complexes de bore de curcuminoïdes pour la mise au point de cellules solaires et lasers organiques performants. En particulier, nous espérons parvenir à la réalisation d'un laser organique fonctionnant en pompage continu ou électrique, objectif qui reste un enjeu majeur sur le plan fondamental et présente un fort potentiel d'application. La fabrication à bas coût de dispositifs photoniques plastiques et leur intégration dans des technologies innovantes dédiées à la détection ultrasensible par exemple intéressent la bioimagerie et l'environnement, mais également le diagnostic médical. Dans cadre du déploiement d'une médecine ambulatoire, on pourrait imaginer la conception d'un kit jetable basé sur un laser organique miniaturisé pour le test diagnostique de maladies infectieuses réalisé à proximité du patient.

[1] Kim D.-H., D'Aléo A., Chen X.-K., Sandanayaka A.S.D., Yao D., Zhao L., Komino T., Zaborova E., Canard G., Tsuchiya Y., Choi E., Wu J.W., Fages F., Brédas J.-L., Ribierre J.-C., Adachi C., High-efficiency electroluminescence and amplified spontaneous emission from a thermally activated delayed fluorescent near-infrared emitter, *Nat. Photon.*, **2018**, *12*, p. 98.

[2] Archet F., Yao D., Chambon S., Abbas M., D'Aléo A., Canard G., Ponce-Vargas M., Zaborova E., Le Guennic B., Wantz G., Fages F., Synthesis of bioinspired curcuminoid small molecules for solution-processed organic solar cells with high open-circuit voltage, *ACS Energy Lett.*, **2017**, *2*, p. 1303.

[3] Xu R.-P., Li Y.-Q., Tang J.-X., Recent advances in flexible organic light-emitting diodes, *J. Mater. Chem. C*, **2016**, *4*, p. 9116.

[4] Uoyama H., Goushi K., Shizu K., Nomura, H., Adachi C., Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence, *Nature*, **2012**, *492*, p. 234.

[5] Forget S., Chénais S., *Organic-Solid-State Lasers*, Springer, **2013**.

[6] Kuehne A.J.C., Gather M.C., Organic lasers: recent developments on materials, device geometries, and fabrication techniques, *Chem. Rev.*, **2016**, *116*, p. 12823.

[7] Menke S.M., Ran N.A., Bazan G.C., Friend R.H., Understanding energy loss in organic solar cells: toward a new efficiency regime, *Joule*, **2018**, *2*, p. 25.

Cette fiche a été réalisée par **Anthony D'Aléo**, chargé de recherche au CNRS dans le laboratoire Building-Blocks for Future Electronics (UMI 2002 CNRS-Ewha-Yonsei, Séoul, Corée du Sud, anthony.daleo@cnrs.fr), **Elena Zaborova**, maitre de conférences (zaborova@cinam.univ-mrs.fr), et **Frédéric Fages**, professeur, au Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille (frederic.fages@univ-amu.fr).

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

Abonnez-vous pour un an (numéros spéciaux inclus)

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

	Abonnement papier + électronique*		Abonnement électronique seul*	Abonnement multiple**
	France	Étranger	France / Étranger	France / Étranger
Particuliers	☐ 105 €	☐ 110 €	☐ 55 €	(pour les lycées et les institutions)
Lycées	☐ 120 €	☐ 140 €	☐ 70 €	☐ 420 €
Institutions	☐ 205 €	☐ 220 €	☐ 155 €	☐ 420 €

* Courriel obligatoire ** Adresse IP obligatoire (cet abonnement correspond à un abonnement papier + dix abonnements électroniques + l'accès aux archives de la revue)

Complétez votre collection

Les sommaires de tous les numéros peuvent être consultés sur notre site www.lactualitechimique.org

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

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

- ☐ La chimie supramoléculaire (juin-juil.-août 2018) : 32 €
- ☐ Chimie et développement durable (mars-avril 2018) : 32 €
- ☐ Polymères de demain, boosters d'innovations (oct.-nov. 2017) : 32 €
- ☐ Chimie et miniaturisation (mai-juin 2017) : 32 €
- ☐ La sonochimie, ou comment les ultrasons font vibrer la chimie ! (sept. 2016) : 20 €
- ☐ Chimie et transition énergétique (juin-juil.-août 2016) : 32 €
- ☐ L'électrochimie au cœur des sciences (oct.-nov. 2015) : 32 €
- ☐ La chimie fête la lumière (juin-juil. 2015) : 32 €
- ☐ Chimie organique et moléculaire : les défis du XXIe siècle (fév.-mars 2015) : 32 €
- ☐ La chimie et la ville de demain. Colloque Recherche de la Fédération Gay-Lussac (nov. 2014) : 24 €
- ☐ 2014, Année internationale de la cristallographie (juil.-août-sept.-oct. 2014) : 32 €
- ☐ Modéliser et simuler la chimie (fév.-mars 2014) : 32 €
- ☐ La chimie mène l'enquête, saison 2 (oct.-nov. 2013) : 32 €
- ☐ Biotechnologies et chimie : nouveaux développements (juin-juil.-août 2013) : 32 €
- ☐ CO_2, où en sommes-nous ? (fév.-mars 2013) : 32 €
- ☐ Toxicologie environnementale et humaine (oct.-nov. 2012) : 32 €
- ☐ Danses avec les spins. La résonance magnétique nucléaire en chimie (juin-juil.-août 2012) : 32 €
- ☐ Fibres et textiles chimiques : matériaux du XXIe siècle (fév.-mars 2012) : 32 €
- ☐ Le rayonnement synchrotron, une lumière pour comprendre la chimie (oct.-nov. 2011) : 15 €

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

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

Dernières parutions :

- Chimie, aéronautique et espace (sept. 2018) : 25 €
- La chimie et les sens (janv. 2018) : 25 €
- La chimie et les grandes villes (sept. 2017) : 25 €
- Chimie, dermo-cosmétique et beauté (janv. 2017) : 25 €
- Chimie et changement climatique (sept. 2016) : 25 €
- Chimie et expertise : santé et environnement (janv. 2016) : 25 €
- Chimie et cerveau (sept. 2015) : 25 €
- Chimie et expertise : sécurité des biens et des personnes (janv. 2015) : 25 €
- Chimie et technologies de l'information (sept. 2014) : 25 €
- Chimie et transports (janvier 2014) : 24 €
- Chimie et enjeux énergétiques (sept. 2013) : 24 €

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

Bon de commande

Nom ..... Prénom .....

Adresse (pour les particuliers, préciser l'adresse personnelle) .....

.....

Code postal ..... Ville ..... Pays .....

Tél ..... Fax ..... Courriel .....

Adresse IP (pour l'abonnement multiple) .....

Montant total de la commande (frais de port inclus) **:**

Mode de règlement

- ☐ sur facturation (joindre obligatoirement le bon de commande)
- ☐ par chèque bancaire ou postal libellé à l'ordre de la SCF ☐ souhaite recevoir une facture acquittée
- ☐ par virement bancaire ou postal

  France Société Générale Paris Seine Amont, 03081/00037265820/87 CCP Paris 30041 Compte 070786U020/90

  Étranger IBAN FR7630003030810003726582087 Swift.Sogefrpp
- ☐ par carte bancaire (Visa, Eurocard Mastercard) ☐☐☐☐ ☐☐☐☐ ☐☐☐☐ ☐☐☐☐ Validité ☐☐/☐☐

  Cryptogramme visuel (les trois derniers chiffres du numéro imprimé au dos) ☐☐☐

L'Actualité Chimique

SCF, Service Abonnement, 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris. Tél. : 01 40 46 71 66/60.

abonnement@lactualitechimique.org - www.lactualitechimique.org

Collection Chimie et ...

laboutique.edpsciences.fr

Fondation de la Maison de la Chimie

edp sciences