

N° 437 - FÉVRIER 2019

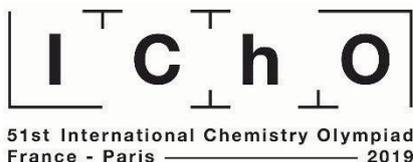
# **l'actualité chimique**

LE JOURNAL DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

**2020,  
L'OPEN ACCESS ?**

.....  
BIOÉTHANOL :  
TRAQUER LES  
POLLUANTS  
.....

.....  
BASF :  
LA NEUTRALITÉ  
CO<sub>2</sub> ?  
.....



51st International Chemistry Olympiad  
France - Paris 2019

**Recrutement de bénévoles  
pour les Olympiades Internationales de Chimie !**  
Du 19 au 29 juillet 2019,  
**les Olympiades Internationales de Chimie auront lieu à Paris**  
et nous avons besoin de vous pour les organiser !

***Les IChO... qu'est-ce que c'est ?***

Un concours international de très haut niveau en chimie pour des jeunes de moins de 20 ans non spécialisés en chimie !



***Les IChO, ce sont aussi :***

- ✓ Des moments de partage et de convivialité avec les élèves et/ou les représentants de près de 80 pays,
- ✓ Des moments de découverte de Paris, de musées, de lieux prestigieux : cérémonie d'ouverture à la Maison de la chimie, de clôture à l'UNESCO, visite du musée du Louvre, du château de Versailles, de la Cité des Sciences et de l'Industrie...
- ✓ Un défi à relever pour notre équipe !

***Nous recherchons en particulier :***

- **des guides** : étudiant•e•s motivé•e•s par le contact avec d'autres cultures et le fait de rencontrer de nouvelles personnes, parlant français, anglais et si possible une autre langue, pour accompagner 4 étudiants étrangers pendant tout le séjour. Pas de connaissance en chimie nécessaire pour ce poste.
- **des responsables de salle de laboratoire** : des chercheurs/chercheuses, doctorant•e•s, profs... ou autres chimistes pour gérer une salle de labo et préparer/encadrer l'épreuve pratique. Une habitude à encadrer des TP sera utile ici !
- **des assistant•e•s de laboratoire** : seront précieux et précieuses ici des étudiant•e•s en chimie (L3, M1, M2, BTS, CPGE 2<sup>e</sup> année, grandes écoles...) pour aider les responsables de labo à faire en sorte que l'épreuve pratique se passe bien.
- **des membres du secrétariat scientifique** : pour nous aider à gérer les sujets, les copies, les réunions de jury, l'épreuve écrite... Pas besoin ici non plus de s'y connaître en chimie, mais de l'énergie et de la motivation à revendre.

**Cela vous intéresse ? Vous avez des questions ?  
N'hésitez pas, venez vivre cette expérience unique !!**

Postulez en envoyant votre CV avant le 31 mars 2019

à [recrutement.icho2019@laligue.org](mailto:recrutement.icho2019@laligue.org)

Besoin de plus d'informations sur l'hébergement, la disponibilité nécessaire, les tâches spécifiques à chaque rôle... ?

Écrivez à [contact-icho2019@laligue.org](mailto:contact-icho2019@laligue.org) ou appelez Mathilde Routier au 01 55 55 43 22

et consultez le site Internet [www.icho2019.paris](http://www.icho2019.paris)



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  
**Directeur de la publication** : Marc Taillefer  
**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. Colombar, C. de Novion, K. Fajerwerg, D. Fauque,  
S. Félix, J.-P. Foulon, J. Fournier, Y. Génisson, T. Hamaïde, 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 2019 – Tous droits de reproduction réservés  
Dépôt légal : février 2019

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.



## ÉDITORIAL

Le respect de la planète à la une, par **P. Pineau**

## CLIN D'ŒIL ÉTYMOLOGIQUE

À propos de cyanures, par **P. Avenas**

## CHRONIQUE

L'homéopathie à l'épreuve d'Avogadro, par **J.-C. Bernier**

## POINT DE VUE

Un temps révolu, celui des hannetons, par **P. Laszlo**

## À PROPOS DE

Dialogue entre thermodynamique et chimie organique : manipuler avec soin concepts et vocabulaire, par **J. Lalande** et **G. Poli**

Précis de nomenclature en chimie inorganique, par **J. Capitolis**,  
**S. Delacroix**, **X. Frogneux**, **E. Medina**, **N. Rey**, **L. Tinat** et **S. Carencio**

## 2020, L'OPEN ACCESS ?

Réaction des chercheurs au Plan S : trop loin, trop risqué ?

Lettre ouverte des chercheurs aux agences européennes de financement, aux académies, universités, instituts de recherche et décideurs

A-t-on encore besoin des sociétés d'édition scientifique ?, par **P. Garrigues**

Les publications scientifiques en open access : l'Europe se pose-t-elle les bonnes questions ?, par **C. Grosset-Fournier**

## RECHERCHE ET DÉVELOPPEMENT

**Prix Chercheur confirmé 2018 de la division Chimie physique**

Catalyseurs alternatifs pour les technologies hydrogène : une approche bio-inspirée, par **V. Artero**

**Prix Recherche Innovation 2017 de l'interdivision Énergie**

Les contaminants métalliques traqués par la spectrométrie atomique dans le bioéthanol, par **C.-P. Lienemann**, **C. Sánchez-Rodríguez**, **J.-P. Vidal** et **J.-L. Todolí**

## INDUSTRIE

BASF, l'ambition d'une croissance neutre en CO<sub>2</sub>, par **P. Pineau**

## QUE VOYEZ-VOUS ?

Un peu de magie autour de billes liquides, par **J.-C. Hannachi**

## HISTOIRE DE LA CHIMIE

L'élaboration des théories cinétiques au XX<sup>e</sup> siècle, par **A. Dumon**

## EN BREF

## LIVRES ET MÉDIAS

## AGENDA

## ACTUALITÉS DE LA SCF

## UN POINT SUR

Fiche n° 62 : Le graphène : une couche parfaite de carbone pas si nouvelle que cela !, par **P. Colombar**

Fiche n° 63 : Les synthons biosourcés porteurs d'innovations dans le domaine des polymères, par **L. Avérous**



### Couverture :

Que voyez-vous ? (voir p. 37)

Conception graphique : Mag Design ([www.magdesign.fr](http://www.magdesign.fr))

# La prodigieuse histoire du nom des éléments

*Vous connaissez les « Clins d'œil étymologiques » de Pierre Avenas, qui paraissent chaque mois dans L'Actualité Chimique. Depuis près de six ans, Pierre Avenas nous y conte les origines des mots de la chimie et leurs histoires. Voici enfin le livre...*

*Un livre de Pierre Avenas  
avec la collaboration de  
Minh-Thu Dinh-Audouin*

ISBN 978-2-7598-2302-4  
272 pages couleur  
19 € TTC prix public



Cet ouvrage reprend l'ensemble des articles déjà publiés, largement complétés et actualisés par l'auteur, qui va encore plus loin, avec l'aide de notre collègue Minh-Thu Dinh-Audouin. Richement illustré, il raconte les histoires des noms d'éléments dans tous les sens du terme : qu'ils soient des éléments de la nature (la terre, l'eau, plantes et animaux...), des éléments constitutifs du vivant (l'ADN, les protéines, les oligoéléments...) et des matériaux (métaux, polymères...), ou encore des éléments du tableau périodique de Mendeleïev, entièrement parcouru au fil des chapitres.

Quel est le rapport entre l'ADN, la noix et Jupiter, entre l'hémoglobine, Mars et Iron Man, le nickel et les 7 nains, ou encore les chats, la menthe, la térébenthine, Éric Emmanuel Schmidt, le polystyrène et Raymond Queneau ?

Le lecteur découvre que les noms des éléments sont souvent révélateurs des inspirations et des rêves d'hommes et de femmes. L'histoire prodigieuse de ces noms l'emmène vers des mondes insoupçonnés : la nature, l'astronomie, l'histoire, la littérature, les voyages, et même les légendes et la mythologie.



Société Chimique de France

edpsciences

[laboutique.edpsciences.fr](http://laboutique.edpsciences.fr)



## Le respect de la planète à la une

L'évolution vers une chimie plus respectueuse de l'environnement est inéluctable parce que les citoyens du monde entier la revendiquent. Il est vrai que la chimie issue du pétrole a laissé des traces sur la planète.

Qu'ils soient dans des institutions de recherche académiques ou des centres de recherche industriels, les chercheurs intègrent dans leur feuille de route des procédés plus verts, plus doux, plus neutres. Dans ce numéro, trois articles en témoignent : l'approche bio-inspirée dans les technologies hydrogène, la traque des contaminants du bioéthanol et le programme ambitieux du numéro un de l'industrie chimique, BASF, qui vise la neutralité CO<sub>2</sub>.

On pourrait ajouter le point de vue de Pierre Lazlo, qui revient sur la recension, en 1962, du livre *Silent spring* qui dénonçait les méfaits des pesticides. Au lecteur d'apprécier le titre et la nostalgie des invasions de hannetons.

### Quand on joue avec les ordres de grandeur et les mots

Bien sûr, vous pensez au « clin d'œil étymologique » de Pierre Avenas qui gravite ce mois-ci autour d'un poison. Pour tous ceux qui aiment les mots et la rubrique, la Rédaction vous annonce la parution chez EDP Sciences du livre *La prodigieuse histoire du nom des éléments*, une compilation de ses articles publiés depuis près de six ans dans nos colonnes, enrichis et illustrés.

Moult fois, il vous arrive de dire « à dose homéopathique ». La chronique de Jean-Claude Bernier vous donnera un éclairage tout autre et malicieux avec l'infiniment grand : le nombre d'Avogadro.

Dans le registre des noms et des mots, on trouve la nomenclature et dans ce numéro, un article qui va convaincre les plus récalcitrants à se plonger dans le Précis de nomenclature de chimie inorganique.

Enfin, pour attiser votre regard, une nouvelle rubrique intitulée « Que voyez-vous ? ». À part ceux qui ont fait la manip, je ne suis pas sûre que vous trouviez au premier coup d'œil. Pour les jeunes, le côté magique et merveilleux de la chimie pourrait les attirer... autant que les fiches pédagogiques attirent enseignants et lycéens. N'oublions pas que nous sommes en pleine Année de la chimie, de l'école à l'université !

### Que penser du Plan S, l'accès libre aux publications ?

Ce plan était en gestation, mais il s'appliquera en Europe à partir de 2020, et les chercheurs, les sociétés savantes et les éditeurs avaient jusqu'au 1<sup>er</sup> février pour faire part de leurs remarques et éventuelles contre-propositions. C'est sans doute une évolution inéluctable du partage des résultats et avancées scientifiques, mais est-ce que tous les avantages et inconvénients ont été analysés ? Qui seront les gagnants et les perdants ? Nous vous proposons trois points de vue ; à vous d'en juger et de partager vos idées, réactions et suggestions.

Bonne lecture, et au mois prochain pour un numéro double consacré aux startups de la chimie.

**Patricia Pineau**  
Rédactrice en chef

## Index des annonceurs

ChemPubSoc Europe	p. 20	Fondation de la Maison de la Chimie	p. 8
CultureSciences-Chimie	p. 17	IUPAC 2019	4 <sup>e</sup> de couv.
EDP Sciences	p. 2, 8	UdPPC	p. 38

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 cyanures

On reconnaît sous *chlorure* le grec *khloros*, « vert », le chlore étant vert, et sous *iodure* le grec *iôdês*, « violet », d'où Gay-Lussac a tiré en 1813 le nom de l'iode à cause de « la belle couleur violette » de sa vapeur. C'est aussi à Gay-Lussac que l'on doit, en 1815, le mot *cyanure* formé sur le grec *kuanos*, « bleu », pour une raison liée à un événement marquant dans l'histoire de la couleur bleue, histoire qui remonte à l'Antiquité.

### Pierres, émaux et pigments bleus chez les Anciens

En grec, *kuanos* désignait plusieurs substances minérales bleues, naturelles ou artificielles, le *bleu égyptien* (silicate de calcium et de cuivre), le *smalt* (de l'italien *smalto*, « émail ») à base d'oxyde de cobalt, l'*azurite* (carbonate de cuivre hydraté, notamment celui de Chypre : *kuanos kuprios*), et le fameux *lapis-lazuli*, dont le beau bleu profond est dû à son constituant principal, la lazurite (aluminosilicate de sodium et de calcium, une zéolithe qui accueille des ions chlore, sulfate et soufre). Ce mot *lapis-lazuli* vient du latin *lapis*, *lapidis*, « pierre » (cf. en français, *lapidaire*), et du nom de cette pierre bleue en latin médiéval, *lazulum*, lui-même issu par l'arabe de son nom en persan, *lāzward*. C'est aussi de *lazulum* que vient en espagnol *azul*, « bleu, azur », et en français *azur*, ainsi que *lazurite* et *azurite* en minéralogie. Le grec *kuanos*



Le lapis-lazuli comporte des inclusions de pyrite de fer, prises jadis pour de l'or.

désignait plus généralement la couleur bleue, l'*azur* (en latin *cæruleum*, mot lié sans doute à *caelum*, « ciel »), et Pline l'Ancien emprunte au grec les mots *cyaneus* pour le plumage bleu du martin-pêcheur, *cyanus* pour le bleu et *cyanos* pour des minéraux bleus, d'où finalement en français l'élément *cyano-*, « bleu », comme dans *cyanobactérie*, « algue bleue ».

À la suite de l'Antiquité, on a continué à utiliser ces substances, notamment le lapis-lazuli venant pour l'Europe de mines d'Afghanistan, donc « d'au-delà des mers », d'où le nom *bleu outremer* du pigment extrait de cette pierre semi-précieuse. Et c'est au début du XVIII<sup>e</sup> siècle, alors que les ressources en lapis-lazuli devenaient insuffisantes pour satisfaire des besoins croissants, que la découverte inopinée d'un autre pigment bleu est arrivée opportunément.

### L'émergence du bleu de Prusse

Cela s'est passé à Berlin vers 1706, alors qu'un certain Heinrich Diesbach, fabricant de couleurs, préparait un colorant rouge à base de cochenille, par son procédé habituel à base entre autres de sulfate ferreux et de potasse. Manquant de potasse fraîche, Diesbach se contenta d'une potasse de récupération, malgré les résidus de matière animale qu'elle contenait : la conséquence fut aussi spectaculaire qu'inattendue, puisqu'au lieu du rouge, il obtint du bleu. On a constaté ensuite que ce bleu venait de la réaction entre le sel ferreux et la matière animale (qui, on l'a compris plus tard, apportait de l'azote). C'est ainsi qu'est né un pigment bleu qui allait connaître un grand avenir, nommé d'abord *Berlinerblau*, puis *Preussischblau* en allemand, *bleu de Prusse* en français, *Prussian blue* en anglais, *azul de Prusia* en espagnol.

Il fallut attendre 1782 pour que le chimiste suédois Scheele tire de ce bleu de Prusse un acide nommé par Guyton de Morveau *acide prussique*. Plus tard, Gay-Lussac a étudié cet acide, montrant qu'il comportait le radical CN, qu'il a nommé en 1815 *cyanogène*, c'est-à-dire « qui génère le bleu (de Prusse) ». En même temps, il renommait l'acide prussique *acide hydrocyanique*, et finalement *acide cyanhydrique* (H-C≡N). Le constituant essentiel du bleu



Bleu de Prusse.

de Prusse est en effet le ferrocyanure ferrique hydraté :  $(\text{Fe}^{3+})_4 [\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .

Et voilà pourquoi le grec *kuanos*, « bleu », se voit dans *cyanure*, où le radical *cyano-* est associé au suffixe *-ure*.

### Le suffixe -ure en chimie

Dans la *Méthode de nomenclature chimique* de 1787, Lavoisier et ses collègues écrivaient : « Nous trouvons dans ces trois mots comparables, carbure, sulfure & phosphure [...] un moyen de donner une idée exacte de combinaisons analogues, & de les distinguer d'avec tous les autres composés. » Ce texte instaurait l'usage du suffixe *-ure* en chimie, adopté en particulier par Gay-Lussac pour le *cyanure* en 1815. On voit que le suffixe s'ajoute au radical du mot latin de base, en l'occurrence ici : *carbo*, *carbonis* ; *sulfur*, *sulfuris* ; *phosphorus*, *phosphori* ; *cyanus*, *cyani*, alors que sont formés sur le génitif de ces mots les noms des acides carbonique (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), phosphorique (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) et cyanique (HOCN), dont le sel est un *cyanate*.

Un cas particulier : on connaît l'acide hétérocyclique (CN)<sub>3</sub>(OH)<sub>3</sub>, l'acide *cyanurique*, où l'adjectif n'est pas formé sur *cyanure*, mais sur *cyano-* et *-urique* « relatif à l'urée », cet acide étant un dérivé de l'urée.

En anglais, à la place de *-ure*, on emploie le suffixe *-ide* de *oxide* (d'ailleurs emprunté à la *Nomenclature* de 1787), d'où les formes distinctes de *cyanide* et *cyanuric acid*. Idem en allemand : *Cyanid* et *Cyanursäure*.

### Épilogue pour finir en queue de...

En dehors de la chimie, le suffixe *-ure* est courant en français dans les mots abstraits (cf. *nomenclature*) et en zoologie, où l'élément *ure* signifie « queue » du grec *oura*, « queue ». Ainsi, le mot *oxyure* ne désigne pas un dérivé de l'oxygène, mais un vilain petit ver parasite dont la queue (*ure*) est en pointe (*oxy*) !

Référence : Delamare F., *Le bleu de Prusse, un destin inattendu*, in *Bleus en poudres, De l'art à l'industrie, 5 000 ans d'innovation*, chap. 5, Mines-ParisTech Presses, Paris, 2007.

Pierre AVENAS\*,  
ex directeur de la R & D dans l'industrie chimique.

\*pier.avenas@orange.fr

## L'homéopathie à l'épreuve d'Avogadro

Dans une récente tribune intitulée « Homéopathie : « Il faut dérembourser » » [1], 131 membres des Académies de médecine, de pharmacie et des sciences, dont d'éminents biochimistes, expliquaient pourquoi la collectivité n'avait pas à prendre en charge l'homéopathie. Déjà en mars 2018, un billet incendiaire signé par des médecins qualifiait cette pratique de « charlatanisme ».

Cette polémique entre la médecine traditionnelle et l'homéopathie n'est pas nouvelle, commençant dès son invention. Son initiateur, Samuel Hahnemann, médecin qui ne croyait plus aux traitements médicaux, décidait au début du XIX<sup>e</sup> siècle de « soigner le mal par le mal » en fabriquant, par précaution cependant, des doses infinitésimales d'actifs. Également chimiste, il publia une méthode de dosage du fer et du plomb dans le vin qui lui réussit. Exerçant à Leipzig, il est accusé en 1820 d'exercice illégal de la médecine ; il se réfugie d'abord à Köthen puis dès 1835 à Paris où il soigne et guérit plusieurs personnalités parisiennes. Il meurt en 1843 – il est enterré au cimetière du Père-Lachaise. Dans chacune de ses résidences successives, ses adeptes et opposants ont polémique, parfois violemment.

### Les produits

En tant que chimistes, examinons un peu le processus de fabrication des « granules » qui constituent l'essentiel de la panoplie des médicaments homéopathiques. Sont d'abord préparées les « souches » de diverses origines : végétales comme la plante arnica, minérales comme  $As_2O_3$ , organiques d'origine animale. Le principe de l'invention hahnemanienne est de trouver des substances qui créent les maladies dont souffre le patient, mais très diluées pour en éviter les effets !

Il existe deux types de préparations :

- La dilution centésimale hahnemanienne (CH), à partir d'une souche solubilisée dans une solution hydroalcoolique : on prépare la « teinture mère », qui est diluée au centième ( $10\text{ cm}^3/1\text{ litre}$ ), soit 1 CH. Puis cette solution est à nouveau diluée au centième, soit 2 CH, puis une nouvelle fois, etc., avec à chaque fois un facteur de dilution de  $10^{-2}$ .
- La dilution K dite korsakovienne (CK), inventée en 1832 par le docteur russe Simeon N. Korsakov : un seul récipient est utilisé ; vidé de la teinture mère, on « estime » qu'il reste sur ses parois de l'ordre de 1 % de la solution. On rince une première fois le récipient avec de l'eau pure pour obtenir alors la dilution 1 K, et ainsi de suite pour les eaux de rinçage qui sont diluées (2 K, 3 K, 4 K...).

Entre chaque dilution ou rinçage, les récipients avec les solutions diluées sont fortement agités : c'est la « dynamisation ». À la fin des processus, la solution est pulvérisée sur des

granules poreuses de sucre et lactose qui sont ensuite séchées, puis mises en nombre de 60 à 80 dans des petits tubes de couleurs variées.

### Combien de molécules ?

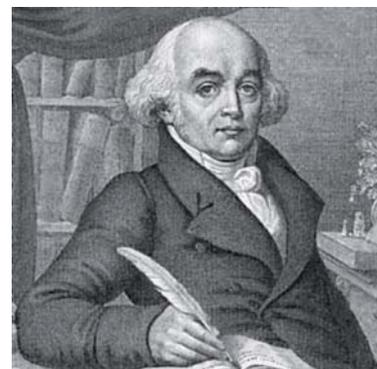
Supposons que dans la teinture mère nous ayons approximativement une mole de la substance active. On sait que grâce à la valeur extraordinaire du nombre d'Avogadro – rappelée il y a peu par l'article de M. Santelli [2] et maintenant précisée par le CODATA (Comité de données pour la science et la technologie) à  $6,02214076 \times 10^{23}$  –, il y aura dans un litre de solution normale, en simplifiant, de l'ordre de  $10^{24}$  molécules élémentaires de la substance active dans la teinture mère initiale. Les diverses opérations de CH ou de CK vont diminuer à chaque fois de  $10^{-2}$  la concentration, et donc le nombre de molécules.

En regardant le *tableau*, on peut voir que le nombre de molécules diminue très vite en fonction du nombre d'opérations. Si en analytique on veut préciser la dilution et l'identification du composé actif, pour 1 CH, un dosage identifie facilement une concentration de 1 % ; dès 3 CH, il faut solliciter les spécialistes des dosages de traces au ppm, et pour 5 CH ceux des ultra-traces à 0,1 ppb de précision. Quant à 6 CH, on chatouille la limite de détection à 0,001 ppb de la plupart des instruments d'analyse. Pour 12 CH, il n'y aurait plus qu'une malheureuse molécule dans la solution. Je sais bien que pour les insectes, certains par chimiotropisme sexuel savent détecter une molécule de phéromone, mais dans nos labos, avec tout l'arsenal de séparateurs et spectromètres de masse couplés, on va rarement plus loin que 0,01 ng/L, soit 0,01 ppb ; au-delà débute la « *terra incognita* ».

On notera que pour les traitements préventifs de la grippe, l'Influenzinum est dosé à 9 CH et on trouve encore quelques ultra-traces non mesurables ( $10^6$  molécules et dilution  $10^{-18}$ ), alors que pour les états grippaux, l'Oscillococinum® est à 200 K ; il ne reste alors que le souvenir d'une quelconque concentration.

### Les arguments

Pour les partisans, c'est la dynamisation obtenue par agitation des solutions qui a de l'influence et pas la présence ou non



Samuel Christian Hahnemann (1755-1843).

	0	1 CH	2 CH	3 CH	4 CH	5 CH	6 CH	...	8 CH	10 CH	12 CH	14 CH
<b>Nombre de molécules</b>	$10^{24}$	$10^{22}$	$10^{20}$	$10^{18}$	$10^{16}$	$10^{14}$	$10^{12}$	...	$10^8$	$10^4$	1	?
<b>Dilution</b>	1	$10^{-2}$	$10^{-4}$	$10^{-6}$	$10^{-8}$	$10^{-10}$	$10^{-12}$	...	$10^{-16}$	$10^{-20}$	$10^{-24}$	
<b>Précision dosage</b>		%	0,01 %	1 ppm		0,1 ppb	1 ppt limite					



de principe actif. C'est grâce à ces opérations que l'eau garde la mémoire du produit utilisé. On tombe alors dans une autre polémique : celle de la « mémoire de l'eau » initiée par une publication sur l'influence de solutions très diluées d'antisérum [3]. La controverse célèbre après 1988 porta sur une légère modification du temps de relaxation des  $H^+$  en RMN dans des solutions dynamisées qui gardaient le souvenir des substances solubilisées, modification qui ne fut pas confirmée par des équipes internationales. Les arguments des homéopathes tenaient non sur les nombres ridiculement faibles de principe actif, mais sur la modification de la structure de l'eau – par analogie avec d'autres fluides comme les cristaux liquides qui développaient une structure ordonnée macroscopique, en oubliant que dans ceux-ci on avait affaire à des macromolécules en interaction.

En fait, en dépit des contradictions scientifiques et analytiques, l'argument le plus fort en leur faveur reste les millions de patients qui ont recours aux traitements homéopathiques et qui s'en trouvent bien, qu'ils soient remboursés ou non en automédication. Les opposants ne peuvent ignorer cet argument et constater que l'homéopathie a bien un effet, mais ils l'assimilent à l'« effet placebo ». Un placebo est une pilule ou un cachet qui ne renferme aucun principe actif. Les médecins familiers des phases d'essai de nouvelles molécules de médicaments en double aveugle connaissent bien cet effet. Il arrive en effet que dans une cohorte de patients soumis non au vrai médicament mais au placebo, certains ressentent la disparition des symptômes de la maladie dont ils souffraient. Le simple fait de le prescrire à un patient contribue à améliorer son état, notamment dans les affections qui ont une composante psychologique forte comme le mal de dos, l'anxiété, un mal-être chronique. Cela montre évidemment qu'un effet psychologique fort déclenche dans le cerveau la production de neurotransmetteurs pouvant masquer ou chasser les douleurs. Certaines études vont plus loin : l'une présentée par le Pr Ted J. Kaptchuk identifie des variations génétiques individuelles

qui mettent un certain nombre de patients dans une catégorie de « meilleurs répondeurs » à ces mécanismes [4]. Une publication récente de la Northwestern University va jusqu'à identifier des caractéristiques anatomiques du cerveau comme le volume subcortical ou sensorimoteur en couplage dans la région préfrontale qui rendent certains patients souffrant de douleurs chroniques plus sensibles aux « faux médicaments » [5].

On savait déjà que la chimie du cerveau était complexe [6] et que des molécules telles la sérotonine, les endorphines, la dopamine, secrétées lors d'activités comme le sport, la marche en montagne, le bricolage, les hobbies... permettaient de se sentir mieux physiquement, d'oublier ses douleurs et finalement de retrouver la santé. Décidément, que de champs de recherche s'ouvrent en chimie et biologie pour comprendre le fonctionnement de cet organe précieux !

Alors, allopathie, homéopathie ? Faudra-t-il rembourser les placebos ? Ma raison positiviste et mon intuition pragmatique se battent ; j'en ai mal au crâne et cours chercher... mon paracétamol !

**Jean-Claude Bernier**

Janvier 2019

[1] *L'Express*, déc. 2018, n° 3518, p. 46, [www.lexpress.fr/actualite/sciences/homeopathie-la-mise-au-point-des-academiciens\\_2051168.html](http://www.lexpress.fr/actualite/sciences/homeopathie-la-mise-au-point-des-academiciens_2051168.html)

[2] Santelli M., De l'énormité du nombre d'Avogadro à la pollution, *L'Act. Chim.*, 2018, 433, p. 8.

[3] Davenas E. et al., Human basophil degranulation triggered by very dilute antiserum against IgE, *Nature*, 1988, 333, p. 816.

[4] Kaptchuk T.J., Miller F.G., Placebo effects in medicine, *N. Engl. J. Med.*, 2015, 373, p. 8.

[5] Vachon-Preseau E. et al., Brain and psychological determinants of placebo pill response in chronic pain patients, *Nat. Commun.*, 2018, 9, 3397.

[6] *Chimie et cerveau*, M.-T. Dinh-Audouin, D. Olivier, P. Rigny (coord.), EDP Sciences, 2016.

## Un temps révolu, celui des hannetons

J'illustre ici la diversité des matériaux de l'historien, la riche et combien dissonante polyphonie des sources, par un texte polémique. Il s'agit de la recension que publia *Chemical and Engineering News* dans son numéro du 1<sup>er</sup> octobre 1962 (pages 60-63). Chacun des membres de l'American Chemical Society reçoit cet hebdomadaire. L'ouvrage recensé était *Silent Spring*, le chef d'œuvre de Rachel Carson [1].

L'auteur de l'article, William J. Darby, éminent universitaire, était alors à la tête du département de biochimie dans la Faculté de médecine de l'Université Vanderbilt (Nashville, Tennessee).

Son titre donne le ton de cette note de lecture : « *Silence, Miss Carson.* » Autrement dit, « *Taisez-vous, Mademoiselle Carson* », ou, plus crûment, « *Ta gueule, la Carson.* » Pourquoi une telle animosité ? Le propos est justement de réduire au silence cette dénonciatrice des méfaits des pesticides, et, sinon, de l'ensemble des produits chimiques, du DDT tout particulièrement.

Aux États-Unis, l'ensemble de l'industrie chimique emboîta le pas au Dr. Darby. On s'efforça de présenter Rachel Carson comme une illuminée, ridiculisant ses arguments, dénonçant l'insuffisance des données qu'elle présentait, peut-être surtout en usant de son émotion face à la dévastation du monde naturel pour la discréditer, car ce faisant, elle renonçait à l'objectivité du chercheur.

On le perçoit aisément, dès l'intitulé de l'article : y participe une violente misogynie. Un livre écrit par une femme ne peut qu'être biaisé – tel est le rejet réflexe sous-jacent.

Mais le texte de Darby ne se contente pas de solliciter le racisme anti-femmes du lectorat. Il présente une réponse logique et rationnelle au propos de Carson : pourquoi y aurait-il lieu de se méfier des produits chimiques ? Ils ont été mis sur le marché seulement après étude extensive de leur possible nocivité ; on doit faire confiance à la législation et aux organismes de contrôle et de certification.

C'est l'argument d'autorité. Son paternalisme va de pair avec la misogynie qui leste l'ensemble de cette recension. Pour en citer la conclusion : « *Les scientifiques responsables devraient lire ce livre pour prendre la mesure de l'ignorance de ceux qui écrivent sur ce sujet et de la tâche d'éducation qui nous échoit.* »

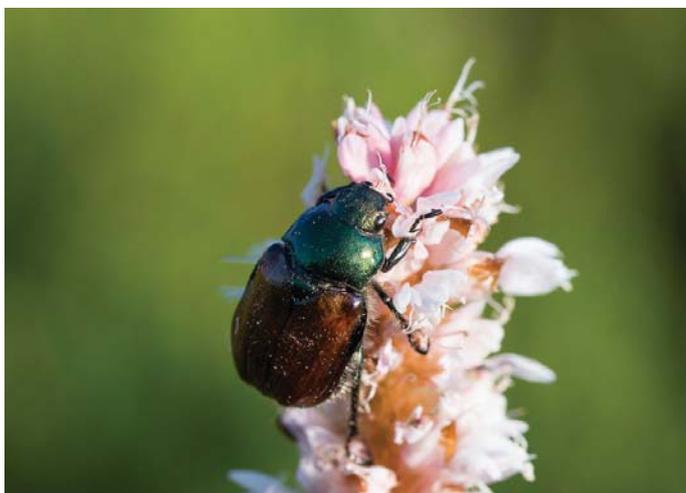
Ce n'est pas là le seul argument opposé à *Silent Spring*. Il se double de la menace de la rareté, de la disparition des ressources nutritives : « *Les scientifiques ont tous admis que le recours aux produits chimiques par l'agriculture est essentiel pour alimenter la population mondiale en augmentation et pour maintenir des niveaux acceptables de vie et de santé.* »

Je terminerai sur un autre point, redevable lui aussi – ô combien – de l'intérêt des historiens. C'est la tension, voire l'opposition, entre la science de laboratoire et la science naturelle – celle d'observation du monde naturel, l'histoire naturelle, comme on la dénomma. Darby, un biochimiste, représentait la communauté des chercheurs de la première catégorie. Carson, formée qu'elle était à la science de laboratoire, se présentait comme porte-parole de la seconde école, celle de scientifiques-citoyens rousseauistes – aux États-Unis, dans



*Silent Spring*, best-seller international, connu un grand succès en France (sous le titre de *Printemps silencieux*) et fut relayé par la presse nationale. Six semaines seulement après sa publication chez Plon en mai 1963, il en était à sa troisième impression. La préface était signée par Roger Heim, directeur du Musée national d'histoire naturelle et président de la Société botanique de France, cofondateur en 1948 de l'Union internationale pour la conservation de la nature, qui avait également écrit un livre d'avertissement environnemental en 1952, *Destruction et Protection de la nature* (Armand Colin).

Source : Mark Stoll, Rachel Carson's *Silent Spring*, a book that changed the world, *Environment & Society Portal* ([www.environmentandsociety.org/exhibitions/silent-spring/silent-spring-international-best-seller](http://www.environmentandsociety.org/exhibitions/silent-spring/silent-spring-international-best-seller), consulté le 24 janvier 2019). Visuel réalisé par l'auteur à partir des originaux de la Beinecke Library, YCAL MSS 46 Box 62 f. 1108. Reproduit avec autorisation.



Hanneton des jardins (*Phyllopertha horticola*), parc naturel régional du Pilat, 2017 (Hélène Rival, CC BY-SA 4.0).

la descendance de Thoreau. Nous dirions aujourd'hui, tout simplement, écologistes.

Pourquoi suis-je aussi sensible à cette dimension de la polémique anti-Carson et anti-*Silent Spring*? Parce que ma vocation de scientifique germa dès l'école maternelle – celle du

quartier de la Bajatière, à Grenoble. Notre institutrice se nommait Mademoiselle Guillet. À bien des égards, c'était une enseignante-née.

Un beau matin, elle nous dit : « *J'ai décidé de ne pas vous faire cours aujourd'hui. Dans la cour, il y a une invasion de hannetons. C'est bien plus intéressant. Allons les voir ensemble.* »

Cet épisode des hannetons – aujourd'hui presque complètement disparus, du fait des insecticides – me marqua. Je lui dois, je le répète, d'avoir privilégié les sciences aux lettres.

[1] Carson R., *Silent Spring*, Houghton Mifflin Company, 1962.

**Pierre LASZLO,**

professeur honoraire à l'École polytechnique et à l'Université de Liège, membre du Groupe d'histoire de la chimie de la Société Chimique de France.

\* [clouds-rest@wanadoo.fr](mailto:clouds-rest@wanadoo.fr)

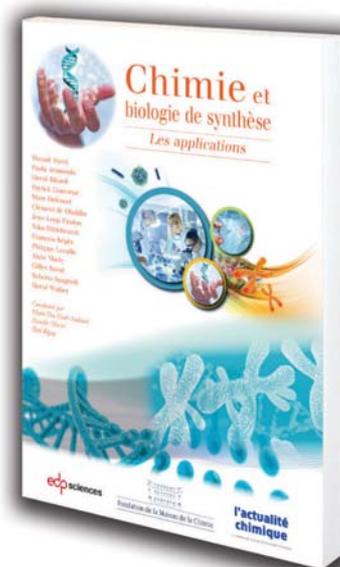
## Dernière parution de la collection **CHIMIE ET...**

### **Chimie et biologie de synthèse** *Les applications*

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

Il se passe en biologie de synthèse ce qui s'est passé en chimie aux siècles précédents. La connaissance des éléments chimiques, de la nature des réactions et des liaisons chimiques a conduit à l'explosion d'une industrie chimique qui a bouleversé nos vies quotidiennes. Aujourd'hui la connaissance du génome d'un organisme et la capacité de le modifier profondément ou même d'insérer des gènes qui n'existent pas dans la nature (ingénierie du génome) permettent le contrôle de fonctions biologiques complexes de cet organisme vivant.

La biologie de synthèse sait ainsi amener les organismes simples (bactéries, levures) à « faire le travail » qu'on souhaite, comme produire un médicament ou réaliser des réactions chimiques autrement inatteignables. Elle donne ainsi progressivement naissance à une toute nouvelle branche industrielle capable de bouleverser tant la gestion de la santé (médicaments, diagnostics) que celle de l'environnement (gestion des ressources ou gestion des déchets organiques). Des chercheurs et des industriels viennent ici expliquer d'une manière compréhensible, appuyée sur des exemples, leurs recherches et leurs réalisations. Les perspectives de la biologie de synthèse – si impressionnantes qu'on la qualifie souvent de créatrice de nouveaux organismes vivants parce qu'elle crée de nouveaux génomes donc de nouvelles machineries enzymatiques – apparaissent dans un contexte concret.



ISBN : 978-2-7598-2315-4  
256 pages couleur  
Prix : 25 € TTC

Commandez en ligne sur [laboutique.edpsciences.fr](http://laboutique.edpsciences.fr)

**edp sciences**

## Dialogue entre thermodynamique et chimie organique : manipuler avec soin concepts et vocabulaire

### Prologue

L'utilisation d'une terminologie correcte est primordiale dans les sciences, et notamment lors de l'enseignement dans le secondaire comme dans le supérieur. En particulier, chaque discipline a développé et consolidé au fil du temps ses propres termes, qui font consensus au sein de chaque communauté scientifique. Ainsi peuvent parfois survenir de petits « malentendus » entre disciplines connexes. Ceci est illustré ici avec, d'un côté, la science des systèmes en équilibre et, de l'autre, celle qui étudie les composés organiques et leurs transformations.

### Dialogue

Jacques et Claire sont deux doctorants. Le premier est un physico-chimiste, alors que la deuxième a opté pour la chimie organique. Ils se rencontrent à l'arrêt de bus devant la fac.

#### Physico-chimiste

« Bonjour Claire, comment vas-tu ? »

#### Chimiste organicien

« Ça va, merci Jacques, mais après le séminaire que j'ai présenté, je me sens un peu fatiguée. Un petit café me fera du bien. »

#### Physico-chimiste

« Oui, bien sûr. Mais tu me sembles quand même un peu contrariée. N'est-ce pas ? »

#### Chimiste organicien

« Bah, disons, juste un peu pensive. »

#### Physico-chimiste

« Pourquoi ? »

#### Chimiste organicien

« Eh bien, je me pose des questions au sujet de la réversibilité. Pourtant, c'est un sujet que je pense maîtriser plutôt bien. »

#### Physico-chimiste

« Intéressant. Continue s'il te plaît. »

#### Chimiste organicien

« Une réaction, à mon avis, peut être réversible ou irréversible. Si elle est irréversible, j'utilise une seule flèche [1] qui va de la gauche vers la droite, des réactifs aux produits ; si elle est réversible, j'utilise deux flèches, de sens opposés. »

#### Physico-chimiste

« Bah, pas vraiment d'accord. »

#### Chimiste organicien

« Hum, pourquoi ? »

#### Physico-chimiste

« Pour un physico-chimiste, une transformation chimique, modélisée par une réaction chimique unique [2], est fondamentalement irréversible, au sens où elle ne se déroule, dans des conditions données, que dans une seule direction. Et c'est dû au second principe de la thermodynamique : il n'y a que dans un seul sens que l'entropie de l'univers peut augmenter [3]. Par ailleurs, si l'on se limite à l'aspect thermodynamique (le bilan) en ignorant totalement la cinétique, la réaction chimique est associée à une équation que l'on note, en chimie physique, avec un signe « = » entre les deux membres.

En outre, dans un système monophasé, une transformation, même thermodynamiquement très favorisée, n'est jamais rigoureusement totale et n'épuise pas le(s) réactif(s) limitant(s). Et, même très défavorisée, elle ne restera jamais totalement limitée à l'état des seuls réactifs. L'entropie de mélange vient contrebalancer les différences d'énergie libre de Gibbs [4] entre réactifs et produits. »

#### Chimiste organicien

« Ah bon ! Je préfère mes flèches à ton signe « = », qui ne me parle pas. Mes réactifs ne sont pas égaux à mes produits ! Et, donc, on devrait toujours utiliser deux flèches ? Je n'ai jamais vu, par exemple, une étape de déprotonation d'alcool par NaH, décrite avec deux flèches ! La différence de  $pK_a$  entre le couple dihydrogène/hydrure et le couple alcool/alcoolate est tellement grande ! »

#### Physico-chimiste

« Eh oui, mais même ! »

#### Chimiste organicien

« De plus, du dihydrogène se forme et se dégage, non ? Comment cette réaction pourrait ne pas aller complètement et irréversiblement vers la droite ? »

#### Physico-chimiste

« Ah mais tu prends un exemple assez complexe : là nous quittons les systèmes monophasés pour des systèmes ouverts ! Effectivement, tu ne peux pas parler de transformation réversible dans ce cas : la réversibilité implique la possibilité d'une transformation inverse, mais sans augmentation de l'entropie de l'univers (enseignement de Carnot et Clausius) [5]. La « réversibilité d'une transformation » est donc un concept purement idéal [6], mais fondamental et plus restrictif que la « réversibilité d'une réaction » comme tu l'entends.

Si je te suis bien, tu invoques plutôt une « réversibilité cinétique » : dans les conditions opératoires où tu réalises ta transformation, elle peut se dérouler dans un sens et dans l'autre, par exemple une estérification de Fischer ou une acétalisation de cétone, sans utilisation d'un procédé d'élimination de l'eau formée. Mais peut-être penses-tu aussi au caractère « renversable » de ta transformation ? Autrement dit, au fait qu'elle puisse, selon les conditions opératoires, se dérouler soit dans un sens

(l'acétalisation, en éliminant l'eau formée), soit dans l'autre (la désacétalisation par hydrolyse de l'acétal) ? »

### Chimiste organicien

« Écoute, la chimie organique ne fait pas de distinction entre « système ouvert » et « système fermé » en relation à la réversibilité/irréversibilité, ni entre « réaction » et « transformation ». Je comprends le concept « idéal » dont tu parles, mais réserver les termes « réversibilité/irréversibilité » aux systèmes thermodynamiques chamboulerait la terminologie de concepts clés de la chimie organique. Même s'il n'y a pas une distinction nette entre « réaction réversible » et « réaction irréversible » dans le sens où un chimiste expérimental l'entend. Il est cependant pratique de distinguer les deux cas de figure, par exemple en utilisant une valeur agréée de la constante d'équilibre comme démarcation. Es-tu d'accord ? »

### Physico-chimiste

« Eh bien, n'oublie pas que la valeur numérique de la constante d'équilibre fait référence à des conditions standard de concentrations, qui diffèrent souvent des conditions de réactions utilisées en chimie organique. N'oublie pas non plus que la thermodynamique ne s'occupe pas de l'échelle du temps, mais juste de l'énergie libre de Gibbs relative entre réactifs et produits. Par exemple, bien que cela puisse te sembler étrange, la conversion du diamant en graphite, ainsi que la réaction entre le sucre (ou la cellulose) et le dioxygène pour donner dioxyde de carbone et eau, sont des transformations « spontanées » selon la terminologie thermodynamique, étant associées à une augmentation d'entropie de l'univers lorsqu'elles sont réalisées de manière isotherme et isobare. Selon la thermodynamique, « spontané » signifie « ça arrivera un jour ». Mais bien sûr, tu ne verras pas – je l'espère pour toi – du diamant se transformer en graphite, ni du sucre ou un arbre prendre feu tout seul. Ces réactions ne pourront pas être observées à notre échelle car le diamant et le sucre sont cinétiquement stables, mais cela est une affaire de cinétique et pas de thermodynamique. »

### Chimiste organicien

« Je conviens avec toi que la valeur de  $K^\circ$  fait référence à des conditions standard de concentrations. Par ailleurs, les transformations spontanées mais infiniment lentes auxquelles tu fais allusion ne nous intéressent pas en chimie organique expérimentale : seules comptent des réactions suffisamment rapides !

Néanmoins, une distinction fondée sur les valeurs de la constante d'équilibre permet souvent de différencier les « réactions réversibles » – associées à un équilibre rapide entre réactifs et produits – des « réactions irréversibles » – très favorisées thermodynamiquement (mais aussi cinétiquement) –, où le retour de produits vers les réactifs est pratiquement négligeable.

Ainsi par exemple, un système subissant une transformation « irréversible » verra pratiquement toujours son évolution rester sous régime de contrôle cinétique car il lui sera pratiquement impossible d'atteindre l'équilibre thermodynamique dans un temps raisonnable. En revanche, en condition de « réversibilité », l'interconversion entre réactifs et produits est rapide (de l'ordre de quelques minutes ou quelques heures) et le régime de contrôle cinétique initial pourra souvent être progressivement remplacé par un régime de contrôle thermodynamique où l'équilibre sera établi. Cette distinction est importante pour un chimiste expérimentateur car, lors de réactions compétitives, ces deux régimes peuvent être associés à des typologies de réactions différentes, et donc conduire à des résultats distincts. Font partie des

transformations irréversibles la majorité des transferts protoniques associés à un  $\Delta pK_a$  supérieur ou égal à, disons, 10, un bon nombre de substitutions nucléophiles et d'éliminations, notamment si le groupe partant est neutre ( $N_2$  ou  $H_2O$ ), donc pas ou peu nucléophile, la majeure partie des substitutions électrophiles, les additions de nucléophiles forts (organométalliques, hydrures) sur des groupes carbonyle, la majeure partie des réactions de Diels-Alder, le couplage entre deux espèces radicalaires...

Mais la chimie organique implique également des étapes endergoniques, telles que la formation d'intermédiaires à haute énergie (carbanions, carbocations, radicaux), ou des transformations réversibles, comme les additions de nucléophiles faibles (eau, alcools, ions halogénure, ions carboxylate...) sur des groupes carbonyle et sur des dérivés d'acides carboxyliques. Or, si une réaction est réversible, il est parfois possible de modifier sa sélectivité en fonction du mode opératoire. Comme dit précédemment, le contrôle cinétique initial peut favoriser un produit alors que le contrôle thermodynamique qui s'établit ensuite peut favoriser un autre produit. Il y a de nombreux cas de ce type en chimie organique.

En conclusion, une transformation « spontanée » selon la « terminologie thermodynamique » est forcément « irréversible », étant associée à une augmentation d'entropie de l'univers. Il y a donc deux concepts distincts et en conflit entre eux, l'un thermodynamique et l'autre à caractère cinétique, qui revendiquent les adjectifs « réversible/irréversible », et je ne pense pas que la chimie expérimentale puisse s'adapter à changer son vocabulaire ! »

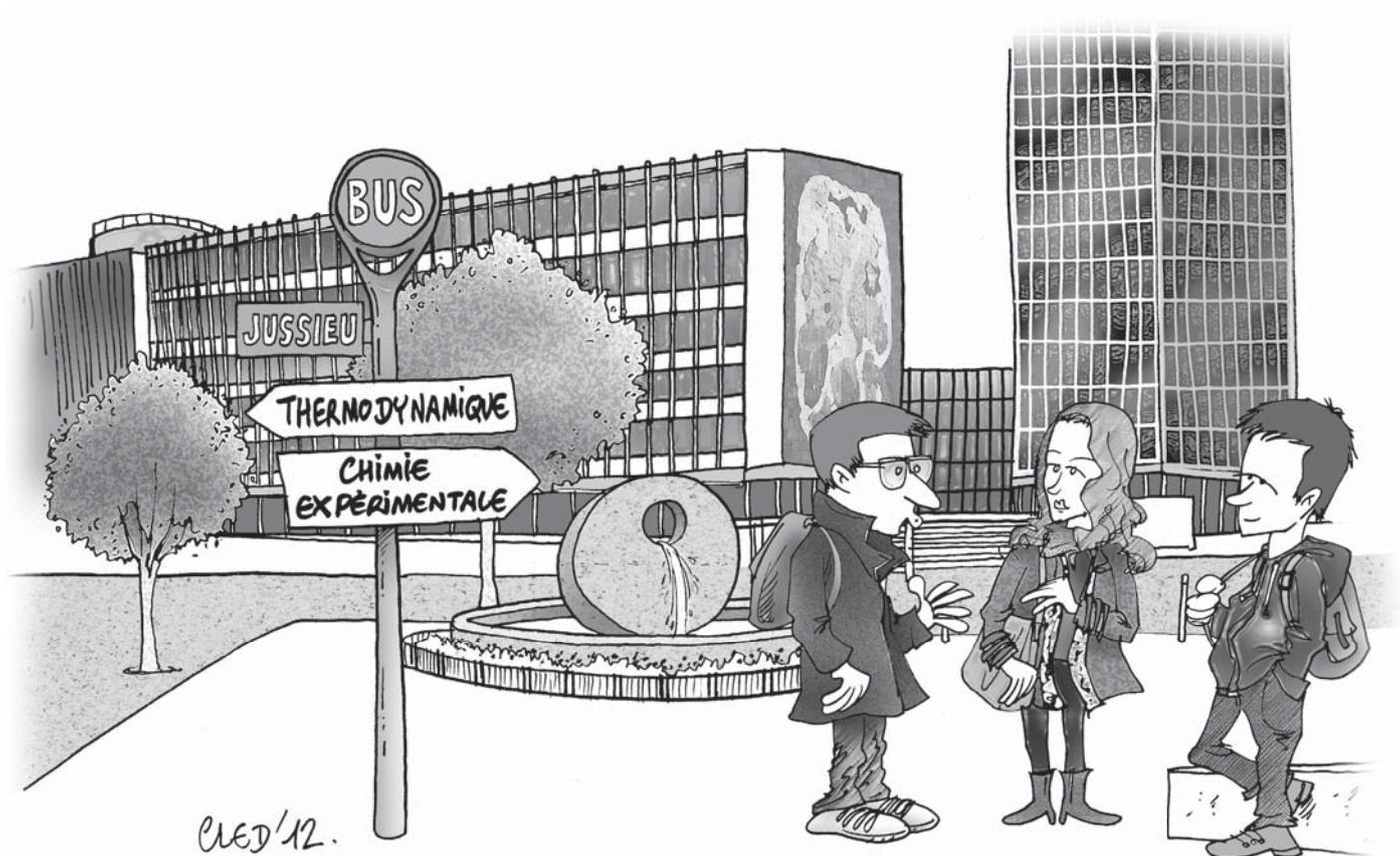
### Un troisième doctorant (Yannick)

« Bonjour Claire, bonjour Jacques. Excusez-moi, mais en attendant le bus, je n'ai pas pu m'empêcher d'écouter votre intéressant débat. À mon avis, vous avez tous deux raison, mais pour compléter le sujet « réversibilité/irréversibilité », il est peut-être approprié d'évoquer les passerelles existantes entre ces deux régimes. Une réaction intrinsèquement endergonique (mais cinétiquement possible) peut être « poussée » vers les produits (et donc devenir de facto irréversible) grâce à un apport énergétique. C'est, pour citer un exemple, le cas de la scission de l'eau. Cette réaction est catalysée par le photosystème II dans la Nature. Ici, les photons du Soleil donnent l'énergie pour « pousser » cette réaction et accomplir ainsi la photosynthèse, une transformation très endergonique où le dioxyde de carbone et l'eau se transforment magiquement en glucose et oxygène, et qui est l'exacte inverse de la respiration cellulaire et la combustion du sucre évoquées par Jacques tout à l'heure. De plus, une étape intrinsèquement endergonique peut être « tirée » de façon irréversible vers les produits finaux lorsqu'elle est couplée avec une autre réaction, normalement exergonique, qui consomme le produit au fur et à mesure qu'il se forme.

Alternativement, l'équilibre peut être déplacé vers les produits par la loi d'action de masse (enseignement de Guldberg, Waage et Le Chatelier), par exemple si l'un des réactifs est présent en grande quantité (estérification de Fischer en grand excès d'éthanol, par exemple) ou si le produit formé quitte le milieu réactionnel (par évaporation ou cristallisation spontanées, par distillation, etc.). Voilà quelques astuces que la Nature et l'homme mettent à disposition pour forcer une réaction intrinsèquement défavorisée à progresser complètement vers les produits. »

### Chimiste organicien

Merci Yannick, tu as bien complété le sujet ! En tout cas, chers amis, si le temps ne compte pas pour la thermodynamique,



il compte bien pour la cinétique et pour moi aussi... et le bus arrive ! À demain ! » [7].

### Morale

Les auteurs, enseignants de longue date, ont été souvent confrontés à la déstabilisation des étudiants vis-à-vis de terminologies à significations disciplino-dépendantes. Ce dialogue fait prendre conscience des différences d'approche sur les concepts de « réversibilité/irréversibilité » par la chimie physique et la chimie organique. Les deux disciplines utilisent ces termes pour faire référence à des phénomènes similaires mais conceptuellement différents : une signification plus rigoureuse et conceptuelle – physico-chimique – et une plus pratique et appliquée – organique.

Il serait sans doute souhaitable d'introduire un concept de « réversibilité cinétique » qui correspond assez bien à ce que l'on utilise en chimie organique et de trouver un vocabulaire adapté pour le qualifier sans ambiguïté...

Le dialogue ci-dessus est un prétexte afin de mettre en garde contre toute possible confusion [8-9]. Le but n'est évidemment pas de prendre parti dans cette petite querelle imaginaire, mais de sensibiliser les étudiants à repérer le contexte dans lequel un terme est utilisé. Une expression peut être correcte ou inappropriée en fonction du contexte dans lequel elle est utilisée.

### Notes et références

[1] Bataille X., Mauhourat M.-B., Vigneron M., Du « bon usage » de la flèche comme symbole de la transformation chimique, *L'Act. Chim.*, **2015**, 399, p. 44.

[2] Ou par plusieurs réactions indépendantes, selon la complexité des phénomènes.

[3] Antzoulatos V., Quel est le moteur des réactions chimiques ?, *L'Act. Chim.*, **2017**, 421, p. 46.

[4] Ou enthalpie libre.

[5] Pour une notable exception, voir les études d'Ilya Prigogine, prix Nobel 1977.

[6] Sans transformation chimique, en l'absence de toute autre source d'irréversibilité, pas de création d'entropie, selon le critère de Théophile de Donder.

[7] Giovanni Poli remercie son collègue Ludovic Jullien pour les échanges fructueux et sa patience lors de plusieurs rencontres, ainsi que Franck Launay, Émilie-Laure Zins et Alexandre Pradal pour la lecture de l'ébauche et leur précieux commentaires. Julien Lalande remercie son collègue Thomas Zabulon pour sa relecture attentive.

[8] Toute ressemblance avec des personnes ou faits réels est purement fortuite.

[9] La forme choisie ici – un dialogue qui fait apparaître deux points de vue différents – s'inspire d'un article écrit par F. Cozzi sur des questions de terminologie en stéréochimie : Dialogo tra un Preloghiano e un Mislowiano intorno ad alcune definizioni stereochimiche, *La Chimica & l'Industria*, **1991**, 73, p. 771.

**Julien LALANDE**,

professeur de chimie au lycée Henri IV, Paris.

**Giovanni POLI\***,

professeur à Sorbonne Université, Institut Parisien de Chimie Moléculaire (IPCM).

\*IPCM, UMR 8232, 4 place Jussieu, F-75005 Paris.

Courriel : giovanni.poli@sorbonne-universite.fr

## Précis de nomenclature en chimie inorganique

## Préambule

L'adoption d'une nomenclature chimique universelle est indispensable pour la communication en sciences chimiques, pour la recherche dans les bases de données assistée par ordinateur, et pour les réglementations, telles que celles liées à l'hygiène et la sécurité ou aux activités commerciales. L'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC en anglais) fournit des recommandations sur la nature et l'utilisation de la nomenclature chimique [1]. Les bases de cette nomenclature sont présentées ici, en accompagnement des documents sur les systèmes de nomenclature de la chimie organique [2] et des polymères [3]. Un résumé complet de la nomenclature chimique anglophone se trouve dans les *Principles of Chemical Nomenclature* [4]. De plus amples détails sont proposés dans l'ouvrage *Nomenclature of Inorganic Chemistry*, communément appelé le « Red Book » [5], dans le « Blue Book » pour la chimie organique [6], et dans le « Purple Book » pour les polymères [7]. De nombreux composés peuvent avoir des noms non systématiques ou semi-systématiques – dont certains ne sont pas acceptés par l'IUPAC pour plusieurs raisons, par exemple parce qu'ils sont ambigus – et les règles de l'IUPAC autorisent plus d'un nom systématique dans plusieurs cas. L'IUPAC propose des noms uniques qui sont préférables pour la réglementation (« preferred IUPAC names » ou PINs en anglais). *Note* : dans ce document, le symbole « = » est utilisé pour couper des noms qui se trouvent être trop longs pour le format en deux colonnes, sauf s'il y a un tiret bien positionné déjà présent dans le nom.

Les frontières entre composés « organiques » et « inorganiques » sont floues. Les types de nomenclature décrits dans ce document sont applicables aux composés, molécules et ions qui ne contiennent pas de carbone, ainsi qu'aux nombreuses structures qui en contiennent (voir § « Complexes et nomenclature additive »), notamment celles contenant des éléments des groupes 1 à 12. La plupart des composés contenant du bore sont traités selon une nomenclature spécifique [4].

## Noms stœchiométriques ou de composition

Un nom construit sur la stœchiométrie ou la composition fournit des informations uniquement sur la composition d'un ion, d'une molécule ou d'un composé, et peut être relié à la formule moléculaire ou à la formule empirique de cette espèce. Il ne fournit aucune information structurale.

Le nom des **espèces homoatomiques** (ne comportant qu'un seul élément) est formé (*tableau I*) par la combinaison du nom de l'élément et du préfixe multiplicateur approprié (*tableau II*). Les ions sont nommés en ajoutant la charge entre parenthèses, par exemple (1+), (3+), (2-). Pour (presque) tous ces anions, la terminaison « ure » est employée à la place de « e », « one », « phore », « ium ». Fait exception par exemple oxyde pour l'oxygène. Les noms traditionnels de certains ions usuels peuvent également être utilisés (sans la charge).

Tableau I - Exemples d'espèces ne comprenant qu'un seul élément.

Formule	Nom	Formule	Nom
O <sub>2</sub>	dioxygène	Cl <sup>-</sup>	chlorure(1-) ou chlorure
S <sub>8</sub>	octasoufre	I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	triiodure(1-)
Na <sup>+</sup>	sodium(1+)	O <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	dioxyde(2-) ou peroxyde
Fe <sup>3+</sup>	fer(3+)	N <sub>3</sub> <sup>-</sup>	triniture (1-) ou azoture

Tableau II - Préfixes multiplicateurs.

n	Premier préfixe	Second préfixe	n	Premier préfixe	Second préfixe
2	di	bis	8	octa	octakis
3	tri	tris	9	nona	nonakis
4	tétra	tetrakis	10	déca	decakis
5	penta	pentakis	11	undéca	undecakis
6	hexa	hexakis	12	dodéca	dodecakis
7	hepta	heptakis	20	icosa	icosakis

Les **composés binaires** (ceux contenant deux éléments chimiques différents) sont nommés de manière stœchiométrique en combinant le nom des éléments les constituant. Par convention, le premier rencontré dans la série des éléments (*figure 1*) est arbitrairement désigné comme le plus « électro-négatif » et est traité comme un anion : on rajoute « ure » à la fin de son nom. Le second élément, dit « électropositif », est séparé par « de » du nom du premier (*tableau III*).

Les préfixes multiplicateurs (*tableau II*) sont appliqués si besoin et certains noms alternatifs peuvent être utilisés [4]. La stœchiométrie peut être implicite grâce à l'utilisation des nombres d'oxydation et est souvent omise dans les cas communs comme par exemple pour le fluorure de calcium.

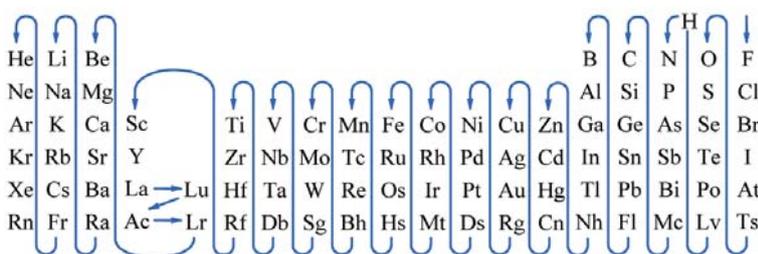


Figure 1 - Séquence des éléments.

Formule	Nom	Formule	Nom
GaAs	arséniure de gallium	FeCl <sub>2</sub>	dichlorure de fer ou chlorure de fer(II)
CO <sub>2</sub>	dioxyde de carbone	FeCl <sub>3</sub>	trichlorure de fer ou chlorure de fer(III)
CaF <sub>2</sub>	difluorure de calcium ou fluorure de calcium	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	peroxyde d'hydrogène

Tableau III - Exemples de composés binaires.

Les **espèces hétéropolyatomiques** peuvent être nommées de manière similaire en utilisant la nomenclature de composition, mais la nomenclature substitutive [4-5] ou additive (voir § suivant) lui est souvent préférée. Dans ce dernier cas, des informations sont transmises sur la manière dont les atomes sont liés. Par exemple, la nomenclature additive de  $\text{POCl}_3$  (ou  $\text{PCl}_3\text{O}$ , trichlorure de phosphoryle en nomenclature de composition) est donnée dans le *tableau X* (p. 16).

Certains ions ont des noms usuels courts, qui sont communément utilisés et demeurent acceptés (e.g., ammonium pour  $\text{NH}_4^+$ , hydroxyde pour  $\text{OH}^-$ , nitrite pour  $\text{NO}_2^-$ , phosphate pour  $\text{PO}_4^{3-}$ , diphosphate pour  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ ).

Généralement, les composés inorganiques peuvent être des combinaisons de cations, d'anions et d'espèces neutres. Par convention, le nom d'un composé est construit à partir des noms de ses composants: les anions en premier, suivis de l'article « de », puis les cations, et enfin des espèces neutres (voir les exemples dans le *tableau IV*).

Afin de refléter la stœchiométrie du composé, des préfixes multiplicateurs (*tableau II*) sont ajoutés au nom de chaque espèce afin de spécifier leur nombre. Pour les espèces simples, les préfixes utilisés sont « di », « tri », « tétra », etc., alors que « bis( ) », « tris( ) », « tetrakis( ) », etc. sont utilisés pour nommer les espèces comportant elles-mêmes des préfixes multiplicatifs ou des indices de position. Dans certains cas, les préfixes multiplicateurs peuvent être mal interprétés et doivent donc faire l'objet d'une attention particulière, e.g. tris(iodure) doit être utilisé pour  $3\text{I}^-$  plutôt que triiodure (qui désigne  $\text{I}_3^-$ ), et bis(phosphate) plutôt que diphosphate qui est utilisé pour  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ . Des exemples sont donnés dans le *tableau IV*. À l'exception du monoxyde, il n'y a jamais d'élimination de voyelles (e.g. tétraaqua, pentaoxyde).

Les noms des composés neutres sont séparés par un tiret long sans espace. Les composés inorganiques peuvent eux-mêmes former des sous-unités dans des **composés d'addition** (formels) (cf. les quatre derniers exemples du *tableau IV*). La proportion des différents composés peut être indiquée en utilisant un descripteur stœchiométrique entre parenthèses après le nom (voir les trois derniers exemples du *tableau IV*). Dans le cas spécial des composés hydratés, les préfixes multiplicateurs peuvent être utilisés avec le terme « hydrate ».

## Complexes et nomenclature additive

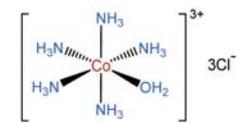
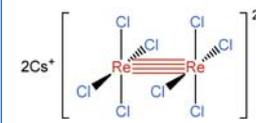
### Principe

La nomenclature additive a été développée pour décrire les structures des composés de coordination communément appelés complexes. Cette méthode est facilement étendue aux autres molécules. Les complexes mononucléaires sont composés d'un atome central, le plus souvent un métal, entouré de molécules ou d'ions, appelés ligands. Les noms des complexes (*tableau V*) sont construits en plaçant ceux des ligands, accompagnés du préfixe multiplicateur approprié, avant celui de l'atome central. C'est l'ordre inverse de la formule chimique des complexes, où les symboles ou abréviations des ligands sont placés après celui de l'atome central (voir § « Formule des complexes de coordination »).

Tableau IV - Utilisation de préfixes multiplicateurs pour la nomenclature de composition.

Formule	Nom
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	bis(phosphate) de tricalcium
$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	diphosphate de dicalcium
$\text{BaO}_2$	dioxyde(2-) de barium(2+) ou peroxyde de barium
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	sulfate de magnésium heptahydraté
$\text{CdSO}_4 \cdot 6\text{NH}_3$	sulfate de cadmium-ammoniac (1/6)
$\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	bis(sulfate) d'aluminium et de potassium-eau (1/12) ou bis(sulfate) d'aluminium et de potassium dodécahydraté
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	tris(sulfate) de dialuminium-sulfate de dipotassium-eau (1/1/24)

Tableau V - Exemples de complexes avec des ligands simples.

Structure		
Atome(s) central(aux)	cobalt(III)	2 × rhénium
Ligands	ammoniac → ammine eau → aqua	chlorure → chloro
Nom assemblé	chlorure de pentaammineaqua-cobalt(III)	bis(tétrachloro-rhénate)(Re-Re)(2-) de césium

### Atome(s) central(aux) et ligands

La première étape consiste à identifier le (ou les) atome(s) central(aux) ainsi que les ligands. Par convention, les électrons engagés dans une liaison entre l'atome central et un ligand sont considérés comme appartenant au ligand (ce qui détermine la façon de le nommer).

Chaque ligand est lui-même nommé avec la nomenclature appropriée – généralement la nomenclature substitutive pour les ligands organiques et additive pour les ligands inorganiques. Quelques molécules et ions bénéficient de noms particuliers quand ils sont présents dans les complexes. Par exemple, en tant que ligand, la molécule d'eau est appelée « aqua », la molécule d'ammoniac est appelée « ammine », le monoxyde de carbone lié par l'atome de carbone est appelé « carbonyle » et le monoxyde d'azote lié par l'azote est appelé « nitrosyle ». Les noms des **ligands anioniques** se terminant par « ure », « ate » ou « ite » sont modifiés au sein des complexes par « o », « ato » et « ito », respectivement.

Par convention, un ligand hydrogène est toujours considéré comme anionique et ainsi nommé par le terme « hydruro », mais une molécule de dihydrogène est considérée comme un donneur neutre de deux électrons.

### Construction du nom d'un complexe

Une fois les ligands identifiés et nommés, le nom de la structure peut être construit. Les ligands sont listés par ordre alphabétique de leur nom en toutes lettres avant l'atome central (ou les atomes centraux), sans tenir compte de la charge des ligands. Si plusieurs molécules d'un même ligand – qu'il soit simple ou compliqué – sont liées à l'atome central par une liaison identique, leur nombre est indiqué en utilisant le préfixe multiplicateur approprié, indiqué dans le *tableau II*, sans changer l'ordre alphabétique préalablement établi.

Tableau VI - Exemples de complexes avec des ligands compliqués.

Structure				
Atome central	cobalt(III) → cobaltate(III)	platine(II)	cobalt(III)	molybdène(III)
a) Identifier et nommer les ligands	2,2',2'',2'''-(éthane-1,2-diyl=dinitrilo)tétracétate → 2,2',2'',2'''-(éthane-1,2-diyl=dinitrilo)tétracétato	chlorure → chloro triphénylphosphane (ou, plus communément, triphénylphosphine)	éthane-1,2-diamine peroxyde → peroxy	chlorure → chloro 1,4,8,12-tétrathia=cyclopentadécane
b) Préciser les atomes liants	2,2',2'',2'''-(éthane-1,2-diyl=dinitrilo-κ <sup>2</sup> N)tétracétato-κ <sup>4</sup> O	Non requis pour les chlorures triphénylphosphane-κP	éthane-1,2-diamine-κ <sup>2</sup> N η <sup>2</sup> -peroxy	Non requis pour les chlorures 1,4,8,12-tétrathiacyclopentadécane-κ <sup>3</sup> S <sup>1</sup> ,S <sup>4</sup> ,S <sup>8</sup>
Nom complet	[2,2',2'',2'''-(éthane-1,2-diyl dinitrilo-κ <sup>2</sup> N)tétracétato-κ <sup>4</sup> O]cobaltate(III) de baryum	dichlorobis(triphényl)phosphane-κP]platine(II)	bis(éthane-1,2-diamine-κ <sup>2</sup> N)(η <sup>2</sup> -peroxy)cobalt(III)	trichloro(1,4,8,12-tétrathiacyclopentadécane-κ <sup>3</sup> S <sup>1</sup> ,S <sup>4</sup> ,S <sup>8</sup> )molybdène(III)

Pour les noms qui nécessiteraient plusieurs niveaux de parenthèses, on préfère l'usage d'autres symboles, avec l'ordre de priorité suivant : ( ), [( )], {[ ( ) ]}, {{{ ( ) }}} , etc. Les liaisons **métal-métal** sont indiquées en plaçant les symboles des atomes centraux entre parenthèses, en italique et reliés par un tiret long, après le nom du complexe (sans espace).

La **charge du complexe** ou le **nombre d'oxydation** de l'atome central sont annexés au nom du complexe. Un complexe anionique est nommé selon la nomenclature additive et la terminaison « ate » est ajoutée au nom de l'atome central. Dans certains cas, par tradition, le terme latin est utilisé pour désigner ces anions, comme cuprate (pour le cuivre), stannate (pour l'étain), aurate (pour l'or) et plumbate (pour le plomb). Enfin, les règles de la nomenclature de composition (voir § « Noms stœchiométriques ou de composition ») sont appliquées pour associer la nomenclature additive des composés de coordination ioniques ou neutres avec d'autres espèces formant le composé.

### Description de la connectivité

Certains ligands peuvent se lier à un atome central par différents atomes suivant les circonstances. Pour préciser quels atomes sont liés, on ajoute des **termes κ** au nom du ligand. Le terme κ est constitué de la lettre grecque κ suivie du symbole de l'élément de l'atome liant en italique. Lorsque les ligands sont plus compliqués, le terme κ est placé dans le nom du ligand, précédé du groupe auquel le terme κ se réfère. Plusieurs liaisons identiques à un atome central peuvent être indiquées par l'addition du numéro approprié en exposant, entre le terme κ et le symbole de l'élément (tableau VI). Les possibilités sont discutées en détail dans le « Red Book » ([5], section IR-9.2.4). Si les atomes liants du ligand sont adjacents (*i.e.* liés les uns aux autres), alors un **terme η** est utilisé. C'est le cas de nombreux composés organométalliques (voir § « Composés organométalliques ») et du complexe peroxyde dans le tableau VI.

Le terme κ est nécessaire pour les ligands où plus d'un type de coordination est possible. Les cas typiques sont les thiocyanates, qui peuvent être liés par l'atome de soufre (thiocyanato-κS) ou par l'atome d'azote (thiocyanato-κN), et les nitrites, qui peuvent être liés par l'atome d'azote (M-NO<sub>2</sub>, nitrito-κN) ou par l'atome d'oxygène (M-ONO, nitrito-κO).

Par exemple, les noms pentaammine(nitrito-κN)cobalt(2+) et pentaammine(nitrito-κO)cobalt(2+) sont utilisés pour chacun des isomères du complexe cationique.

D'autres exemples de construction de noms utilisant le terme κ pour détailler la connectivité des ligands sont donnés dans le tableau VI. Un terme κ peut aussi être utilisé pour indiquer à quel atome central un ligand est lié lorsqu'il y a plus d'un atome central (voir ci-après).

### Ligands pontants

Les ligands pontants sont ceux liés à plus d'un atome métallique central. Cette caractéristique est précisée dans les noms par l'addition du préfixe « μ » (mu grec). Le préfixe et le nom du ligand pontant sont séparés l'un de l'autre et du reste du nom par des tirets. Cela suffit si le ligand est monoatomique mais pour un ligand plus compliqué, il peut être nécessaire de préciser quel atome liant du ligand est lié à quel atome central. Cela est en particulier le cas si les atomes liants sont de types différents. Les termes κ peuvent alors être utilisés (figure 2).

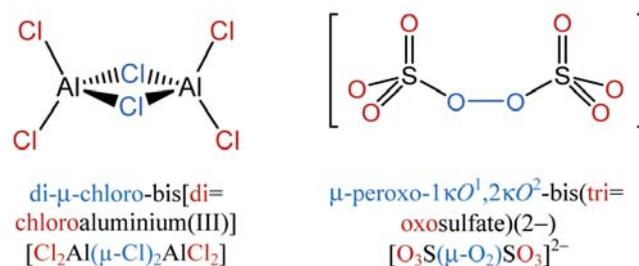
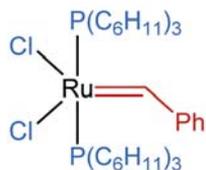


Figure 2.

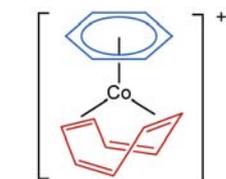
### Composés organométalliques

Les composés organométalliques contiennent au moins une liaison entre un atome métallique et un atome de carbone. Ils sont nommés comme les composés de coordination, en utilisant le système de nomenclature additive (cf. ci-dessus).

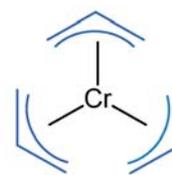
Lorsqu'un ligand organique est lié par **une, deux ou trois liaisons simples métal-carbone** (à un ou plusieurs centres métalliques), le ligand peut être considéré comme un groupe substituant mono-, di- ou trivalent et on ajoute dans les deux derniers cas les suffixes « diyl » ou « triyl ». Ainsi, le ligand bidentate -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- est nommé propane-1,3-diyl lorsqu'il



dichloro(phénylméthylidène)bis(tricyclohexylphosphane-κP)ruthénium  
ou (benzylidène)dichlorobis(tricyclohexylphosphane-κP)ruthénium



(η<sup>6</sup>-benzène)[(1,2,5,6-η)-cycloocta-1,3,5,7-tétraène]cobalt(1+)



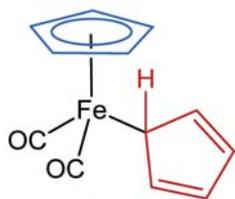
tris(η<sup>3</sup>-prop-2-èn-1-yl)chrome  
ou tris(η<sup>3</sup>-allyl)chrome

Figure 3.

est chélaté à un centre métallique, et μ-propane-1,3-diyl lorsqu'il est pontant.

Pour les composés organométalliques contenant une **liaison multiple métal-carbone**, le nom du ligand avant le métal découle de son parent hydrogéné, en ajoutant le suffixe « ylidène » pour une double liaison métal-carbone, et « ylidyne » pour une triple liaison. Ces suffixes remplacent soit la terminaison « ane » du parent hydrogéné, soit, plus généralement, ils sont ajoutés au nom du parent hydrogéné avec l'insertion d'un indice de position et l'élimination du « e » terminal, s'il est présent. Ainsi, le ligand CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH= sera nommé propylidène et (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C= propan-2-ylidène. Les termes « carbène » et « carbyne » ne sont pas employés en nomenclature systématique. La nature particulière des liaisons des hydrocarbures insaturés aux métaux et liés à eux *via* les électrons π « par le côté » nécessite l'utilisation de la **convention êta (η)**. Dans cette nomenclature « hapto », le nombre d'atomes *contigus* du ligand lié au métal (l'hapticité du ligand) est indiqué par un exposant à la droite du symbole êta, *e.g.* η<sup>3</sup> (« êta trois » ou « trihapto »). Le terme η est ajouté en préfixe au nom du ligand, ou à la partie la plus appropriée pour exprimer sa connectivité, avec des indices de position si nécessaire. Une liste de nombreux **ligands insaturés se liant par des électrons π**, neutres et anioniques, peut être trouvée dans le « Red Book » (figure 3) [5].

Il est à noter que le ligand courant η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> peut être nommé η<sup>5</sup>-cyclopentadiényl. Lorsque le cyclopenta-2,4-dièn-1-yle ne se lie que par un atome de carbone *via* une liaison σ, un terme κ est ajouté pour donner une indication claire de la nature de la liaison. Le symbole η<sup>1</sup> n'est pas accepté puisque la convention êta ne s'applique qu'aux liaisons d'atomes contigus au sein d'un ligand (figure 4).

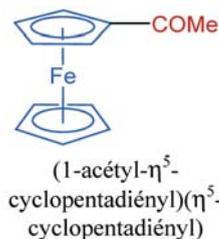


dicarbonyl(η<sup>5</sup>-cyclopentadiényl)=(cyclopenta-2,4-dièn-1-yl-κC<sup>1</sup>)fer

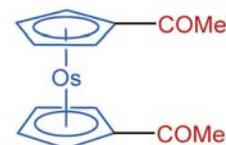
Figure 4.

Les complexes contenant deux ligands η<sup>5</sup>-cyclopentadiényl parallèles autour d'un métal de transition dans une configuration « sandwich » comme pour le bis(η<sup>5</sup>-cyclopentadiényl)fer, [Fe(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>], sont appelés **métallocènes** : on peut leur donner des noms de types « ocène », tels que ferrocène. En nomenclature organique, les noms en « ocène » suivent la même nomenclature substitutive que les noms des hydrocarbures correspondants, avec les noms des substituants prenant

les formes « ocényl », « ocenediyl », « ocenetriyl » (avec insertion des indices de position adéquats) (figure 5).



(1-acétyl-η<sup>5</sup>-cyclopentadiényl)(η<sup>5</sup>-cyclopentadiényl)



bis(1-acétyl-η<sup>5</sup>-cyclopentadiényl)osmium

Figure 5.

Par convention, les composés organométalliques d'un **élément du groupe principal** sont nommés selon la nomenclature substitutive s'ils possèdent un élément des groupes 13 à 16, ou selon la nomenclature additive s'ils possèdent un élément des groupes 1 et 2. Dans certains cas, la nomenclature de composition est employée s'il y a peu d'informations structurales. Pour plus de détails, il est conseillé de se référer au « Red Book » [5].

### Formules des complexes de coordination

Les formules linéaires pour les complexes de coordination sont construites entre crochets pour spécifier la composition de la molécule ou de l'ion. Le processus global est décrit dans le *tableau VII*. Le symbole de l'atome central est placé

Tableau VII - Formules linéaires des complexes.

Structure		
Atome(s) central(aux)	Co	2 × Re
Ligands	NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O	Cl
Formule assemblée	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> (OH <sub>2</sub> )]Cl <sub>3</sub>	Cs <sub>2</sub> [Cl <sub>4</sub> ReReCl <sub>4</sub> ]
Structure		
Atome(s) central(aux)	Co	Pt
Ligands abrégés	2,2',2'',2'''-(éthane-1,2-diyl)dinitrilo)tétracétate → edta	Cl triphénylphosphane → PPh <sub>3</sub>
Formule assemblée	Ba[Co(edta)] <sub>2</sub>	[PtCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]

en premier, suivi des symboles et abréviations pour les ligands.

Lorsque cela est possible, l'atome liant doit être placé près de l'atome central dans le but de fournir toute l'information sur la structure du complexe. Si possible, les ligands pontants doivent être placés entre les symboles des atomes centraux pour la même raison (se référer aux exemples du § « Ligands pontants »). Généralement, les formules des ligands et les abréviations sont placées entre parenthèses (sauf si le ligand ne contient qu'un seul atome), et non entre crochets qui sont réservés pour définir la sphère de coordination. Plusieurs ligands identiques sont indiqués par un indice à droite des parenthèses ou du symbole du ligand.

### Oxoacides inorganiques et composés associés

Les oxoacides inorganiques ainsi que les anions formés par perte de **protons**\* ( $H^+$ ) ont des noms traditionnels dont beaucoup sont connus et qu'on peut trouver dans de nombreux manuels : acide sulfurique et sulfate, acide nitrique et nitrate, acide nitreux et nitrite, acide phosphorique et phosphate, acide arsénique et arséniate, acide arsénieux et arsénite, acide silicique et silicate, etc. Ces noms sont conservés dans la nomenclature IUPAC, premièrement parce que ce sont presque toujours les noms utilisés et deuxièmement parce qu'ils jouent un grand rôle en nomenclature organique lorsqu'on forge des noms pour des dérivés organiques. Cependant, tous les oxoacides eux-mêmes ainsi que leurs dérivés peuvent être considérés comme des composés de coordination et nommés systématiquement en utilisant la nomenclature additive (*tableau VIII*).

Tableau VIII - Exemples d'oxoacides inorganiques ou leurs dérivés.

Formule	Nom traditionnel ou organique	Nom en classification additive
$H_2SO_4$ ou $[S(O)_2(OH)_2]$	acide sulfurique	dihydroxodioxosoufre
$(CH_3)_2SO_4$ ou $[S(O)_2(OMe)_2]$	sulfate de diméthyle	diméthoxodioxosoufre ou diméthanolatodioxosoufre
$H_2PHO_3$ ou $[P(H)(O)(OH)_2]$	acide phosphonique	dihydroxyhydrurooxo=phosphore
$PhP(O)(OH)_2$	acide phénylphosphonique	dihydroxooxo(phényl)=phosphore

Les noms traditionnels des oxoacides peuvent être modifiés selon les règles établies pour nommer les composés qui en dérivent par une **substitution fonctionnelle**. Ainsi « thio » indique le remplacement de =O par =S ; les préfixes « fluoro », « chloro », etc., et les noms « fluorure », « chlorure », etc., indiquent le remplacement de -OH par -F, -Cl, etc. ; « peroxy » (préfixe)/« peroxy » (infixe) indiquent le remplacement de -O- par -OO- ; et ainsi de suite (*tableau IX*).

Si tous les groupes hydroxo dans un oxoacide sont remplacés, le composé n'est plus un acide et ne peut plus être nommé en tant que tel, mais aura un nom traditionnel selon la **nomenclature fonctionnelle**, par exemple un acide ou un halogénure d'acyle. Ces composés peuvent aussi être nommés systématiquement en utilisant la nomenclature additive (*tableau X*).

Une construction particulière est utilisée dans les noms comportant le terme « **hydrogéné** ». Elle indique un proton acide lié à un anion. Dans ces noms, le préfixe « hydrogéné » se place

Tableau IX - Noms de quelques dérivés d'oxoacides inorganiques et d'anions formés par substitution fonctionnelle.

\*en nomenclature organique.

Formule	Nom indiquant une substitution de fonction	Nom en classification additive
$H_3PS_4$ ou $[P(S)(SH)_3]$	acide tétrathiophosphorique (ou acide phosphorotétrathioïque)*	tris(sulfanyl)thiophosphore
$H_2PFO_3$ ou $[PF(O)(OH)_2]$	acide fluorophosphorique (ou acide phosphorofluorique)*	fluorodihydroxo=oxophosphore
$S_2O_3^{2-}$ ou $[S(O)_3(S)]^{2-}$	thiosulfate (ou sulfurothioate)*	trioxothio sulfate(2-)
$[O_3S(\mu-O_2)SO_3]^{2-}$	peroxodisulfate	cf. § « Ligands pontants »

Tableau X - Exemples de noms de classes fonctionnelles et les noms additifs correspondants.

Formule	Nom en classification fonctionnelle	Nom en classification additive
$PCl_3O$	trichlorure de phosphoryle	trichlorooxophosphore
$SCl_2O_2$	dichlorure de sulfuryle	dichlorodioxosoufre
$S(NH_2)_2O_2$	diamide sulfurique	diamidodioxosoufre

en tête du nom avec un préfixe multiplicateur (si nécessaire) et sans espace entre lui et le reste du nom, que l'on place entre parenthèses. Par exemple dihydrogéné(diphosphate)(2-) indique  $H_2P_2O_7^{2-}$ , un ion diphosphate auquel on a ajouté deux protons dont les positions ne sont pas connues ou au moins pas spécifiées.

Les noms communs des oxoacides partiellement déprotonés tels que l'hydrogénophosphate  $HPO_4^{2-}$  et le dihydrogénophosphate  $H_2PO_4^-$  sont acceptés. Dans ces noms simplifiés, le nombre de charges et les parenthèses autour de la partie principale du nom sont enlevés. Cependant, ces anions particuliers peuvent être nommés systématiquement par la nomenclature additive. Le mot « hydrogéné » est séparé dans les noms analogues en nomenclature organique, par exemple, hydrogéné sulfate de dodécyle  $C_{12}H_{25}OS(O)_2OH$ . En nomenclature inorganique, le nom pour l'ion  $HCO_3^-$  est hydrogéné-carbonate (bicarbonate est déconseillé).

### Stéréodescripteurs

La géométrie du polyèdre environnant l'atome central est décrite par un symbole devant le nom. Ce symbole est formé d'un code en italique indiquant la géométrie et d'un nombre indiquant le nombre de ligands. Les symboles polyédriques fréquemment utilisés sont *OC-6* (octaédrique), *SP-4* (plan carré), *T-4* (tétraédrique), *SPY-5* (pyramide à base carré), et *TBPY-5* (bipyramide trigonale). Une liste plus complète est disponible [4-5].

Les positions relatives des ligands autour de l'atome central peuvent être décrites en utilisant un **indice de configuration** défini pour chaque géométrie [5]. Il repose sur les règles de priorité de Cahn-Ingold-Prelog des ligands. L'indice peut donc changer si le ligand change, même si la géométrie n'est pas modifiée. La configuration absolue peut aussi être décrite.

En général, les indices de configuration sont utilisés s'il y a plus d'une possibilité et si un isomère en particulier doit être identifié. Les stéréodescripteurs des complexes du platine plan-carré ci-après sont (*SP-4-2*) et (*SP-4-1*) pour les isomères *cis* et *trans*, respectivement.

Quelques stéréodescripteurs traditionnels peuvent aussi être utilisés dans des cas particuliers. Ainsi les deux isomères d'un centre plan-carré lié par deux ligands d'un type et deux d'un autre sont appelés *cis*- (quand les ligands identiques sont contigus) ou *trans*- (quand les ligands identiques sont opposés), par rapport à l'atome central (*figure 6*).

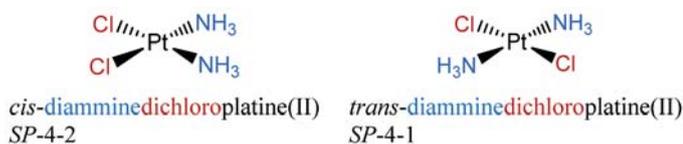


Figure 6.

Les centres octaédriques avec quatre ligands d'un type et deux d'un autre peuvent aussi être appelés *cis*- (quand les deux ligands identiques sont contigus) ou *trans*- (quand ils sont opposés). Les centres octaédriques avec trois ligands d'un type et trois ligands d'un autre peuvent être décrits comme *fac*- (facial) quand les trois ligands identiques se trouvent aux sommets d'une face de l'octaèdre, et *mer*- (méridional) dans le cas contraire.

Ce document est l'adaptation française d'un article de l'IUPAC publié en langue anglaise [8]. Il présente un aperçu des règles essentielles de la nomenclature pour générer noms et formules pour les composés inorganiques, notamment les composés de coordination et les composés organométalliques. Le document analogue de la chimie organique sera également utile au lecteur [2].

Les noms et les formules ne remplissent qu'une partie de leur mission lorsqu'ils sont créés et utilisés pour décrire ou identifier des composés, par exemple dans les publications. Leur mission n'est totalement remplie que si le lecteur est capable de transcrire le nom ou la formule qu'il lit, par exemple pour dessiner la structure correspondante. Ce document vise aussi à faciliter l'interprétation des noms et des formules.

Enfin, la représentation graphique des structures chimiques et de leurs configurations stéréochimiques fait l'objet de recommandations de l'IUPAC [9].

Les auteurs remercient chaleureusement le Pr. Yves Jeannin, le Pr. Jean-Pierre Launay et le Dr. Karl-Heinz Hellwich pour la relecture détaillée de ce document.

\*Ou plus généralement d'hydrons, pour inclure tous les isotopes de l'hydrogène.

- [1] [www.qmul.ac.uk/sbcs/iupac](http://www.qmul.ac.uk/sbcs/iupac) (en anglais).
- [2] Hellwich K.-H., Hartshorn R.M., Yerin A., Damhus T., Hutton A.T., Brief guide to the nomenclature of organic chemistry, *Pure Appl. Chem.*, en préparation.
- [3] Hiorns R.C. et al., A brief guide to polymer nomenclature (IUPAC technical report), *Pure Appl. Chem.*, **2012**, 84, p. 2167.
- [4] *Principles of Chemical Nomenclature - A Guide to IUPAC Recommendations*, G.J. Leigh (ed.), Royal Society of Chemistry, Cambridge (UK), **2011**.
- [5] *Nomenclature of Inorganic Chemistry - IUPAC Recommendations*, N.G. Connelly, T. Damhus, R.M. Hartshorn, A.T. Hutton (eds), Royal Society of Chemistry, Cambridge (UK), **2005**.
- [6] *Nomenclature of Organic Chemistry - IUPAC Recommendations and Preferred Names*, H.A. Favre, W.H. Powell (eds.), Royal Society of Chemistry, Cambridge (UK), **2013**.
- [7] *Compendium of Polymer Terminology and Nomenclature - IUPAC Recommendations*, R.G. Jones, J. Kahovec, R. Stepto, E.S. Wilks, M. Hess, T. Kitayama, W.V. Metanomski (eds), Royal Society of Chemistry, Cambridge (UK), **2008**.
- [8] Hartshorn R.M. (New Zealand), Hellwich K.-H. (All.), Yerin A. (Russie), Damhus T. (Danemark), Hutton A.T. (Afrique du Sud), Brief guide to the nomenclature of inorganic chemistry, *Pure Appl. Chem.*, **2015**, 87, p. 1039.
- [9] Brecher J. et al., Graphical representation of stereochemical configuration (IUPAC recommendations 2006), *Pure Appl. Chem.*, **2006**, 78, p. 1897 ; Brecher J. et al., Graphical representation standards for chemical structure diagrams (IUPAC recommendations 2008), *Pure Appl. Chem.*, **2008**, 80, p. 277.

Jérôme CAPITOLIS, docteur depuis novembre 2018, Simon DELACROIX, doctorant, Xavier FROGNEUX, chercheur post-doctoral, Élise MEDINA, doctorante, Nadège REY, doctorante, Lionel TINAT, doctorant, et Sophie CARENCO, chargée de recherche au CNRS, au Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP)\*.

\* LCMCP, Sorbonne Université, CNRS, Collège de France, 75005 Paris.  
sophie.carenco@sorbonne-universite.fr

45  
**Sc**  
21

Culture  
**iencesChimie**

ENS

MINISTÈRE  
DE L'ÉDUCATION  
NATIONALE, DE  
L'ENSEIGNEMENT  
SUPÉRIEUR ET DE  
LA RECHERCHE

Mis à disposition  
**CAPES et  
AGRÉGATION**  
aux épreuves orales

Site de ressources en **Chimie** pour les enseignants

Thèmes en lien avec les  
**PROGRAMMES  
D'ENSEIGNEMENT**

Contenu validé par des  
**CHERCHEURS**

**Articles, Vidéos, Diaporamas**

**AGENDA, ACTUALITÉS**  
événements, conférences, parutions  
scientifiques...

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

2018-2019

# L'Année de la Chimie

de l'école à l'université



MINISTÈRE  
DE L'ÉDUCATION  
NATIONALE

MINISTÈRE DE  
L'ENSEIGNEMENT  
SUPÉRIEUR, DE LA  
RECHERCHE ET DE  
L'INNOVATION

FRANCE  
CHIMIE



#AnneedelaChimie  
#GracealaChimie

## Réaction des chercheurs au Plan S : trop loin, trop risqué ?

### Lettre ouverte des chercheurs aux agences européennes de financement, aux académies, universités, instituts de recherche et décideurs\*

Nous soutenons le libre accès (OA, « open access ») et le Plan S est probablement écrit avec de bonnes intentions. Cependant, tel que présenté actuellement par l'Union européenne (et plusieurs agences nationales de financement), ce Plan va trop loin, est injuste pour les scientifiques impliqués et trop risqué pour la science en général. Il a des conséquences d'une portée considérable, ne prend pas suffisamment en compte les désirs et les souhaits de chaque scientifique et crée une série de situations impraticables et indésirables :

**1) L'interdiction totale de revues « hybrides » de haute qualité éditées par des sociétés est un problème important**, en particulier pour la chimie. Mis à part le fait que nous ne serons plus autorisés à publier dans ces revues, l'effet direct du Plan S et la manière dont certaines agences nationales de financement et certains instituts de recherche/universitaires semblent vouloir gérer les coûts peuvent même éventuellement conduire à une situation où nous ne serons plus en mesure de lire légalement les revues les plus importantes de sociétés telles que l'ACS, la RSC et ChemPubSoc. À noter que dans son annonce du Plan S, l'organisme de financement néerlandais NWO (Netherlands Organisation for Scientific Research) – par exemple – a écrit qu'il s'attendait à couvrir les frais élevés du traitement des articles (APC), associés au modèle de publication « Gold OA » souhaité, à partir de l'argent libéré par la disparition ou la suppression des abonnements aux journaux existants. En tant que tel, le Plan S pourrait au final interdire aux scientifiques l'accès (et la publication) à plus de 85 % des revues existantes et de grande valeur des sociétés ! Et ce Plan bloquerait ainsi l'accès aux revues qui fonctionnent avec un système de contrôle précieux, rigoureux et de haute qualité effectué par des pairs. Deuxième point à noter : depuis déjà plus de six mois, les chercheurs néerlandais n'ont pas accès légalement à la plupart des revues de la RSC. Exclure totalement encore plus de revues des sociétés est totalement inacceptable et irréalisable.

**2) Nous nous attendons à ce qu'une grande partie du monde n'adhère pas (en totalité) au Plan S.** Les États-Unis, la Chine et le reste de l'Asie accordent une grande importance aux revues actuelles des sociétés, en particulier aux revues de l'ACS pour la chimie et de l'APS pour la physique. L'Allemagne et la Suisse ont déjà indiqué qu'elles ne se conformeront pas au Plan tel que formulé actuellement. La Belgique n'adhèrera pas et formulera de manière indépendante une autre politique pour l'open access. L'Espagne n'adhèrera pas non plus, du moins pour le moment. Une période de transition pour le reste du monde prendra sûrement beaucoup de temps, et une interdiction totale de publication dans des revues de sociétés en tant qu'initiative mondiale semble très improbable. Par conséquent, le Plan S risque de diviser la communauté scientifique

mondiale en deux systèmes distincts : les bénéficiaires du Plan S (cOAlition S) contre le reste du monde, avec toutes les conséquences négatives associées. Si cela se produit, il y aura un effet fortement négatif sur les collaborations entre les pays de la cOAlition S et le reste du monde car des publications communes dans des revues spécialisées de grande qualité, aux procédures de relecture rigoureuses, reconnues de « haut niveau » par la communauté, ne seront plus possibles (par ex. *JACS*, *Science*, *Nature*, *Nature Chemistry*, *ACS Catalysis* et *Angewandte Chemie* sont toutes interdites avec le Plan S !). Cela aura également un impact négatif important sur l'internationalisation des doctorants et postdoctorants. S'ils ont des ambitions académiques, pourquoi iraient-ils par exemple aux Pays-Bas ou en Suède pour obtenir un doctorat ou effectuer un postdoc s'ils ne sont pas autorisés à publier dans des revues importantes pour la progression de leur carrière dans le paysage international, ceci les rendant non compétitifs s'ils souhaitent quitter les pays de la cOAlition S ? Les étudiants de nos universités commencent déjà à se demander s'il est sage de faire un postdoctorat dans un pays de la cOAlition S, ou plutôt d'aller dans un autre pays pour accroître leurs chances de mener à bien une carrière académique. De plus, si le Plan S réussit à scinder le système de recherche mondial, il remet en cause la volonté des scientifiques de faire quelque chose pour quiconque dans « l'autre système », par exemple en agissant en tant que relecteur de manuscrits ou de projets de recherche. Tous ces développements hautement indésirables vont nuire à la science dans son ensemble.

**3) Nous sommes tout à fait d'accord sur les préoccupations actuelles concernant les coûts astronomiques liés aux abonnements aux revues. Cependant, en se focalisant sur le modèle de publication « Gold OA », pour lequel les chercheurs paient un coût élevé pour chaque publication, le coût total de la diffusion scientifique avec le Plan S augmentera au lieu de diminuer.** En outre, cela n'éliminera pas la soi-disant publication « paywall », mais la fera simplement passer de la lecture à la publication. En lien avec cela, l'objectif principal du Plan S de soutenir particulièrement les revues à but lucratif « Gold OA » (aux dépens des revues des sociétés, de grande qualité et à but non lucratif) risque fortement de conduire à un excédent d'articles de qualité, originalité et actualité médiocres, et de confronter les groupes de recherche à des frais de traitement importants. Ce système est associé à des incitations financières perverses : encourager l'acceptation du plus grand nombre possible d'articles – quelle que soit leur qualité – et continuer à augmenter les frais (APC) déjà élevés dans des revues plus sélectives.

**4) Le Plan S ignore les grandes différences existant entre les différents domaines de recherche.** Ce Plan

a probablement un effet négatif beaucoup plus important sur la chimie que sur d'autres domaines. Une approche unique, telle que présentée dans le Plan S, est donc une mauvaise idée. L'effet d'une « montagne d'articles » que le Plan déclencherait aura probablement pour conséquence rapide de faire baisser le classement international et la réputation des chercheurs de la cOAlition S, principalement s'il y a peu de changements ailleurs.

Dans son ensemble, le **Plan S est une violation grave de la liberté académique** : accès (et possibilité de publier) fortement réduit dans des revues scientifiques appropriées de haute qualité, avec pour conséquence directe de restreindre fortement le choix des pays avec lesquels nous pouvons collaborer ou soutenir des programmes d'échange. Il y a également des problèmes avec le modèle de copyright (CC-BY) demandé par le Plan. Une interdiction totale de publier dans des revues « hybrides » assortie de sanctions constitue une grave dégradation des droits existants. Dans cette problématique, des solutions moins radicales et moins coûteuses sont certainement possibles. Voir par exemple les suggestions présentées ici. En outre, de plus en plus de revues (par exemple, JACS et Elsevier) permettent aux chercheurs non seulement de déposer des articles préliminaires de leurs travaux (« preprints »), mais également de les mettre à jour à chaque évaluation par les pairs jusqu'à ce que la lettre d'acceptation soit publiée, de sorte que la recherche devient immédiatement disponible *via* le serveur. Toutefois, dans son libellé actuel, le Plan S considère que ces modes de diffusion n'ont qu'une

valeur d'archive et que ce type de publication « Green OA » n'est pas conforme aux dix règles actuelles du Plan.

**Les chercheurs devraient avoir la liberté de choisir leur support de publication et, tout en respectant les mandats de l'open access, de choisir également le mode d'accès à ce type de publication, de manière à minimiser les coûts supplémentaires inhérents à ce système sans nuire à la liberté académique ni compromettre l'internationalisation de la recherche et de l'enseignement supérieur.** Nous invitons toutes les agences de financement, celles qui font déjà partie de la cOAlition S et celles qui n'ont pas (encore ?) signé, à prendre en compte tout l'éventail des possibilités de mettre les articles en open access, et pas seulement la définition très étroite fournie par le Plan S (qui inclut l'interdiction des journaux « hybrides » et l'examen des « preprints » par des pairs tel qu'autorisé par l'ACS, qui ne constitue pas actuellement une solution conforme évidente). En outre, nous demandons aux signataires de la cOAlition S d'assumer la responsabilité des implications et des risques que le Plan S pourrait avoir sur le paysage de la recherche en Europe, et de prendre dès lors toutes les mesures possibles au stade de la mise en œuvre pour prévenir des conséquences potentielles et imprévues.

\* Cet article est une traduction de la lettre publiée sur Internet suite à l'annonce de la création de la cOAlition S en septembre dernier (<https://sites.google.com/view/plansopenletter/openletter>).

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

Analytical and Bioanalytical Chemistry  
Springer  
the language of science

WILEY-VCH  
Les journaux de ChemPubSoc\*  
\* ChemPubSoc regroupe 16 sociétés de chimie européennes, dont la SCF  
- European Journal of Inorganic Chemistry  
- European Journal of Organic Chemistry  
- Batteries & Supercaps  
- Chemistry - A European Journal  
- ChemBioChem - ChemPlusChem  
- ChemCatChem - ChemistrySelect  
- ChemElectroChem - ChemSusChem  
- ChemMedChem - ChemistryOPEN  
- ChemPhotoChem - ChemViews  
- ChemPhysChem

L'Actualité Chimique  
Société Chimique de France

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

## A-t-on encore besoin des sociétés d'édition scientifique ?

Les institutions nationales responsables de la recherche dans l'ensemble des pays européens veulent promouvoir un accès libre et gratuit pour tous aux articles scientifiques publiés actuellement dans des revues scientifiques, à travers la mise en place d'un Plan S à l'horizon de 2020 [1].

On ne reviendra pas ici sur les critiques qui peuvent être faites à ce plan (voir p. 19, [2]), au-delà des aspects « européen-centré », incohérents et anti-internationalistes de ce plan, dont la stratégie de mise en place risque de se révéler aussi hasardeuse et imprévisible que les conséquences non anticipées du Brexit.

### L'écosystème de la production scientifique

Le système actuel de la production scientifique implique divers acteurs dont on trouve au premier plan :

- Les chercheurs scientifiques, qui jouent dans le système actuel à la fois le rôle majeur de lecteurs et de producteurs de publications (lecteurs et auteurs), d'évaluateurs de publications (rapporteurs) et de planificateurs des stratégies éditoriales (rédacteurs en chef, membres des comités de rédaction des journaux et membres des comités des rédacteurs).

- Les sociétés d'édition scientifique, qui gèrent la production des journaux scientifiques, leur diffusion et leur promotion internationales au sein des communautés scientifiques thématiques reliées à l'objectif ciblé des journaux. Ces actions de diffusion sont faites *via* les journaux et *via* les accès en ligne dont les modalités financières sont variables.

- Les sociétés scientifiques savantes, qui sont partie prenante en tant que propriétaires de journaux dans une fourchette très variable (propriétaires à 100 %, actionnaires à part variable avec les sociétés d'édition). Le pilotage et la qualité des journaux sont des éléments importants de la reconnaissance et de la crédibilité des sociétés savantes.

### Le parcours d'un manuscrit : de la soumission à la production

Le parcours d'une publication scientifique est bien connu, dans les grandes lignes, des chercheurs et des auteurs.

Un manuscrit envoyé à un journal d'une société d'édition va être transmis au rédacteur en chef pour évaluation scientifique. Ce dernier évalue dans un premier temps la pertinence du manuscrit par rapport aux thématiques du journal. Il l'envoie ensuite à l'un des rédacteurs du journal qui compose le comité des rédacteurs – chaque rédacteur ayant une compétence scientifique spécifique –, qui va évaluer à son tour le manuscrit en l'envoyant pour avis à plusieurs rapporteurs. L'ensemble de ces avis (rapporteurs et rédacteur) conduira à une décision : acceptation ou rejet immédiat du manuscrit, ou révisions demandées aux auteurs. La version révisée sera à nouveau évaluée, puis envoyée au service production de la société d'édition une fois validée.

La description de ce parcours laisse à croire que la société d'édition propriétaire ou non du journal ne joue qu'un rôle mineur dans la production et la visibilité d'un article scientifique ; d'où la suspicion qui s'en suit de la part des communautés scientifiques vis-à-vis des sociétés d'édition qui sont taxées d'intervenir

### Les divers modèles du libre accès

#### Open access Green

C'est l'archivage de documents scientifiques (documents de thèse, articles, livres) sur des plateformes universitaires ou communautaires, comme les diverses étapes d'un article (« preprint ») à l'exception de la version éditée, car les sociétés d'édition n'autorisent que l'archivage de versions différentes de l'article publié dans sa version finale.

#### Open access Gold

Il s'agit des publications sous licence libre qui sont en accès ouvert dans un journal en accès libre et pour lesquelles on paie éventuellement le coût de la publication.

#### Open access en revues hybrides

Les auteurs de publications en accès libre ont payé des APC (« article publishing charge ») mais la revue complète ne reste accessible que contre abonnement, hormis les articles en accès libre.

#### Open access Platinum

Les publications et lectures sont gratuites, mais des services supplémentaires sont proposés en abonnement afin de permettre la viabilité économique de la revue.

#### Open access Diamond

Les revues sont directement gérées par des communautés comme les sociétés scientifiques savantes.

#### Embargo et open access

Certaines publications sont disponibles en open access après un certain délai (quelques mois). Cela s'applique à des revues qui mettent en libre accès l'article après un certain laps de temps. L'embargo concerne aussi l'auto-archivage et est dépendant de la politique de chaque société d'édition.

• Source : <https://sharelex.org>

très faiblement dans la production scientifique et de faire des bénéfices à bon compte sur le dos des chercheurs qui, au final, perdent leurs droits d'auteur et ne sont rémunérés en aucune manière (ou très faiblement) pour les tâches qui leur incombent dans l'édition (auteurs, rapporteurs, rédacteurs).

### A-t-on encore besoin des sociétés d'éditions ?

Pour certains chercheurs, il suffirait de créer un site Internet et de mettre en ligne des articles scientifiques qui seraient évalués puis publiés par les pairs qui gèreraient tout le processus. Un processus d'auto-organisation en somme, comme celui, toujours inconnu, qui fut à l'origine de la création de la vie.

C'est bien sûr sous-estimer la complexité et la dynamique des organisations des activités humaines. La création d'un nouvel outil se fait toujours dans un environnement déjà existant avec des cadres institutionnels, juridiques, économiques et de bonnes pratiques qui se sont mis et en place, créés et peaufinés pendant des décennies.

Dans le domaine de l'édition scientifique, les sociétés d'édition scientifique ont des expériences qui ont été acquises sur des décennies, voire sur des siècles pour certaines institutions (sociétés savantes). C'est cet acquis dont bénéficie l'ensemble des chercheurs impliqués dans la production de publications scientifiques, et en particulier les auteurs, les rédacteurs et les rapporteurs.

## En amont de l'évaluation scientifique d'un manuscrit

Les sociétés d'édition ont mis en place une évaluation éditoriale des manuscrits soumis afin de ne pas gaspiller inutilement le temps des rédacteurs et des rapporteurs sur des manuscrits ayant des défaillances. Ainsi, des outils et des logiciels de criblage ont été optimisés pour vérifier l'affiliation des auteurs, la possibilité de plagiat, la qualité de la langue écrite et le format éditorial recommandé dans les instructions aux auteurs. En fonction des pratiques des sociétés d'édition, ces éléments d'appréciation entraînent des décisions soit par la maison d'édition, soit par le rédacteur en chef de la revue qui a connaissance de ces éléments. C'est ainsi 10 à 15 % des manuscrits soumis qui sont rejetés à ce stade d'évaluation.

## Pendant la phase d'évaluation scientifique

Rédacteurs et rapporteurs peuvent découvrir des spécificités pour certains articles soumis, mais ayant déjà partiellement ou en totalité un passif éditorial.

Ainsi, en dépit de la première phase d'évaluation, certains manuscrits peuvent se révéler des plagiat d'articles déjà publiés (en langue anglaise ou locale), d'articles soumis en même temps à une autre revue, d'articles « résumés étendus » soumis lors de congrès scientifiques, d'articles non soumis à droits d'auteurs, etc. La soumission des versions révisées donne aussi lieu parfois à de nouvelles interrogations – augmentation du pourcentage de similarité avec des articles déjà publiés, changement des auteurs – qu'il convient de gérer là aussi.

Dans toutes ces configurations, souvent expérimentées par les sociétés d'édition, leurs conseils, la jurisprudence et l'expérience permettent aux rédacteurs de prendre des décisions en conséquence. Ce partenariat permet également un développement d'outils informatiques en continu et adapté à cette mission (CrossRef).

## En aval de l'évaluation scientifique d'un manuscrit

L'acceptation d'un manuscrit en tant qu'article publiable renvoie le manuscrit à la phase de production prise en charge par la société d'édition : préparation des épreuves et corrections par les auteurs, mise en page finale, attribution d'un DOI (« digital object identifier »), publication en ligne, puis insertion dans un numéro du journal. La vigilance doit être de mise à ce stade afin que le produit final, à savoir l'article publié, reflète son parcours d'évaluation et d'amélioration. Son historique doit être consultable à tout point dans le temps.

## Contrôle de la qualité et intégrité

Les sociétés d'édition « major » ont signé le protocole de bonnes pratiques édicté par le comité d'éthique des publications COPE (« Committee on Publication Ethics ») [3]. Cette organisation à but non lucratif a pour but d'aider l'ensemble des acteurs du monde de l'édition à défendre et promouvoir les valeurs d'éthique en usage dans le monde de l'édition. De nombreux cas pratiques et remis au goût du jour en fonction de nouveaux usages sont répertoriés et des diagrammes d'aide à la décision sont proposés pour la résolution de cas complexes à destination des éditeurs, rédacteurs, rapporteurs et auteurs.

## Promotion des journaux et des publications

Les sociétés d'édition scientifique (à majorité d'origine occidentale) ont des ramifications sur tous les continents. Elles sont souvent associées à l'organisation de congrès scientifiques internationaux. Elles possèdent aussi parfois des liens importants avec les sociétés scientifiques savantes et aident à la connaissance des journaux de leur portefeuille. Les modes de communication digitaux ont aussi été intégrés dans leur stratégie

## Quelques chiffres

- 27 000 revues scientifiques éditées au niveau mondial
  - Six sociétés réalisent des chiffres d'affaires supérieurs à 500 M€ par an (par ordre : Elsevier, Springer/Nature, Wiley, Thomson Reuters, Wolters Kluwer et Informa (Taylor & Francis) pour un total d'environ 25 Mds €
  - Taux de croissance organique de 2 à 5 % par an et de 1 à 2 % pour la croissance de la marge opérationnelle
  - Quatre « majors » contrôlent 40 % du marché en valeur des éditions scientifiques, éditent 25 % des titres (environ 10 000 revues) et 50 % des revues à plus fort facteur d'impact
  - Revues éditées par les sociétés savantes : 28 % gérées par les sociétés d'édition et 14 % gérées en direct par les sociétés savantes
  - Prix d'un article chez les éditeurs « for profit » : 11 à 24 €
  - Prix d'un article chez les éditeurs « non profit » (sociétés savantes) : 3 à 14 €
  - Un tiers du personnel des sociétés d'édition est impliqué dans les actions de marketing/vente, deux tiers dans les actions de gestion éditoriale ; 30 à 40 % de ces tâches sont externalisées par les grandes sociétés d'édition (notamment en Asie)
  - Tendances : évolution des sociétés d'édition vers l'offre de plateformes multi-services alliant technologies numériques, contenus scientifiques et services analytiques (« data mining »).
- Source : *DISTinfo*, 2014 ([www.cnrs.fr/dist/z-outils/documents/Distinfo2/Distinf14.pdf](http://www.cnrs.fr/dist/z-outils/documents/Distinfo2/Distinf14.pdf)).

de visibilité sur Internet. Ainsi, des accords sont passés avec des moteurs de recherche (Google Scholar) et des bases de données d'indexation (Web of Science, MedLine, Scopus, SciMago, etc.) afin de standardiser et référencer au mieux les articles scientifiques et les sites dédiés des journaux scientifiques parmi les milliards de documents accessibles dans l'hyper e-espace. Des accords sont également en place pour assurer la pérennité de la science publiée.

## Un portefeuille différencié

Les maisons d'édition scientifique possèdent souvent des portefeuilles comportant des milliers d'activités éditoriales variées : journaux scientifiques imprimés, en ligne ou en open access, livres ayant, en fonction d'entre eux, des diffusions plus ou moins importantes (journal généraliste, journal spécialisé sur une niche). La multiplicité éditoriale permet ainsi de pouvoir lancer des opérations éditoriales parfois à risque, mais qui seront supportées par l'ensemble de la maison d'édition. Cela autorise une prise de risque limitée.

Actuellement, les sociétés d'édition évoluent vers des plateformes multi-services intégrées alliant technologie numérique, contenus scientifiques et services d'analyse des données. Ces services contribuent à un accès rapide à la recherche mondiale et à accélérer le développement de nouveaux projets de recherche pertinents.

[1] [www.coalition-s.org](http://www.coalition-s.org)

[2] <https://sites.google.com/view/plansopenletter/open-letter>

[3] <https://publicationethics.org>

## Philippe GARRIGUES,

directeur de recherche CNRS, Université de Bordeaux, rédacteur en chef du journal *Environmental Science and Pollution Research* (Springer).

\*[philippe.garrigues@u-bordeaux.fr](mailto:philippe.garrigues@u-bordeaux.fr)

[www.springer.com/environment/journal/11356](http://www.springer.com/environment/journal/11356)

## Les publications scientifiques en open access

### L'Europe se pose-t-elle les bonnes questions ?

Le 4 septembre 2018, la Commission européenne, le Conseil européen de la recherche (ERC) et treize organismes nationaux de financement ont lancé un message fort à la communauté scientifique européenne. Le 1<sup>er</sup> janvier 2020, toutes les publications scientifiques qui sont le fruit de recherches subventionnées devront être disponibles en open access, que ce soit au format papier ou en ligne (voir encadré). Cette déclaration commune, nommée cOAlition S, se veut un acte d'engagement ! Elle supprime les droits d'auteur et donne libre accès aux archives. « *Trop loin, trop risqué !* » ont immédiatement répondu des chercheurs européens dans une lettre ouverte ([1], voir p. 19), alors que d'autres se prononçaient en sa faveur. Que penser de tout cela ? Quels sont les points à considérer ?

Premier point : la recherche et l'innovation sont, de fait, deux axes forts de la politique européenne. Tous les cinq ans, la Commission européenne définit des programmes-cadres, auxquels sont alloués des moyens budgétaires importants. Les projets sont sélectionnés par des experts supposés indépendants dans le cadre d'appels d'offres, et ils sont évalués. Dans les faits, et dans certains cas, l'allocation des budgets résulte d'un lobbying important. Ceci n'est pas sans poser un vrai problème d'éthique, l'argent public devant profiter à tous. Le 8<sup>e</sup> PCRD (programme-cadre de recherche et développement), nommé « Horizon 2020 », a défini ainsi trois objectifs

pour la période 2014-2020 : l'excellence scientifique, la primauté industrielle et les défis sociétaux. Pour la seule promotion de l'excellence scientifique, 24,5 milliards d'euros publics ont été distribués par des organismes publics, nationaux ou européens. S'il semble légitime de vouloir faire profiter la communauté de ce qui a été financé par des fonds publics, le véritable enjeu n'est-il pas de dynamiser la recherche en Europe et d'éviter sa sclérose ?

Deuxième point : l'accès aux revues scientifiques pose effectivement aujourd'hui plusieurs problèmes. Les plus prestigieuses sont payantes pour les lecteurs, et leur prix est tellement prohibitif que les chercheurs et les laboratoires de recherche sont nombreux à ne plus s'abonner. Par ailleurs, des domaines de recherche, comme la chimie, les matériaux ou les nanotechnologies, souffrent d'un manque réel de visibilité et de diffusion. Plus grave, les revues scientifiques ont vu parfois leur crédibilité mise à mal avec la publication de résultats non reproductibles. Ces dernières années, sont apparues des revues en open access qui sont, dans la plupart des cas, payantes pour les contributeurs et gratuites pour les lecteurs. Ces revues forment une nouvelle jungle : elles ont entraîné une prolifération d'articles peu fiables, une « junk science » ! Si l'Europe veut privilégier l'open access, le véritable enjeu n'est-il pas de garantir l'excellence à la fois de la recherche et des publications scientifiques ?

Troisième point : la communauté scientifique est depuis toujours régie par la règle « publish, or perish ! ». Toute la carrière des chercheurs publics, le financement de leurs recherches, leur accès à des programmes transversaux et à la coopération internationale dépendent de leurs publications scientifiques. En publiant, les chercheurs peuvent non seulement asseoir la primauté de leurs résultats, mais aussi acquérir la reconnaissance de leurs pairs. Il en résulte une dépendance des chercheurs et de leurs organismes de tutelle par rapport aux éditeurs. S'il est toujours possible de rêver d'autres règles pour régir la communauté scientifique et créer, par-delà les frontières, une émulation entre chercheurs, il ne faut pas oublier que la recherche scientifique est aussi un terrain de compétition. Si l'Europe veut défendre ses chercheurs dans la compétition internationale, le véritable enjeu n'est-il pas de mettre en place un système qui abolisse la mainmise et les privilèges de toutes les revues, qu'elles soient payantes ou en open access ?

Quatrième point : il faut toujours avoir en ligne de mire la valorisation de la recherche, qui est une source de financement de la recherche et qui permet la création de jeunes entreprises innovantes. Moi qui suis conseil en propriété industrielle, je pressens que l'open access est susceptible de donner une plus grande visibilité internationale à la recherche fondamentale européenne. Or j'ai constaté, ces dernières

#### À propos de l'article 30 de la loi pour une République numérique

L'article 30 de la loi française du 7 octobre 2016 pour une République numérique offre déjà aux chercheurs le droit de publier en ligne gratuitement le fruit de leur recherche, y compris lorsque ceux-ci ont fait l'objet d'une publication exclusive par un éditeur scientifique, et ce au plus tard à l'issue d'un délai d'embargo de six mois dans les domaines techniques, médicaux et des sciences « dures » et de douze mois pour les sciences humaines et sociales [a] :

« *Lorsqu'un écrit scientifique issu d'une activité de recherche financée au moins pour moitié par des dotations de l'État, des collectivités territoriales ou des établissements publics, par des subventions d'agences de financement nationales ou par des fonds de l'Union européenne est publié dans un périodique paraissant au moins une fois par an, son auteur dispose, même après avoir accordé des droits exclusifs à un éditeur, du droit de mettre à disposition gratuitement dans un format ouvert, par voie numérique, sous réserve de l'accord des éventuels coauteurs, la version finale de son manuscrit acceptée pour publication, dès lors que l'éditeur met lui-même celle-ci gratuitement à disposition par voie numérique ou, à défaut, à l'expiration d'un délai courant à compter de la date de la première publication. Ce délai est au maximum de six mois pour une publication dans le domaine des sciences, de la technique et de la médecine et de douze mois dans celui des sciences humaines et sociales.* »

[a] Voir Mouron P., Quelques précisions sur l'article 30 de la Loi du 7 octobre 2016 pour une République numérique (<https://hal-amu.archives-ouvertes.fr/hal-01826875>).

années, que des inventeurs européens s'étaient fait doublés, en recherche appliquée, par des concurrents notamment asiatiques. La recherche fondamentale étant un puits d'idées pour la recherche appliquée, il est essentiel de sensibiliser et de former les chercheurs académiques à une approche de publication « raisonnée », maillon fort de la protection du patrimoine de leur organisme de tutelle. Si l'idée est d'imposer en Europe une nouvelle règle du jeu aux chercheurs, et par la même aux inventeurs, le véritable enjeu n'est-il pas de penser à l'échelle internationale en comprenant que nous ne sommes pas seuls au monde ?

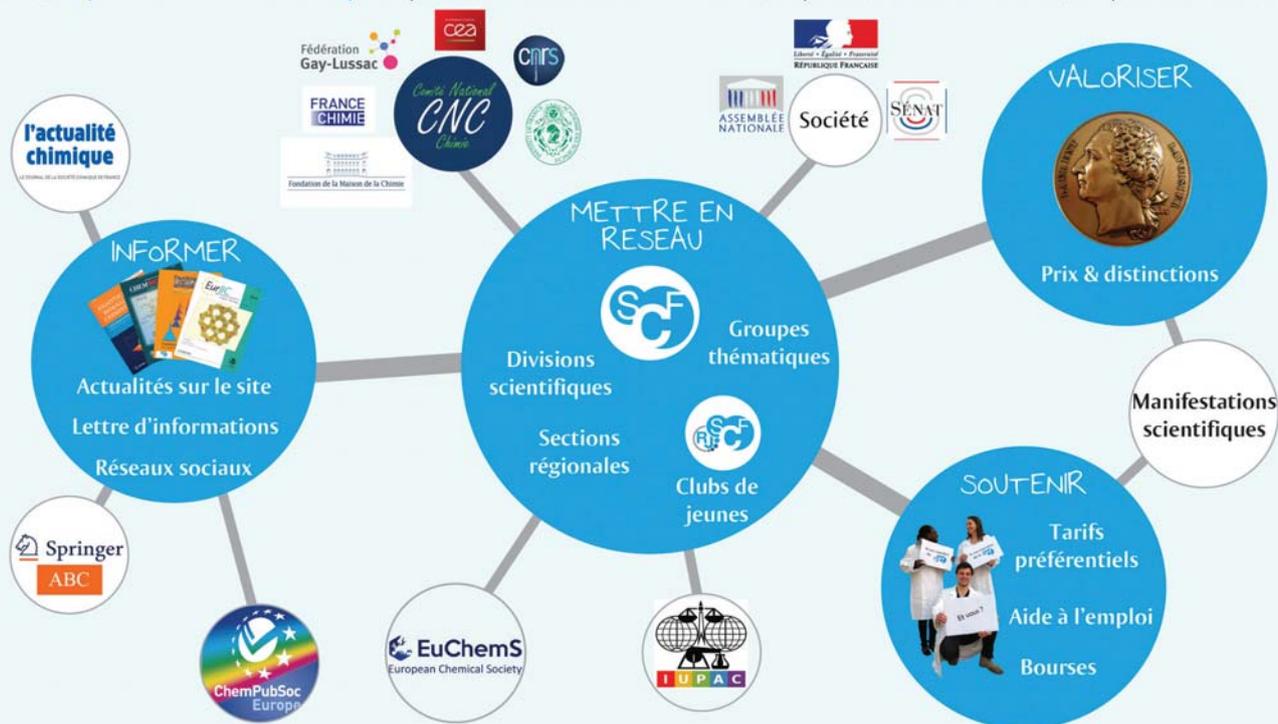
[1] <https://sites.google.com/view/plansopenletter/open-letter>

**Catherine GROSSET-FOURNIER**,  
ingénieur ENSCP, conseil en propriété industrielle et mandataire européen, fondatrice et gérante du cabinet Grosset-Fournier & Demachy.

\* [catherinegrosset@grosset-demachy.co](mailto:catherinegrosset@grosset-demachy.co)

## La SCF au coeur du monde de la chimie

La SCF représente les chimistes français auprès des différentes instances avec une triple mission institutionnelle, d'expertise et de réseau



Etudiants, chercheurs, enseignants, industriels,  
la SCF est votre association !

## Catalyseurs alternatifs pour les technologies hydrogène

### Une approche bio-inspirée

**Résumé** Les hydrogénases sont des enzymes très efficaces qui catalysent de manière réversible et extrêmement rapide la production ou l'oxydation de l'hydrogène, permettant d'envisager à terme le remplacement du platine comme catalyseur dans les technologies de l'hydrogène. Si la fragilité de ces enzymes naturelles freine leur intégration au sein d'électrolyseurs ou de piles à combustible à membranes échangeuses de proton, leurs sites actifs sont une source d'inspiration pour développer des catalyseurs alternatifs, dits bio-inspirés, qui possèdent quant à eux à la fois l'activité et la stabilité requises pour une intégration technologique. Grâce aux outils des nanosciences, on peut alors développer des électrodes modifiées, optimiser leurs performances électrocatalytiques et les intégrer dans des dispositifs technologiques.

**Mots-clés** Hydrogène, enzymes, chimie de coordination, chimie de surface, nanostructuration.

**Abstract** Alternative catalysts for hydrogen technologies: a bio-inspired approach

Hydrogenase enzymes are very efficient catalysts for the hydrogen production and uptake, holding promises for developing platinum-group metal-free catalysts to be used in hydrogen technologies. While enzymes themselves are too fragile to be implemented in proton-exchange membrane electrolyzers or fuel cells, their active sites may inspire for developing so-called bioinspired alternative catalysts displaying the activity and stability levels required for technological integration. Using nanochemical tools, molecular-engineered electrode materials can be developed and optimized for implementation into technological devices.

**Keywords** Hydrogen, enzymes, coordination chemistry, surface functionalization, nanostructuration.

### L'hydrogène, un vecteur énergétique prometteur

Le plus grand défi de la transition écologique réside certainement dans le stockage, à la fois massif et durable, des énergies renouvelables, essentiellement solaires et éoliennes. Si le stockage électrochimique dans les batteries permet une grande flexibilité et une efficacité maximale, cette technologie n'est pas adaptée pour lisser l'intermittence des sources renouvelables à l'échelle de territoires et des saisons [1]. En revanche, la formation de liaisons chimiques, comme la liaison H-H dans l'hydrogène moléculaire (ou dihydrogène, H<sub>2</sub>), formé par électrolyse de l'eau, permet de stocker sur le long terme de grandes quantités d'énergie :



Elles peuvent ensuite être converties, à la demande et avec un bon rendement, en énergie électrique grâce à une pile à combustible, et ce sans produire aucun gaz à effet de serre, polluant atmosphérique ou autre déchet, mais seulement de l'eau [2] :



Cependant, la production d'hydrogène comme son oxydation sont des processus multiélectroniques complexes qui nécessitent des catalyseurs si l'on veut les mettre en œuvre à relativement basse température dans les dispositifs électrochimiques à membrane échangeuse de proton (PEM, « proton exchange membrane ») [3]. Si le haut rendement de ces technologies leur ouvre de nombreux marchés, ces dispositifs sont encore bien trop chers, notamment parce qu'ils renferment des catalyseurs à base de métaux nobles, comme le platine, qui, dans la perspective d'une production en série, représenteraient jusqu'à 20 % de leur prix. Il y a donc nécessité à mettre au point des catalyseurs alternatifs, utilisant les métaux

abondants et bon marché de la première série de transition comme le nickel, le cobalt ou le fer.

### Les hydrogénases

Certains organismes, bactéries ou microalgues, possèdent naturellement la capacité de produire ou d'oxyder l'hydrogène de manière catalytique dans des conditions douces de température et de pression. Par exemple, la bactérie *Ralstonia eutropha* vit grâce à un métabolisme basé sur la réaction de l'hydrogène avec l'oxygène, le même processus que celui à l'œuvre dans une pile à combustible ! Cette activité n'est possible que parce que ces organismes expriment des métalloenzymes appelées hydrogénases, qui catalysent la réaction (1) de manière réversible, c'est-à-dire au voisinage immédiat du potentiel apparent du couple H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>, et à grande vitesse (une enzyme hydrogénase produit ou oxyde de 1 500 à 9 000 molécules d'hydrogène par seconde à pH 7 et 37 °C).

Il existe deux classes d'hydrogénases (figure 1) catalysant la réaction (1), que l'on distingue par le contenu en métaux de leur site actif, qui est constitué soit de nickel et de fer (hydrogénases [NiFe]), soit de deux atomes de fer (hydrogénases [FeFe]). Les deux atomes métalliques sont connectés par des ponts thiolate, soit appartenant à des résidus cystéine de la chaîne protéique (hydrogénases [NiFe]), soit constitutifs d'un petit ligand dithiométhylamine (hydrogénases [FeFe]). Les atomes de fer sont coordonnés par des ligands assez inattendus chez les organismes vivants : monoxyde de carbone (CO) et cyanure (CN<sup>-</sup>), ce qui classe ces enzymes parmi les rares exemples de molécules organométalliques en biologie. La présence de sites basiques (représentés en orange sur la figure 1) comme certains ligands thiolates terminaux du site actif des hydrogénases [NiFe] ou la fonction amine du ligand dithiométhylamine des hydrogénases [FeFe] constitue un

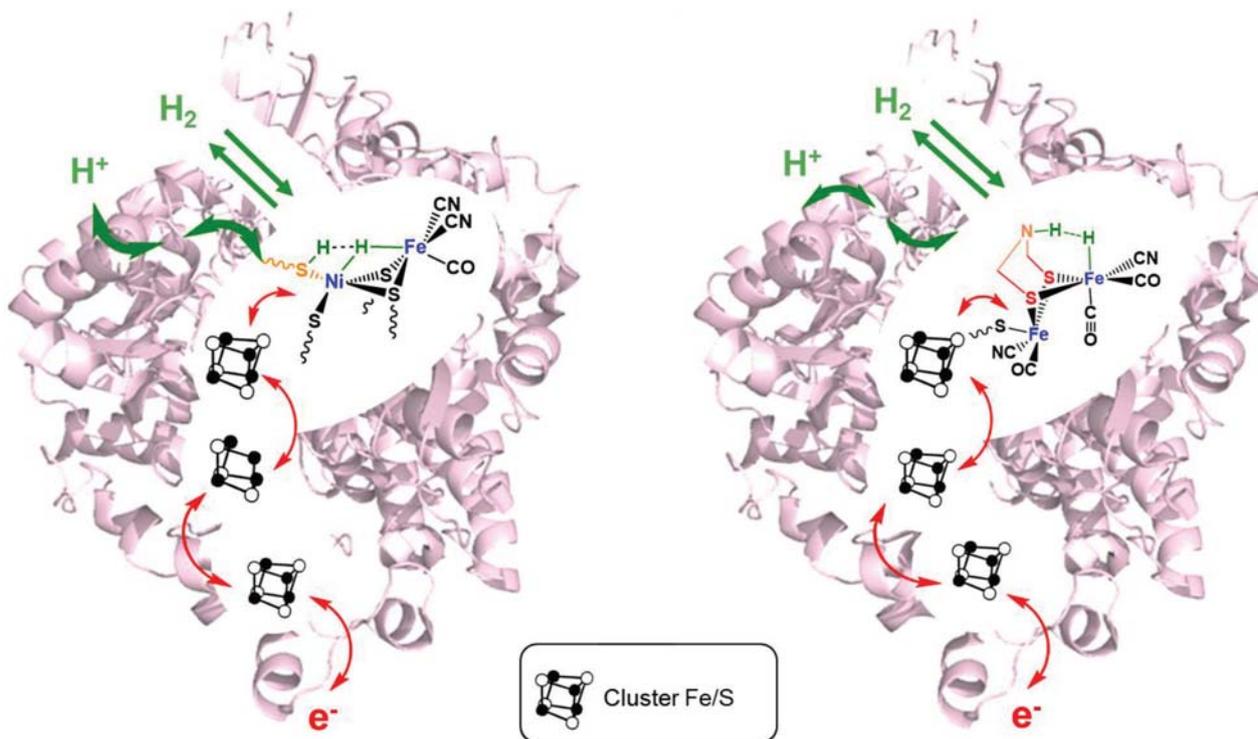


Figure 1 - Représentation schématique de la structure des hydrogénases [NiFe] (à gauche) et [FeFe] (à droite) dans leur état le plus réduit. Les chemins de diffusion des protons et de l'hydrogène moléculaire sont représentés en vert, la conduction électronique *via* les clusters Fe/S est indiquée en rouge.

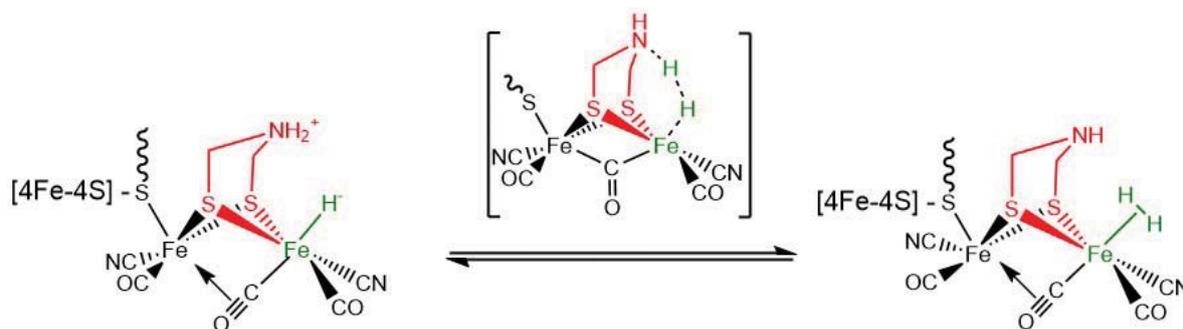


Figure 2 - Mécanisme de formation ou rupture de la liaison H-H *via* l'interaction proton-hydrure (ou interaction dihydrogène) au site actif des hydrogénases [FeFe].

élément structural jouant un rôle crucial au cours du cycle catalytique en facilitant les réactions de protonation ou de déprotonation.

Au sein de l'enzyme, une chaîne de clusters fer-soufre, distants les uns des autres de moins de 15 Å, permet aux électrons de circuler entre le site actif et la surface de la protéine où interviennent les partenaires physiologiques des hydrogénases (figure 1). De la même manière, des chemins préférentiels pour le transfert des protons d'une part et pour la circulation des gaz d'autre part ont été identifiés au sein des enveloppes protéiques. Ainsi, les hydrogénases sont de véritables petites usines à hydrogène dont la logistique de transport des électrons, des protons et des gaz est optimisée.

### Modèles bio-inspirés des hydrogénases

Grâce aux informations structurales et mécanistiques extraites de l'étude de ces enzymes, nous avons d'abord développé une approche biomimétique visant à reproduire quasi à l'identique les propriétés structurales, spectroscopiques, voire fonctionnelles des hydrogénases [NiFe]. Les plus récents développements de ces travaux ont été récemment décrits dans ce journal [4]. En parallèle, nous avons poursuivi une

approche bio-inspirée qui ne vise pas à une telle copie, fidèle dans les moindres détails, de la structure du site actif d'une enzyme, mais qui sélectionne certains éléments-clés structuraux qui régissent son activité, puis exploite le formidable potentiel de la chimie de synthèse et la diversité apportée par le tableau périodique des éléments pour développer de nouveaux catalyseurs avec des performances élargies.

Le motif-clé structural qui a retenu notre attention est la présence, au voisinage immédiat d'un site métallique insaturé, d'un site basique décrit plus haut. Celui-ci peut d'une part jouer le rôle de relais de protons au cours du mécanisme catalytique, autorisant des processus où le transfert d'électron est couplé à un transfert de proton pour stabiliser les intermédiaires réactionnels, et d'autre part permettre de faciliter la formation de la liaison H-H en favorisant de manière entropique l'interaction entre un proton porté par ce relais de proton et un ligand hydrure porté par le métal (figure 2). À l'inverse, une molécule de dihydrogène sera activée par polarisation entre ce site basique et le site métallique, acide de Lewis (figure 2), facilitant ainsi sa rupture hétérolytique en un proton et un hydrure. En effet, l'établissement de diagrammes de Tafel adaptés aux catalyseurs moléculaires de production d'hydrogène a montré que les systèmes les plus performants sont

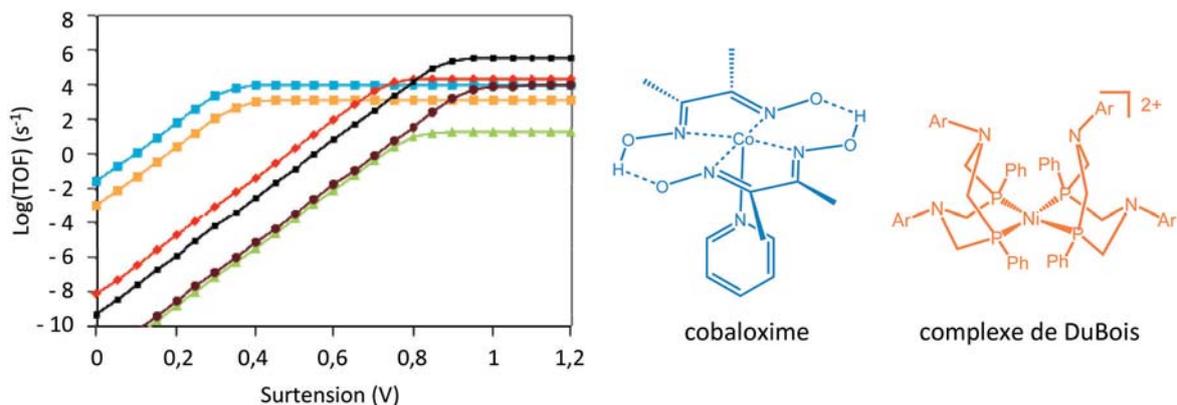


Figure 3 - Diagrammes catalytiques de Tafel pour la production d'hydrogène et représentation des structures d'une cobaloxime (en bleu) et d'un complexe bisdiphosphine de nickel de DuBois (orange). Les courbes rouge et verte correspondent à des complexes NiFe [4] et NiMn [12] inspirés du site actif des hydrogénases [NiFe], la courbe noire au complexe tétraphénylporphyrine de fer et la courbe marron à un complexe de manganèse [13].

ceux qui possèdent de tels relais de protons correctement positionnés au voisinage du site métallique (figure 3) [5].

Ces diagrammes, initialement établis par Cyrille Costentin et Jean-Michel Savéant (Laboratoire d'Électrochimie Moléculaire, Université Paris Diderot, CNRS) pour les catalyseurs moléculaires de réduction de CO<sub>2</sub>, montrent comment la fréquence de cycle catalytique (ou « turn-over frequency », TOF) dépend de la force motrice de la réaction, ici la surtension par rapport au potentiel thermodynamique apparent du couple H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub> (nous avons au préalable montré comment déterminer ce dernier en milieu non aqueux et en présence de diverses sources de protons [6]). Les catalyseurs les plus performants sont ceux qui présentent les TOF les plus hauts pour la force motrice la plus faible, donc ceux dont les courbes de Tafel catalytiques sont situées le plus haut et à gauche du diagramme. On voit ainsi que les cobaloximes, qui présentent des sites de fixation de proton entre deux fonctions oxime libres (figure 3) et les complexes de DuBois possédant des fonctions amines protonables pendantes (figure 3, voir plus loin) se détachent des autres catalyseurs étudiés.

Les complexes diimine-dioxime de cobalt (figure 4), apparentés aux cobaloximes, possèdent un ligand tétradentate, gage d'une stabilité exceptionnelle vis-à-vis de l'hydrolyse, et conservent un site de fixation de proton. Grâce à cette fonction, et de manière similaire aux hydrogénases, ces complexes

peuvent s'adapter aux conditions acido-basiques du milieu et catalyser la production d'hydrogène avec de faibles surtensions sur une large gamme de pH [7]. Une étude de chimie théorique, menée en collaboration avec Martin J. Field (Institut de Biologie Structurale, Université Grenoble Alpes, CNRS, CEA Grenoble), a confirmé que la protonation du pont entre ces fonctions oxime accompagne la réduction de Co(II) en Co(I). La protonation du centre Co(I) intervient alors, couplée à une seconde étape de réduction, pour générer un complexe hydruure de cobalt(II) possédant toujours un pont oxime protoné (figure 4).

On voit ainsi comment une bonne compréhension des principes de fonctionnement d'une enzyme permet de sélectionner la structure minimale nécessaire à l'activité (ici un seul centre métallique suffit), puis d'améliorer de manière significative les performances d'un catalyseur (ici par l'addition de sites relais de proton).

### Du catalyseur moléculaire au nanomatériau électrocatalytique

De telles caractéristiques se retrouvent dans les catalyseurs développés par Daniel DuBois (figure 3), qui combinent des éléments structuraux pris aux sites actifs des deux types d'hydrogénases. On retrouve en effet dans ces complexes mononucléaires l'ion nickel des hydrogénases [NiFe] et une fonction amine incorporée cette fois dans un ligand diphosphine plutôt que dans le cofacteur dithiolate des hydrogénases [FeFe] (figure 1). Ces composés forment, avec les cobaloximes, la seconde famille de catalyseurs moléculaires la plus efficace pour la production d'hydrogène. C'est cette famille de catalyseurs qui a été choisie pour développer des matériaux d'électrodes en collaboration avec l'équipe de Serge Palacin et Bruno Jusselme (Université Paris Saclay, CNRS, CEA Saclay) [8]. En combinant nanosciences et chimie bio-inspirée, nous avons pu élaborer pour la première fois un matériau capable, comme le platine, de catalyser aussi bien la production d'hydrogène que son oxydation. Un complexe bis-diphosphine de nickel a été modifié au niveau de ses ligands de manière à pouvoir le greffer de manière covalente sur des nanotubes de carbone (figure 5) choisis pour leur importante surface spécifique et leur grande conductivité électrique. Déposé sur une électrode et testé en configuration de demi-pile, ce matériau bio-inspiré se révèle extrêmement stable et capable de fonctionner de manière réversible pour la production d'hydrogène et son oxydation à pH = 0 en milieu aqueux,

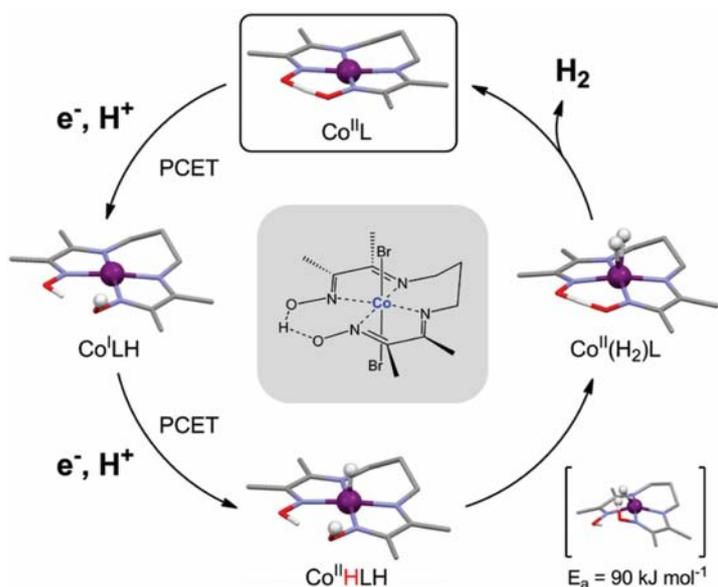


Figure 4 - Structure d'un complexe diimine-dioxime de cobalt (au centre) et mécanisme catalytique mettant en évidence une interaction proton-hydrure pour la production d'hydrogène.

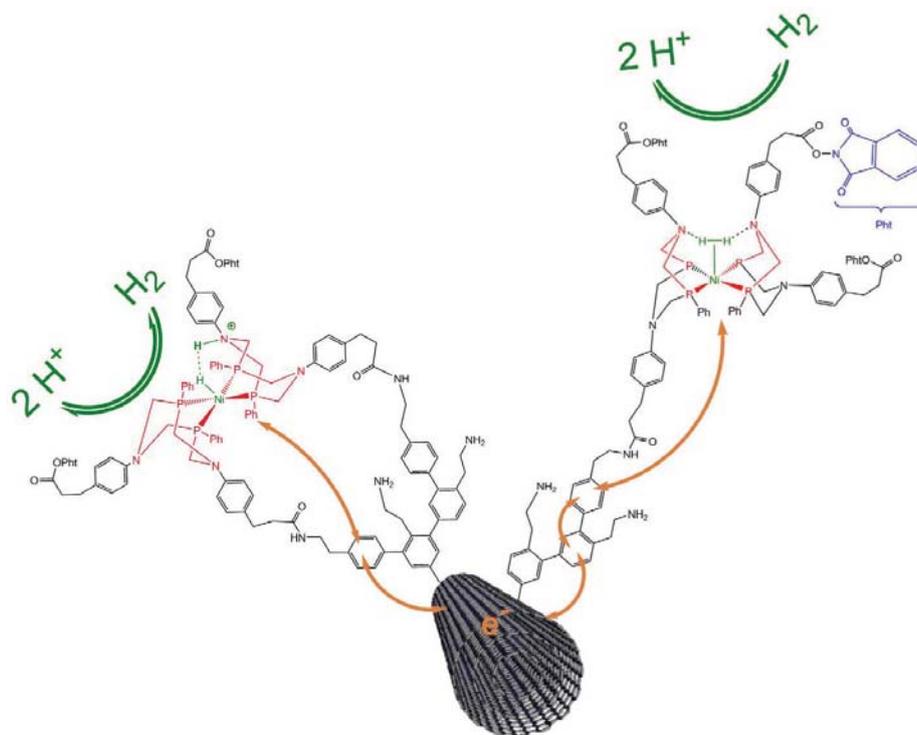


Figure 5 - Représentation schématique de la structure et de la réactivité du matériau obtenu par greffage du catalyseur bio-inspiré nickel-bisdiphosphine sur nanotubes de carbone. Les électrons sont échangés entre les nanotubes et le complexe qui catalyse la réduction des protons en hydrogène ou l'oxydation de ce dernier grâce aux fonctions amine.

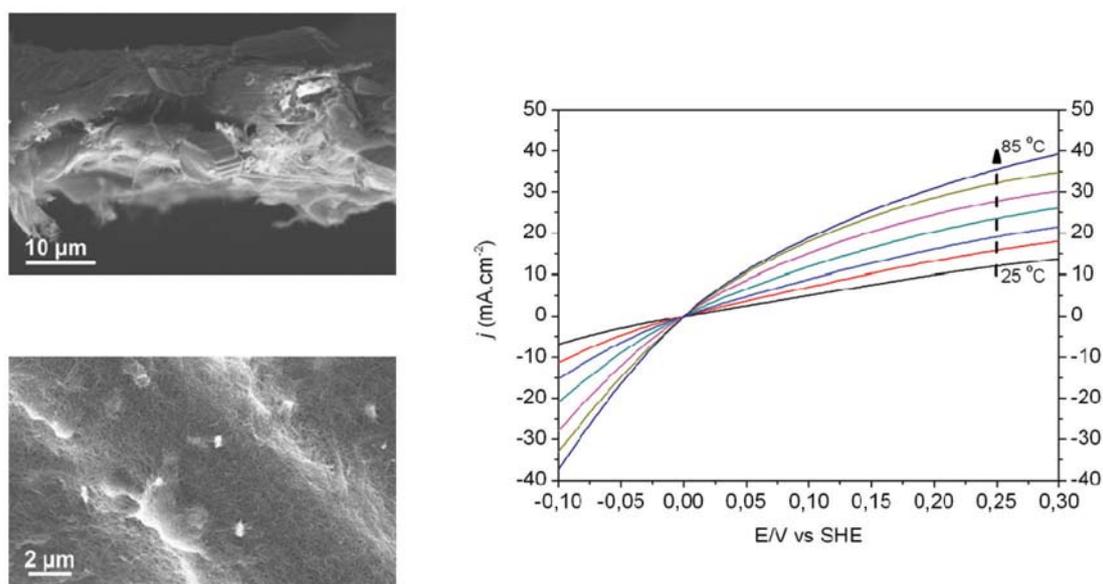


Figure 6 - À gauche : images de microscopie électronique d'une électrode à base de microfibrilles de carbone et de nanotubes de carbone fonctionnalisés comme indiqué en figure 5 (en bas, on voit comment les nanotubes de carbone s'organisent en couche fine autour des microfibrilles). À droite : courbes de polarisation mesurées à différentes températures pour ce matériau plongé dans une solution  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  ( $\text{pH} \sim 0$ ) et en présence de 1 atm. d'hydrogène.

ce qui lui permet d'être compatible avec les technologies PEM [9]. Cerise sur le gâteau, ce matériau tolère la présence de CO, un polluant notoire de l'hydrogène produit à partir de gaz naturel par reformage catalytique ou *via* la pyrolyse de la biomasse, poison irréversible des catalyseurs platinés. À ce stade, une première pile à combustible PEM (PEMFC, « proton exchange membrane fuel cell ») sans platine a pu être développée, en collaboration avec P. Chenevier, A. Martinet et B. Jousset (CEA) [10]. L'étape suivante a donc consisté à améliorer les densités de courant. Les premiers matériaux délivraient  $1\text{-}2 \text{ mA cm}^{-2}$  à  $300 \text{ mV}$  de surtension. Nous avons d'abord montré qu'en organisant les nanotubes de carbone autour de microfibrilles de carbone, il est possible d'augmenter

la surface électrochimiquement active, et donc le chargement en catalyseur moléculaire, d'un facteur 10, amenant la densité de courant catalytique pour l'oxydation d'hydrogène à  $40 \text{ mA cm}^{-2}$  à  $85 \text{ °C}$  et  $300 \text{ mV}$  de surtension (figure 6) [9]. En parallèle et en collaboration avec Alan Le Goff (Département de Chimie Moléculaire, CNRS, Université Grenoble Alpes), l'utilisation d'un complexe possédant des résidus arginine en sphère de coordination externe a permis d'atteindre  $15 \text{ mA cm}^{-2}$  à  $100 \text{ mV}$  de surtension [11]. La combinaison de ces deux approches est en cours et devrait permettre de mettre au point des catalyseurs compétitifs au platine pour l'utilisation en PEMFC. Nous avons d'ailleurs montré que ces matériaux pouvaient avantageusement remplacer les

bio-électrodes à base d'hydrogénases dans les biopiles à combustible H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> [11].

### Reste à optimiser l'environnement du catalyseur

L'élaboration de nouveaux systèmes bio-inspirés pour l'électrocatalyse moléculaire supportée nécessite une approche qui intègre plusieurs disciplines de la chimie : biochimie, chimie de coordination, électrochimie et nanosciences. L'immobilisation des complexes bio-inspirés sur nanotubes de carbone leur confère d'une part une stabilité exceptionnelle, et d'autre part des propriétés nouvelles leur permettant de fonctionner à l'équilibre électrochimique et de manière réversible. Ce domaine de recherches ouvre ainsi de nombreuses perspectives pour le développement des énergies alternatives en permettant de lever des verrous majeurs pour le développement de nouvelles technologies. Au-delà de l'imitation du site actif de l'enzyme à l'origine de cette activité, il faut maintenant reproduire autour du catalyseur bio-inspiré un environnement semblable à celui que l'enzyme procure à son site actif. Il s'agit de le connecter non seulement aux nanotubes de carbone conducteurs, qui reproduisent la fonction de la chaîne de clusters Fe/S, mais aussi d'optimiser des réseaux de diffusion de gaz et de protons afin de positionner chaque catalyseur à l'interconnexion de ces trois réseaux de transport d'électrons, de protons et d'hydrogène. La compréhension d'une telle organisation de l'échelle nano à l'échelle micro est en cours *via* diverses techniques de microscopie électronique, d'absorption et de diffraction X ou de diffusion des neutrons.

[1] Queyriaux N., Photoélectrodes moléculaires : comprendre et maîtriser les transferts électroniques, *L'Act. Chim.*, **2018**, 434, p. 26.

[2] Artero V., Guillet N., Fruchart D., Fontecave M., L'hydrogène, une énergie propre pour demain ?, *Pour la Science*, **2011**, 405, p. 26.

[3] Artero V., Bioinspired catalytic materials for energy-relevant conversions, *Nat. Energy*, **2017**, 2, p. 17131.

[4] Brazzolotto D., La Nature fait bien les choses : quand la chimie s'en inspire... , *L'Act. Chim.*, **2018**, 432, p. 41.

[5] Artero V., Saveant J.-M., Toward the rational benchmarking of homogeneous H<sub>2</sub>-evolving catalysts, *Energy Environ. Sci.*, **2014**, 7, p. 3808.

[6] Fourmond V., Jacques P.A., Fontecave M., Artero V., H<sub>2</sub> Evolution and molecular electrocatalysts: determination of overpotentials and effect of homoconjugation, *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, p. 10338.

[7] Kaeffer N., Chavarot-Kerlidou M., Artero V., Hydrogen evolution catalyzed by cobalt diamine<sup>2+</sup>dioxime complexes, *Acc. Chem. Res.*, **2015**, 48, p. 1286.

[8] Le Goff A., Artero V., Jusselme B., Tran P.D., Guillet N., Metaye R., Fihri A., Palacin S., Fontecave M., From hydrogenases to noble metal-free catalytic nanomaterials for H<sub>2</sub> production and uptake, *Science*, **2009**, 326, p. 1384.

[9] Coutard N., Kaeffer N., Artero V., Molecular engineered nanomaterials for catalytic hydrogen evolution and oxidation, *Chem. Commun.*, **2016**, 52, p. 13728.

[10] Tran P.D., Morozan A., Archambault S., Heidkamp J., Chenevier P., Dau H., Fontecave M., Martinet A., Jusselme B., Artero V., A noble metal-free proton-exchange membrane fuel cell based on bio-inspired molecular catalysts, *Chem. Sci.*, **2015**, 6, p. 2050.

[11] Le Goff A., Des enzymes aux catalyseurs bio-inspirés pour les piles à combustible sans métaux nobles, *L'Act. Chim.*, **2018**, 433, p. 17.

[12] Fourmond V., Canaguier S., Golly B., Field M.J., Fontecave M., Artero V., A nickel-manganese catalyst as a biomimic of the active site of NiFe hydrogenases: a combined electrocatalytic and DFT mechanistic study, *Energy Environ. Sci.*, **2011**, 4, p. 2417.

[13] Brazzolotto D., Gennari M., Queyriaux N., Simmons T.R., Pécaut J., Demeshko S., Meyer F., Orio M., Artero V., Duboc C., Nickel-centred proton reduction catalysis in a model of [NiFe] hydrogenase, *Nat. Chem.*, **2016**, 8, p. 1054.

#### Vincent ARTERO,

Directeur de recherche au Laboratoire de Chimie et Biologie des Métaux\* et responsable du Labex Arcane pour le développement d'une chimie bio-motivée à Grenoble.

**Il a reçu le prix Chercheur confirmé 2018 de la division Chimie physique de la Société Chimique de France (SCF) et de la Société Française de Physique (SFP).**



\*UMR Université Grenoble Alpes, CNRS et CEA.  
Courriel : [vincent.artero@cea.fr](mailto:vincent.artero@cea.fr)

Suivez les actus de la SCF,  
du RJ-SCF et de la Chimie

 Facebook Société Chimique de France

 Twitter @reseauSCF

 Facebook Réseau des Jeunes Chimistes-SCF

 Twitter @RJ\_SCF

## Les contaminants métalliques traqués par la spectrométrie atomique dans le bioéthanol

**Résumé** Dans le cadre de la transition énergétique, l'utilisation de biocarburants à base de carbone renouvelable est une des alternatives permettant de limiter l'émission de CO<sub>2</sub> fossile. La diversité des sources potentielles de biomasse requiert en revanche une caractérisation des polluants inorganiques éventuels qui pourraient s'avérer nuisibles. Dans cette optique, une investigation sur les teneurs en contaminants métalliques dans différentes sources de bioéthanol a été menée en collaboration avec l'Université d'Alicante. Il a été constaté des teneurs systématiquement inférieures au mg/kg sur la totalité des échantillons analysés, lesquels représentent un panel important des bioéthanols utilisés en tant que base de carburant ou base pétrochimique. La source de ces très faibles teneurs a été investiguée en suivant le schéma de fabrication du bioéthanol à partir de betteraves et les résultats montrent que la plupart des métaux présents dans le bioéthanol ont comme source la biomasse de départ. L'étape de distillation est particulièrement efficace pour éliminer ces contaminants : les concentrations sont divisées par 10 000.

**Mots clés** Bioéthanol, carburants, métaux, suivi de production, biomasse, ICP/MS, éléments traces.

**Abstract** **Metallic contaminants tracked by atomic spectrometry in bioethanol**

As part of the energy transition, the use of renewable biofuels is one of the alternatives to limit the emission of fossil CO<sub>2</sub>. Anyhow, the assessment of the environmental benefit provided by the use of biofuels requires a thorough characterization of the inorganic pollutants potentially present in the biomass used as a source of biofuel. With this in mind, an investigation on the levels of metallic contaminants in different bioethanol samples was conducted in collaboration with the University of Alicante. The samples chosen were appropriate to be used either as a fuel themselves or blended with fossil fuels. The results showed that metallic species were present at concentrations below the mg/kg level in virtually all the bioethanol samples under study. The source of these very low levels of contaminants has been investigated following the bioethanol production scheme from beet and the results show that most of the metals present in bioethanol are also present in the original biomass. From all the procedures required to obtain the biofuel, the distillation of the syrup resulting from the fermentation step is particularly effective in removing these contaminants: concentrations of metallic species in bioethanol is divided 10,000 times.

**Keywords** Bioethanol, metals, production process, biomass, ICP/MS, trace elements.

### Le bioéthanol, un carburant de choix... sans traces

Depuis quelques dizaines d'années, les biocarburants ont été étudiés en tant que source d'énergie alternative permettant de limiter l'effet de serre additionnel généré par le retour de carbone fossile dans l'atmosphère sous forme du produit de combustion CO<sub>2</sub>. Parmi les nombreux biocarburants, le bioéthanol est l'un des carburants alternatifs les plus prometteurs, en grande partie parce que son utilisation permet de réduire jusqu'à 75 % les émissions additionnelles de gaz à effet de serre (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et NO<sub>x</sub>) par rapport aux carburants fossiles [1]. Par conséquent, sa production et sa consommation ont augmenté de façon exponentielle au cours des deux dernières décennies [2].

Un litre d'éthanol contient 66 % de l'énergie fournie par un litre d'essence, mais il permet aussi d'améliorer l'octane dans le mélange, remplaçant ainsi d'autres additifs chimiques tels que le méthyl *tert*-butyl éther (MTBE) [3] qui sont habituellement ajoutés aux essences commerciales.

Bien que le processus de synthèse de l'éthanol dépende fortement de la matière première, la production de bioéthanol comprend généralement les étapes suivantes [4] :

- préparation de la biomasse pour obtenir un rendement maximal en sucre,
- hydrolyse de la charge (polysaccharides) et extraction des sucres,

- production de solutions à fortes concentrations en sucre (sirops),
- fermentation pour transformer les sucres en éthanol,
- distillation, qui est l'un des processus les plus critiques en termes de contaminants.

Plusieurs procédés industriels ont été développés, donnant lieu à différentes générations de bioéthanol. Le bioéthanol de première génération (1G) est le produit alcoolique issu de la fermentation des sucres extraits de plantes sucrières (canne, betterave, etc.) ou de l'amidon extraits de tubercules ou graines (pomme de terre, maïs, blé, etc.). Les microorganismes actifs dans ces fermentations sont des levures capables de fonctionner en solution alcoolique aqueuse. La fermentation est suivie d'une distillation, puis d'une étape finale de déshydratation du distillat alcoolique [3]. Bien que le procédé soit simple et efficace en raison de la relative facilité de conversion des sucres et de l'amidon en éthanol, seule une fraction de la plante est utilisable pour obtenir du bioéthanol. De plus, la compétition entre l'usage alimentaire de cette biomasse cultivée et la fabrication de carburant s'est révélée localement insupportable [3, 5-6].

Le bioéthanol de deuxième génération (2G) semble résoudre ce problème : sa production implique en première étape une hydrolyse enzymatique de la biomasse lignocellulosique utilisée comme matière première, qui est issue de déchets agricoles et forestiers ou de la production de cultures dédiées

non comestibles. Les principaux avantages de la deuxième génération sont qu'elle évite la concurrence alimentaire d'une part, et qu'elle bénéficie du faible coût de la matière première d'autre part, dont l'utilisation alternative est la production d'énergie par combustion [3, 7]. Cependant, l'équipement nécessaire à l'obtention de ce type de bioéthanol est plus sophistiqué et le rendement en bioéthanol atteint est inférieur à celui obtenu avec les procédés de première génération [3].

### Garantir la qualité du bioéthanol ?

L'industrie des carburants et de la pétrochimie est un domaine où l'analyse de traces élémentaires (métaux, métalloïdes, soufre...) revêt une importance particulière, du fait de l'impact que les hétéroéléments peuvent avoir sur l'outil du raffinage (corrosion des équipements, pollution des catalyseurs...), mais également du fait des contraintes réglementaires et environnementales existantes ou en révision suite à l'évolution des carburants et des matières premières pétrochimiques et de leurs usages. L'arrivée des biocarburants mélangés aux carburants d'origine fossile complexifie encore la question avec la nécessité d'assurer la compatibilité chimique des mélanges préparés, mais surtout l'apparition potentielle de nouveaux polluants issus des différents procédés mis en œuvre (1G ou 2G) ou de la diversité de la biomasse initiale utilisée.

Pour se protéger contre les pollutions, mais aussi pour garantir une qualité de produits lors d'échanges commerciaux, la législation impose des spécifications par classe ou type de produits sortants, avec une évolution réglementaire marquée vers une baisse des concentrations admissibles et l'analyse de traces. Dans le domaine des carburants, toute essence commerciale vendue en Europe doit ainsi répondre à la spécification européenne EN 228, et pour l'éthanol, plusieurs spécifications différentes existent selon l'usage (voir les polluants élémentaires dans le *tableau*).

Les chiffres diffèrent d'un continent à l'autre, tant au niveau des seuils que des éléments concernés et des formes chimiques sous lesquelles l'élément est surveillé. Ces différences sont inhérentes au processus d'évaluation de la norme en fonction des technologies utilisées dans le pays concerné et des sensibilités des comités de rédaction. La plupart de ces seuils fixés sont justifiés par les connaissances de l'effet délétère de l'élément donné vis-à-vis des technologies employées pour le stockage du carburant, le moteur ou les systèmes anti-pollution, mais aussi pour des raisons de santé ou de pollution environnementale. Ainsi, le chlore est connu comme étant corrosif pour de nombreux métaux et son seuil maximal admissible est donc régulé. Dans le cas du phosphore et du soufre, leur présence désactive les catalyseurs utilisés dans les pots catalytiques pour le traitement des émissions nocives issues de la combustion automobile. Leur combustion génère en outre des oxydes de phosphore et de soufre qui se recombinent pour former des rejets acides nocifs pour l'environnement. Finalement, le cuivre est un catalyseur très actif qui dégrade la qualité des carburants et génère la présence de gomme pouvant endommager le fonctionnement des systèmes d'injection ou boucher les filtres à carburant [4, 8].

Chaque élément chimique est au centre d'une chimie complexe et de réactions potentielles qu'il faut maîtriser tout au long de la chaîne de production et de distribution des

Tableau - Seuils réglementaires pour les éléments chimiques présents dans l'éthanol ou le mélange super-éthanol (65 à 85 % d'éthanol et le reste en essence d'origine fossile) selon les normes EN 15376, valable en Europe, ASTM D5798, en vigueur aux États-Unis, ou NF M15-029, spécificité française.

Teneurs maximales admissibles	EN 15376 Spécifications pour éthanol	ASTM D5798 Spécifications pour éthanol	NF M15-029 Spécifications pour le mélange super-éthanol
S	< 10 mg/kg	< 80 mg/kg	< 10 mg/kg
Cu	< 0,1 mg/kg	< 0,07 mg/L	< 0,1 mg/kg
P	< 0,15 mg/L	< 1,3 mg/L	< 0,4 mg/L
Cl inorganique	< 1,5 mg/kg	< 1 mg/kg	< 1 mg/L
Sulfates	< 3 mg/kg	Non spécifié	Non spécifié

carburants. Bien que cette connaissance et les spécifications appliquées soient aujourd'hui très complètes, c'est un domaine en constante évolution où toute nouvelle source de carburant doit faire l'objet d'une étude la plus complète dans le but de prévoir puis d'éviter les effets néfastes potentiels.

Lorsque la littérature sur le sujet est étudiée, le bioéthanol est loin d'être un produit chimique pur et semble pouvoir contenir des polluants organiques et inorganiques, parmi lesquels des métaux [9-10]. L'apparition de ces précurseurs d'espèces métalliques peut affecter notamment la qualité du produit. Certains d'entre eux, tels que Pb, Tl, Hg, Cd ou As, peuvent causer des problèmes de santé ou d'environnement, même à de faibles concentrations [4, 11-12]. Les nouvelles filières de biocarburants doivent donc être scrupuleusement étudiées et dans le cas de l'éthanol, un besoin fort de connaître les polluants potentiels est clairement exprimé. Le travail présenté ici rentre pleinement dans cette démarche et se focalise sur les polluants inorganiques potentiellement présents dans l'éthanol.

### La spectrométrie pour démasquer les contaminations

Lorsque l'on confronte la quantité de carburant utilisée dans nos automobiles pendant leur durée d'usage et la faible quantité de poison qui suffit parfois à désactiver un catalyseur, on comprend vite le besoin en analyse de traces, avec la nécessité de pouvoir détecter ou mesurer entre quelques  $\mu\text{g/L}$  et quelques dizaines de  $\mu\text{g/L}$  du poison initial dans l'essence ou l'éthanol. Une telle information est indispensable pour limiter le dépôt à l'entrée de l'injecteur des carburateurs ou l'empoisonnement du catalyseur lors de la purification du carburant, tout cela afin de garantir une certaine durée de fonctionnement de nos automobiles par l'utilisation d'un carburant adéquat.

Quelles sont les techniques aptes à répondre à ce besoin ? La plupart ressortent de la spectrométrie atomique, telle que la spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP-OES) et la spectrométrie de masse par plasma à couplage inductif (ICP/MS). Le système d'introduction d'échantillons liquides, tels que le bioéthanol, pour l'ICP repose sur la transformation du liquide à analyser en un aérosol de gouttelettes de tailles variables. L'aérosol est généré par l'interaction d'un flux gazeux d'argon avec le liquide (*figure 1a*), provoquant l'arrachement du film liquide et la production de gouttelettes. Cet aérosol est ensuite trié dans une chambre de nébulisation où une partie majoritaire de l'aérosol est éliminée pour ne garder que les gouttelettes les plus fines. Ce système est particulièrement performant pour les échantillons aqueux, mais fait face à de nombreuses difficultés lorsque le

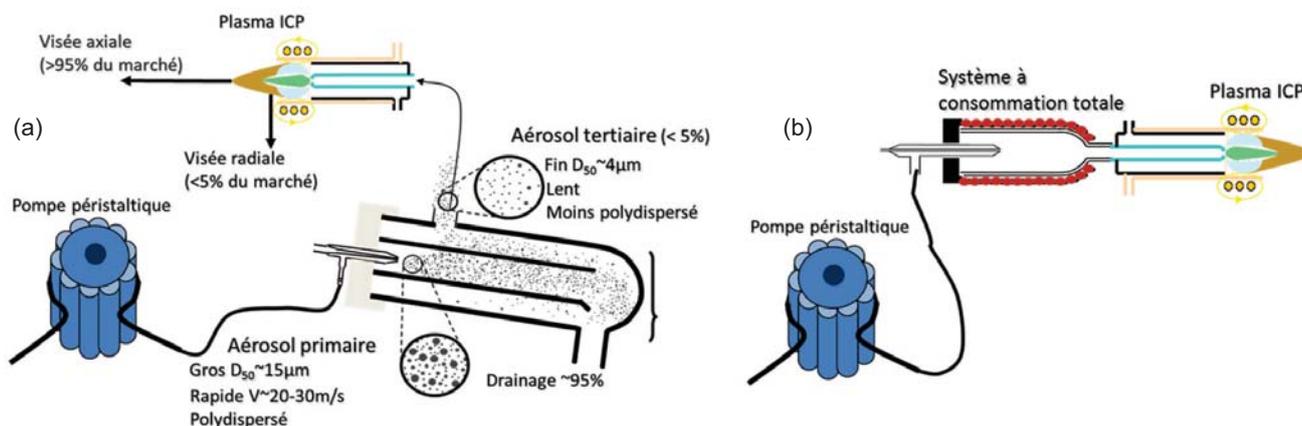


Figure 1 - Principe d'introduction d'un liquide dans la torche ICP (a) et alternative pour produits organiques volatils avec le système à consommation totale (b).

liquide qui se mélange à l'argon est de nature organique et volatile et n'est pas trié par la chambre de nébulisation [13].

Les bioéthanol issus des différents procédés sont des produits complexes pouvant contenir un pourcentage variable d'eau, mais également plusieurs types de molécules organiques avec des volatilités différentes. Leur dosage en métaux est donc d'autant plus complexe avec une volatilité importante et un pourcentage d'eau variable, rendant l'introduction directe en ICP particulièrement compliquée.

Parmi les différentes stratégies d'introduction de liquides dans le système ICP, l'utilisation d'une chambre à consommation totale [14-15] est actée depuis plus de dix ans comme étant une alternative intéressante (figure 1b). Ce mode d'introduction limite la discrimination entre molécules pouvant exister dans les systèmes conventionnels [13], améliore les limites de quantification en ICP [16] et est utilisé en mode organique depuis quelques années avec succès [17] tant en ICP-OES qu'en ICP/MS.

La première phase du travail a donc consisté à s'approprier le système d'introduction, à tester ses performances et à le valider pour les mélanges eau-éthanol [10]. Le même travail a été effectué en utilisant l'ICP/MS pour les teneurs les plus basses [9]. L'analyse d'un lot d'échantillons représentatif des diverses sources de bioéthanol (1G et 2G) a montré que Na, K, et Zn étaient les principaux éléments trouvés et que les teneurs respectives de ces éléments ne dépassaient pas 1 500 µg/L, avec souvent une contamination par le sodium issue des flacons de prélèvement en verre ! Les teneurs moyennes mesurées sur la quarantaine d'échantillons de bioéthanol analysés montraient une concentration décroissante suivant l'ordre : Na > Zn > Fe > Cr > Cu > Mn > In > Ni > Ag > Sr > Co (figure 2).

Les principaux métaux trouvés étaient Na, Fe, Ni, Co, Cu et Ag [4, 9, 11]. La mesure de concentration de l'ordre de quelques dizaines de µg/L requiert l'usage d'un ICP/MS et l'introduction directe de l'échantillon (en mode organique et consommation totale) permet d'atteindre des sensibilités inégalées jusque-là avec cette matrice. En termes de fréquence de détection, le sodium est rencontré dans la moitié des échantillons prélevés, avec une forte présomption de contamination pour nombre d'entre eux. Les éléments Fe, Ag, Co et Ni sont ensuite mesurés dans un tiers des échantillons prélevés avec des teneurs parfois proches du µg/L dans l'échantillon, ce qui reste mesurable en ICP/MS avec introduction directe. Le cuivre est présent dans un sixième des échantillons analysés et les éléments Zn, Mn, In, Cr et Sr n'ont été détectés qu'une ou deux fois dans les échantillons analysés.

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Bs	Rg	Cn						
C < 10 µg/L												C > 100 µg/L					
10 µg/L < C < 100 µg/L						C à différents niveaux selon l'échantillon											

Figure 2 - Principaux éléments retrouvés dans les échantillons de bioéthanol 1G et 2G et teneurs moyennes trouvées sur un lot représentatif de 41 échantillons de bioéthanol.

La conclusion principale de ces travaux est qu'un grand nombre d'éléments ont été trouvés, mais à des concentrations très faibles et conformes aux spécifications des carburants.

Il n'est pas facile d'établir clairement l'origine des métaux dans le bioéthanol. Certains auteurs ont signalé qu'ils peuvent apparaître pendant le transport et le stockage du combustible [4, 8, 11, 18], être ajoutés au bioéthanol final comme additif afin d'améliorer la combustion [4, 12], ou encore au cours de son processus de production [8]. Cependant, d'autres travaux ont suggéré que la principale source de métaux dans le bioéthanol est la matière première [4, 8, 19]. La teneur en métal peut dépendre de la pollution atmosphérique et du sol où la matière première s'est développée [11]. Plusieurs travaux ont porté sur le développement de méthodologies analytiques pour effectuer la détermination des métaux dans les échantillons de bioéthanol [4, 9-10] ainsi que dans la matière première correspondant en amont à ces échantillons [19-20]. Des travaux spécifiques ont été menés en particulier lorsque la matière première a été cultivée dans un sol contaminé par des métaux lourds. Cependant, le nombre d'articles axés sur la surveillance des métaux le long du processus de production de bioéthanol est limité et il existe un manque de connaissances à cet égard.

Il était alors important de surveiller la source de bioéthanol afin de confirmer la présence et l'origine de ces éléments. La suite du travail collaboratif a inclus l'Union Nationale de Groupements de Distillateurs d'Alcool (UNGDA) dans le but de pouvoir disposer d'échantillons prélevés tout au long du processus complexe de fabrication du bioéthanol à partir de betterave sucrière (figure 3). Une dizaine de points de

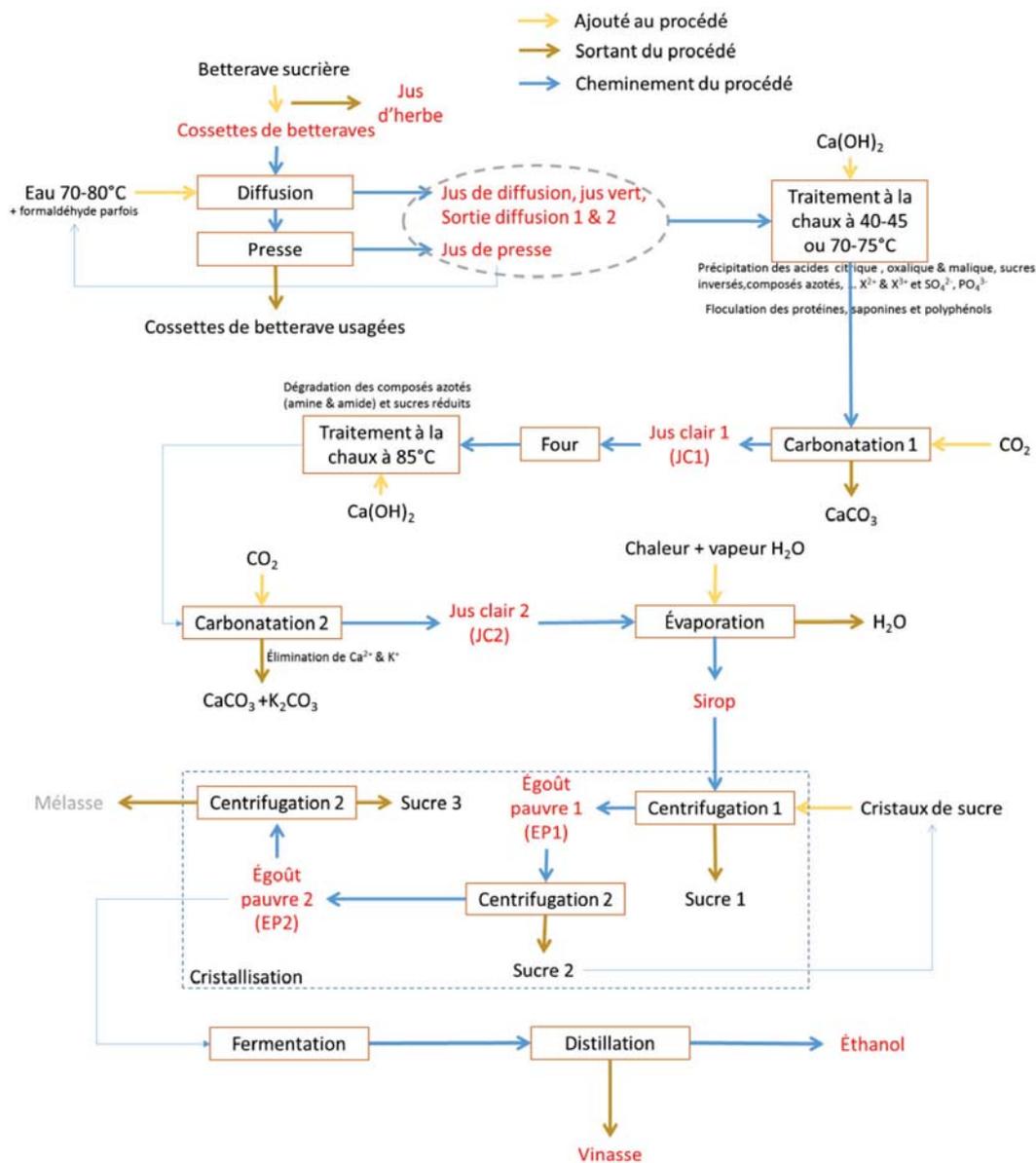


Figure 3 - Schéma de préparation du bioéthanol à partir de betterave sucrière.

prélèvement tout au long du processus a permis de suivre les teneurs en éléments chimiques de ces différents flux. Ces échantillons étant des solides ou des liquides visqueux pour certains d'entre eux, quatre protocoles différents de digestion acide ont été comparés pour solubiliser les éléments à analyser, et le protocole retenu a été validé grâce à l'analyse de deux matériaux de référence certifiés biomasse (CRM). Les résultats ont révélé que, après digestion par micro-ondes à l'acide nitrique pour les produits analysés et pour deux lignées de production différentes étudiées, **la matière première est la source de contamination élémentaire la plus importante**. Les contaminants chimiques rencontrés dans la matière première sont à des concentrations de trois à cinq ordres de grandeur supérieures à celles trouvées dans le bioéthanol (figure 4 p. 34). Au cours du processus de production de bioéthanol, les opérations de chaulage et de carbonatation des jus sucrés sont efficaces pour éliminer partiellement les métaux qui peuvent former des hydroxydes et des carbonates insolubles, respectivement. Cependant, les éléments ayant une forte solubilité ou présents à des concentrations faibles ne sont pas éliminés par cette étape et leurs concentrations dans les échantillons de sirops augmentent considérablement en raison de l'évaporation de l'eau. Enfin, lors de la distillation, les

concentrations en métaux diminuent d'un facteur de 1 000 à 10 000, ce qui montre l'efficacité de la purification du bioéthanol final par ce procédé. Il convient de mentionner que des sources extérieures de contamination ont été découvertes le long de ce processus, principalement l'utilisation d'eau non traitée qui incorpore Ca et Mg. Cependant, cette pollution est éliminée lors de l'étape de distillation.

D'après ces résultats, on peut conclure que l'origine principale des métaux dans le bioéthanol disponible dans le commerce est la matière première. Bien que toutes les étapes du procédé semblent être efficaces pour l'élimination des métaux (chaulage, carbonatation et distillation), la distillation finale reste l'opération la plus efficace, comme on pouvait s'y attendre. Cependant, d'autres sources de contamination ne peuvent pas être complètement éliminées car les échantillons peuvent également être pollués pendant leur stockage et leur transport.

### Et si l'étape de distillation était encore plus efficace ?

L'objectif de cet article était de montrer l'utilité de la spectrométrie atomique pour la maîtrise de la production des carburants de demain.

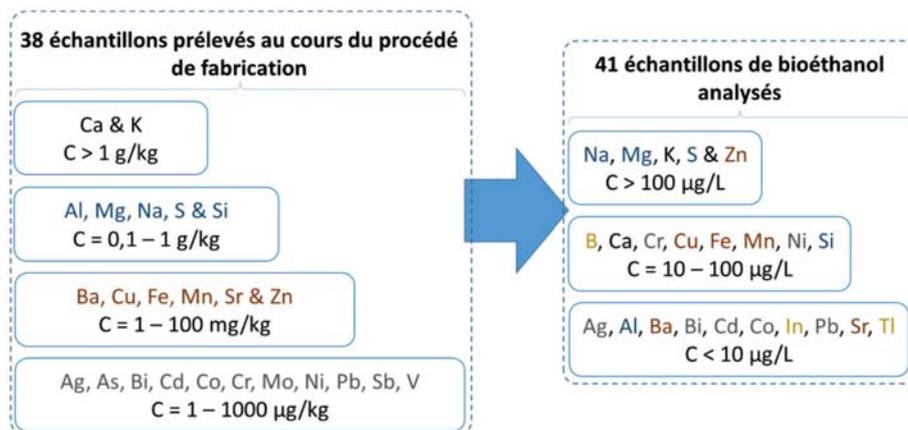


Figure 4 - Principaux éléments retrouvés dans les échantillons prélevés au cours de la fabrication du bioéthanol et leur devenir dans le bioéthanol.

Dans le cadre de la transition énergétique, l'utilisation du bioéthanol ira croissant, mais la diversité des sources potentielles de biomasse requiert une caractérisation des polluants inorganiques éventuels qui pourraient s'avérer nuisibles.

Une investigation sur les teneurs en contaminants métalliques a été menée sur un panel important des sources possibles de bioéthanol en tant que base de carburant ou base pétrochimique. Les teneurs constatées sont très faibles mais significatives ; ce défi analytique devait être relevé afin de garantir aux utilisateurs présents et futurs une sécurité d'usage par des contrôles réguliers déclenchant éventuellement des actions correctives en amont de la distribution.

La source de ces très faibles teneurs a été investiguée en suivant le schéma de fabrication de bioéthanol à partir de betteraves. Les résultats montrent que l'étape de distillation est particulièrement efficace pour éliminer ces contaminants, qui apparaissent en bien plus fortes concentrations, notamment dans la biomasse de départ, en amont de cette étape de purification. Cette information est cruciale pour le dimensionnement et la conduite des unités industrielles de production. La dernière étape pour finaliser la compréhension de la présence de ces éléments dans le bioéthanol, et permettre leur élimination par purification, consiste à savoir sous quelle forme chimique ces éléments sont présents. Les dernières investigations dans notre laboratoire semblent montrer que la grande majorité des espèces est sous forme ionique.

[1] Monot F., Margeot A., Hahn-Hägerdal B., Lindstedt J., Slade R., The NILE project: advances in the conversion of lignocellulosic materials into ethanol, *Oil Gas Sci. Technol.*, **2013**, 68, p. 693.  
 [2] Lemos P., Mesquita F.C., Future of global bioethanol: an appraisal of results, risk and uncertainties, in *Global Bioethanol - Evolution, Risks, and Uncertainties*, Elsevier, **2016**, p. 221-237.  
 [3] Nigam P.S., Singh A., Production of liquid biofuels from renewable resources, *Prog. Energy Combust. Sci.*, **2011**, 37, p. 52.  
 [4] Sánchez R., Sánchez C., Lienemann C.-P., Todolí J.-L., Metal and metalloid determination in biodiesel and bioethanol, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **2015**, 30, p. 64.  
 [5] Transition énergétique : une nouvelle aube pour la chimie, Numéro spécial de *L'Actualité Chimique*, **2016**, 408-409.  
 [6] Chimie et développement durable, Numéro spécial de *L'Actualité Chimique*, **2018**, 427-428.  
 [7] Ho D.P., Ngo H.H., Guo W., A mini review on renewable sources for biofuel, *Bioresour. Technol.*, **2014**, 169, p. 742.  
 [8] Santos L.N., Neto J.A.G., Caldas N.M., Simultaneous determination of Cu and Pb in fuel ethanol by graphite furnace AAS using tungsten permanent modifier with co-injection of Ir, *Fuel*, **2012**, 99, p. 9.  
 [9] Sánchez C., Lienemann C.-P., Todolí J.-L., Analysis of bioethanol samples through inductively coupled plasma mass spectrometry with a total sample consumption system, *Spectrochim. Acta - Part. B At. Spectrosc.*, **2016**, 124, p. 99.  
 [10] Sánchez C., Lienemann C.-P., Todolí J.-L., Metal and metalloid determination in bioethanol through inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy, *Spectrochim. Acta - Part. B At. Spectrosc.*, **2016**, 115, p. 16.

[11] Donati G.L., Amais R.S., Schiavo D., Nóbrega J.A., Determination of Cr, Ni, Pb and V in gasoline and ethanol fuel by microwave plasma optical emission spectrometry, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **2013**, 28, p. 755.  
 [12] Saint-Pierre T.D., Maranhão T.D.A., Frescura V.L.A., Curtius A.J., The development of a method for the determination of trace elements in fuel alcohol by electrothermal vaporization-inductively coupled plasma mass spectrometry using external calibration, *Spectrochim. Acta - Part. B At. Spectrosc.*, **2005**, 60, p. 605.  
 [13] Sánchez R., Lienemann C.-P., Todolí J.-L., Mermet J.-M., Air-segmented, 5-mL flow injection associated with a 200 C heated chamber to minimize plasma loading limitations and difference of behaviour between alkanes, aromatic compounds and petroleum products in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **2010**, 25, p. 1888.  
 [14] Paredes E., Grotti M., Mermet J.-M., Todolí J.-L., Heated-spray chamber-based low sample consumption system for inductively coupled plasma spectrometry, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **2009**, 24, p. 903.  
 [15] Todolí J.-L., Mermet J.-M., Influence of the spray chamber design for vapor-based liquid sample introduction at room temperature in ICP-AES, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **2002**, 17, p. 211.  
 [16] Sánchez R., Lienemann C.-P., Todolí J.-L., Mermet J.-M., Universal calibration for metal determination in fuels and biofuels by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry based on segmented flow injection and a 350 C heated chamber, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **2012**, 27, p. 937.  
 [17] Sánchez R., Sánchez C., Lienemann C.-P., Todolí J.-L., Mermet J.-M., Quantification of nickel, vanadium and manganese in petroleum products and biofuels through inductively coupled plasma mass spectrometry equipped with a high temperature single pass spray chamber, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **2014**, 29, p. 241.  
 [18] Roldan P.S., Alcántara I.L., Castro G.R., Rocha J.C., Padilha C.C.F., Padilha P.M., Determination of Cu, Ni, and Zn in fuel ethanol by FAAS after enrichment in column packed with 2-aminothiazole-modified silica gel, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2003**, 375, p. 574.  
 [19] Vassilev S.V., Baxter D., Andersen L.K., Vassileva C.G., An overview of the chemical composition of biomass, *Fuel*, **2010**, 89, p. 913.  
 [20] Leijenhorst E.J., Wolters W., Van De Beld L., Prins W., Inorganic element transfer from biomass to fast pyrolysis oil: review and experiments, *Fuel Process Technol.*, **2016**, 149, p. 96.

**Charles-Philippe LIENEMANN\***,  
 adjoint scientifique à la Direction Physique et Analyse, IFP  
 Energies nouvelles, Solaize.  
**Il a reçu le prix « Recherche Innovation » 2017 de l'interdivision  
 Énergie de la Société Chimique de France.**

**Carlos SÁNCHEZ-RODRÍGUEZ**,  
 a effectué sa thèse à l'Université d'Alicante (Espagne) dans le  
 groupe de J.-L. Todolí sur un sujet financé par IFP Energies  
 nouvelles.

**Jean-Paul VIDAL**,  
 directeur de l'Union Nationale de Groupements de Distillateurs  
 d'Alcool (UNGDA), Malakoff.

**José-Luis TODOLÍ**,  
 directeur du Laboratoire d'analyse chimique appliquée (AQuiA)  
 à l'Université d'Alicante.

\* IFP Energies nouvelles, Rond-point de l'échangeur de Solaize,  
 BP 3, F-69360 Solaize.  
 Courriel : charles.lienemann@ifpen.fr

## BASF, l'ambition d'une croissance neutre en CO<sub>2</sub>

Depuis les années 1990, BASF affiche son programme de gestion du carbone avec un objectif : atteindre la neutralité CO<sub>2</sub> en 2030. Entre 1990 et 2018, les émissions de gaz à effet de serre ont été divisées de moitié alors que les ventes ont doublé en volume (figure 1). Cette ambition est portée par une stratégie que Martin Brudermüller, président du « Board » et directeur des technologies (CTO), a présenté à la presse internationale le 10 janvier dernier à Ludwigshafen : « Pour atteindre les objectifs de protection du climat, il faudra réduire à grande échelle les émissions de CO<sub>2</sub>. Les applications du CO<sub>2</sub> en tant que matière première sont peu nombreuses et ne contribueront donc pas de façon déterminante au ralentissement du changement climatique. »

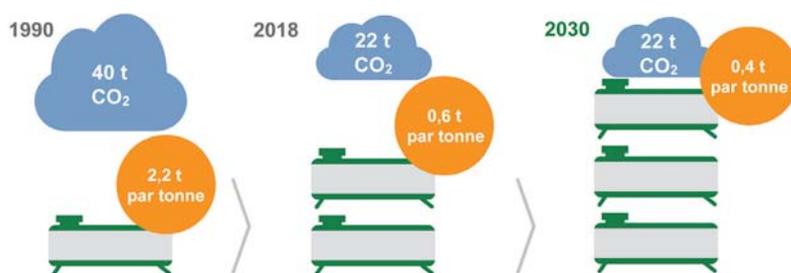


Figure 1 - De 1990 à 2018, BASF a doublé sa production en divisant par deux ses émissions de CO<sub>2</sub>. L'objectif entre 2018 et 2030 est d'augmenter la production de 50 % sans augmenter les émissions de CO<sub>2</sub> (x t par tonne : x équivalent tonne de CO<sub>2</sub> par tonne produite).

### Deux temps forts : optimiser et créer

Des chercheurs étaient à ses côtés pour illustrer les deux volets de cet engagement en présentant l'état de l'art, les prototypes et un programme de recherche ambitieux.

Optimiser les procédés existants consiste à remplacer progressivement les combustibles fossiles par des sources d'énergie renouvelable et à développer des procédés de production radicalement nouveaux, à faibles émissions.

Un premier projet a été présenté par Kiara Kochendörfer : un « E-Furnace », soit un four électrique. Le raisonnement est simple : les combustibles fossiles constituent la plus grande source de CO<sub>2</sub> de l'industrie de la chimie, parce que les réactions

chimiques nécessitent de l'énergie. Les vapocraqueurs de BASF, par exemple, doivent atteindre une température de 850 °C pour casser le naphta en oléfines et composés aromatiques destinés à la transformation. Si cette énergie pouvait provenir d'électricité renouvelable et non du gaz naturel généralement employé à l'heure actuelle, les émissions de CO<sub>2</sub> pourraient être réduites de 90 %. L'ambition qui a été partagée est de développer le premier concept mondial de chauffage à l'électricité des vapocraqueurs dans un délai de cinq ans (figure 2).

Quelques inconnues restent cependant à maîtriser : le territoire inexploré des hauts courants forts et du faible voltage, et le test des matériaux pour déterminer quels métaux les supporteront et seront adaptés à ce type de réacteur à haute température (environ 1 000 °C). À en croire la cheffe de projet, un prototype tourne déjà sur le site (figure 2) et la preuve de concept industrielle est prévue dans cinq ans.

Le deuxième projet consiste à produire de l'hydrogène sans émission de CO<sub>2</sub>. Aujourd'hui, sa production libre des volumes de CO<sub>2</sub> considérables. Or l'industrie de la chimie utilise de grandes quantités d'hydrogène en tant que réactif, dans la synthèse de l'ammoniac par exemple en ce qui concerne BASF. L'hydrogène sert également dans le domaine du transport et servira au stockage de l'énergie durable à l'avenir. Andreas Bode, qui dirige le programme « Gestion du carbone », nous a informés qu'avec des partenaires externes (clients, fournisseurs, sociétés d'ingénierie, universités), les équipes développent une nouvelle technologie de production d'hydrogène à partir de gaz naturel, qui consiste à diviser directement le gaz naturel en hydrogène et en carbone (figure 3).

Le carbone solide qui en résulte pourrait, par exemple, être utilisé dans la production d'acier ou d'aluminium. Ce processus de pyrolyse du méthane consomme comparativement peu d'énergie. Si cette énergie est issue de sources renouvelables, l'hydrogène peut alors être produit à l'échelle industrielle sans émission de CO<sub>2</sub>. Le projet vise une unité pilote industrielle en 2025.

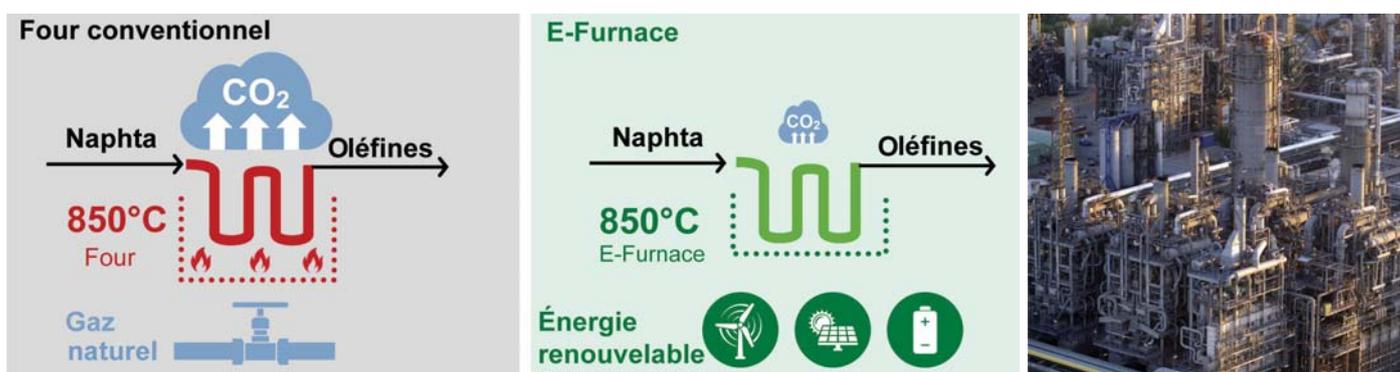


Figure 2 - Les oléfines sont une matière première obtenue par cracking du naphta. Le procédé conventionnel utilise du gaz naturel et génère de fortes émissions de CO<sub>2</sub>. BASF a développé un procédé de four électrique (« E-Furnace ») utilisant des énergies renouvelables qui permet de réduire considérablement les émissions de CO<sub>2</sub>. Un pilote industriel est prévu d'ici cinq ans.

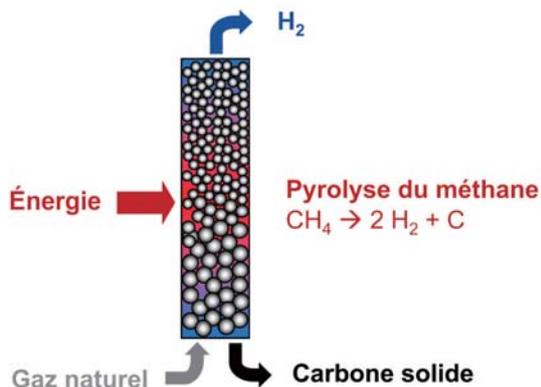


Figure 3 - Obtention d'hydrogène par pyrolyse du méthane.

### Procédé usuel basé sur C3

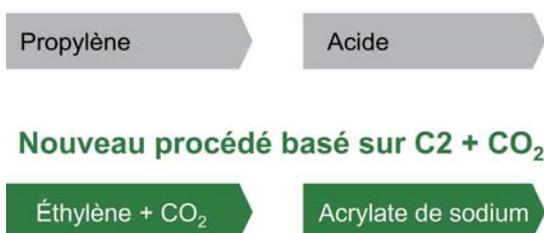


Figure 4 - Avec des catalyseurs de nouvelle génération développés par la R & D, BASF est parvenu à produire de l'acrylate de sodium à partir d'éthylène et de CO<sub>2</sub>. Ce procédé consomme du CO<sub>2</sub> et a permis en 2011 d'alimenter la production de couches absorbantes.

### De l'émission à la consommation

Prenons le cas des oléfines, intermédiaires chimiques centraux produits en grandes quantités, pour lesquels l'entreprise cherche à développer de nouveaux procédés de production à faibles émissions. Le volume considérable de CO<sub>2</sub> rejeté par les méthodes actuelles de production en vapocraqueur pourrait être sensiblement réduit par un « reformage à sec » du méthane. Ce procédé crée un gaz de synthèse qui est ensuite transformé en oléfines, en passant par une étape intermédiaire de diméthyléther. Nils Bottke (catalyse pétrochimique) confie y être parvenu pour la première fois grâce à des systèmes de catalyseurs de nouvelle génération, qui seront commercialisés en coopération avec Linde à partir de 2022. Selon la disponibilité des matières premières et de l'électricité renouvelable, ce procédé innovant pourrait devenir un complément ou une alternative au potentiel chauffage électrique des vapocraqueurs.

L'autre piste explorée par les équipes de R & D consiste à utiliser le CO<sub>2</sub> en tant que matière première chimique, pour produire de l'acrylate de sodium à partir d'éthylène et de CO<sub>2</sub>. L'acrylate de sodium est une matière première importante pour les produits super absorbants, largement utilisés dans les couches et autres produits d'hygiène. Il y a quelques années, les chercheurs du Catalysis Research Laboratory (CaRLa) soutenu par BASF à l'Université de Heidelberg ont réussi pour la première fois à réaliser un cycle complet de cette réaction catalytique (figure 4). Parallèlement, les spécialistes de BASF ont beaucoup progressé vers la mise à l'échelle industrielle de ce procédé et ont démontré en 2017 qu'il pouvait être mis en œuvre avec succès en laboratoire dans une mini installation. Par rapport à la méthode actuelle de production du propylène pour les super absorbants, le nouveau procédé remplacerait

près de 30 % des combustibles fossiles par du CO<sub>2</sub>, à condition qu'il démontre sa stabilité et son intérêt sur le plan énergétique une fois mis à l'échelle.

Aujourd'hui, ces projets sont encore au stade de recherche et développement. Ils déboucheront vers 2025 « si tout va bien », mais aussi si les dépenses en R & D restent au niveau élevé des années passées. Ces dépenses s'élevaient à 1 888 millions d'euros en 2017 pour environ 3 000 projets de recherche menés par 11 000 employés de R & D dans le monde entier, sans oublier le réseau de collaborations avec les universités, instituts de recherche et entreprises d'excellence. En un mot : la pertinence du BASF « Verbund ».

#### À propos du groupe BASF

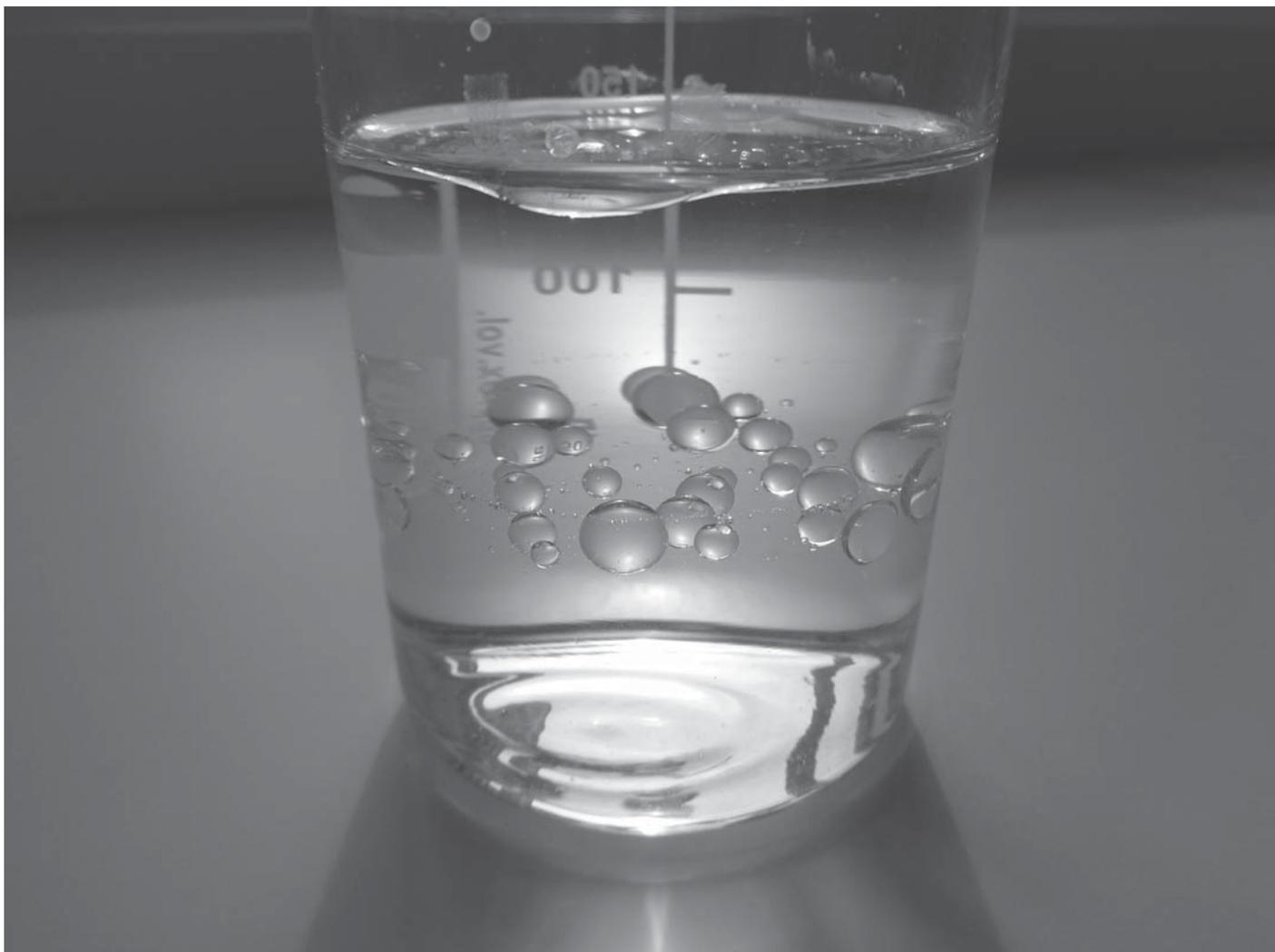
Avec plus de 115 000 collaborateurs, le groupe BASF est présent dans presque tous les secteurs d'activité et quasiment tous les pays du monde. Son portefeuille d'activité est composé de six branches : produits chimiques, matériaux, solutions industrielles, technologies de surface, nutrition et soin et solutions pour l'agriculture. En 2017, BASF a réalisé un chiffre d'affaires de plus de 60 milliards d'euros.

• [www.basf.com](http://www.basf.com)

Patricia PINEAU,  
rédactrice en chef de L'Actualité Chimique.

\* [redac-chef@lactualitechimique.org](mailto:redac-chef@lactualitechimique.org)

## Un peu de magie autour de billes liquides



Une expérience énigmatique...

**M**ais que voit-on ici ? Bien sûr, il y a un bécher qui contient visiblement des solutions, mais ceci ne ressemble à rien d'habituel. Normalement, quand on a des billes de liquide, elles décantent spontanément assez rapidement et finissent en surface ou au fond suivant leur densité. Ici, rien de cela : le système semble stable. D'ailleurs, on peut prendre le récipient dans la main et le mettre doucement en rotation, les billes se mettent à danser de façon très harmonieuse. Si, un peu énervé par l'incompréhension, on se met à agiter vigoureusement le contenu du récipient avec une tige en verre, la magie disparaît. Avait-on un mirage ? Était-ce un rêve ?

En réalité, tout est réel et même assez simple. Le composé essentiel est l'eau et l'expérience met en jeu plusieurs de ses propriétés. En particulier, vont intervenir les notions de solution, de sels solubles et aussi, de liquides non miscibles. Ensuite, pour expliquer pourquoi les billes peuvent rester « entre deux eaux », la poussée d'Archimède jouera un rôle

déterminant. On commence à percevoir les dessous de l'affaire.

Mais revenons un peu en arrière pour comprendre l'origine de cette photo. Comme souvent en science, il y a un peu de « sérendipité » qui se cache derrière tout cela. Tous les ans, en automne, arrive dans ma classe le temps du TP sur la réaction de Cannizzaro. Lors du traitement du milieu réactionnel, pour savoir si les molécules présentes (produits ou restes de réactifs) vont choisir une phase aqueuse ou organique, on peut faire tomber quelques gouttes de réactif dans un bécher rempli d'eau. Ce dernier ne se dissout pas et va se déposer au fond du bécher en formant de très belles petites billes. On montre alors que son côté hydrophobe l'emporte sur sa fonction polaire et que sa densité est légèrement supérieure à celle de l'eau pure. Mais ce jour là vint une idée...

Profitant de la pose, je pars vite vers le laboratoire chercher du matériel pour la surprise. La recette est simple : dans un bécher

assez haut, mettre 50 mL d'eau. Ensuite, avec précaution et à l'aide d'un entonnoir muni d'un petit tuyau arrivant au fond du bécher, ajouter 50 mL de solution saturée en chlorure de sodium. Du fait de la grande densité de la saumure, les liquides ne s'homogénéisent pas ; on constitue dans le bécher une solution aqueuse inhomogène avec un gradient de densité. Finalement, après avoir appelé les élèves, j'ajoute quelques gouttes de benzaldéhyde. Ce dernier commence à tomber mais... s'arrête à la frontière entre la solution salée et l'eau, au milieu de la colonne liquide. Mes élèves sont grands et quand même, il y a un vrai émerveillement, des « oh ! », certains sortent leur smartphone pour immortaliser cet instant.

Si cette énigme vous intrigue, la description précise de la mise en œuvre de cette expérience et son interprétation complète

sont téléchargeables librement (*annexe 1\**), ainsi qu'un texte relatif à son utilisation comme ressource pédagogique pour animer une séance de chimie en primaire, pour un niveau de CE2/CM1 (*annexe 2\**).

\* Annexes téléchargeables librement sur [www.lactualitechimique.org](http://www.lactualitechimique.org) (page liée à cet article).

**Jean-Christophe HANNACHI**,  
professeur en PC\* au lycée Pierre de Fermat, Toulouse.

\* [jean-christophe.hannachi@ac-toulouse.fr](mailto:jean-christophe.hannachi@ac-toulouse.fr)



## L'Union des professeurs de physique et de chimie

Une association d'enseignants au service des enseignants

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

Publication numérique mensuelle  
avec impression papier trimestrielle



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

- ◆ Pour tous : 1907 → 2014
- ◆ Pour les abonnés : 2015 → 2019



Un congrès organisé chaque année  
par une académie différente



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

Espace Labo
Textes statutaires et documents
Gestion du laboratoire...

Espace Collège
Programmes
Liens intéressants

Espace Lycée
Enquêtes
Programmes...

Documents thématiques
Autour de la classification périodique
Métrologie...

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

## L'élaboration des théories cinétiques au XX<sup>e</sup> siècle

**Résumé** L'étude expérimentale de l'évolution temporelle des systèmes chimiques au XIX<sup>e</sup> siècle a conduit à la formulation des lois de vitesse faisant intervenir la concentration des réactifs et la température ainsi qu'à l'émergence des concepts de la catalyse. Apparaît également une amorce d'interprétation des phénomènes cinétiques à l'échelle moléculaire en considérant les collisions efficaces entre molécules. Au début du XX<sup>e</sup> siècle, l'élaboration des connaissances relatives à l'atome et à la molécule permettra de concevoir diverses théories pour expliquer pourquoi certaines molécules prennent la forme active et d'autres pas, à trouver une (ou des) théorie(s) explicative(s) des phénomènes catalytiques et à modéliser le déroulement de la transformation chimique à l'échelle moléculaire.

**Mots-clés** Histoire, cinétique, catalyse, théorie des collisions, activation, réactions en chaîne.

**Abstract** The elaboration of kinetic theories in the 20<sup>th</sup> century

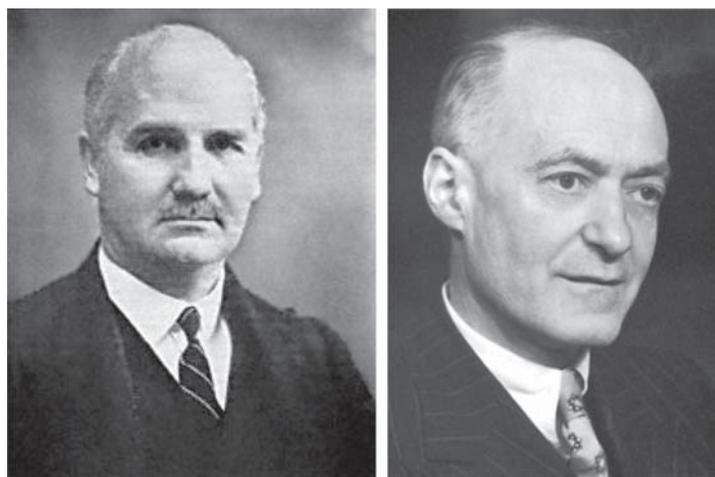
The experimental study of the temporal evolution of chemical systems in the 19<sup>th</sup> century led to the formulation of speed laws involving the concentration of reagents and temperature as well as the emergence of the concepts of catalysis. Also appears a primer of interpretation of kinetic phenomena at the molecular scale by considering the effective collisions between molecules. At the beginning of the 20<sup>th</sup> century, the elaboration of knowledge about the atom and the molecule will allow to conceive various theories to explain why some molecules take the active form and others do not, to find an explicative theory of catalytic phenomena and to model the chemical transformation processing at the molecular scale.

**Keywords** History, kinetic, catalysis, kinetic factors, collision theory.

**D**urant le XIX<sup>e</sup> siècle, l'étude expérimentale de l'évolution temporelle des systèmes chimiques a permis d'établir les lois de variation de la vitesse d'une réaction en fonction des concentrations des réactifs et de la température. À cette occasion sont apparues les notions d'ordre de réaction et de molarité, ainsi que l'idée que la vitesse d'une réaction est liée aux collisions ou chocs entre les molécules, chocs qui ne sont pas tous efficaces. Lors de l'étude de l'influence de la température sur la vitesse d'une réaction, Arrhenius introduit dans le processus de réaction un stade intermédiaire, l'état d'activation, dans lequel certaines molécules, au prix d'une certaine absorption d'énergie, se trouvent dans un état exceptionnel différent de l'état moyen des molécules normales. Au cours de ce siècle, il est constaté que certains corps peuvent agir sur la vitesse d'une transformation chimique : les catalyseurs. C'est également sur des bases expérimentales que sont introduits les concepts de catalyse homogène ou hétérogène, d'autocatalyse et de sélectivité cinétique des catalyseurs. Parmi les hypothèses formulées pour l'interprétation des phénomènes catalytiques apparaît une amorce de théorie explicative intéressante : la théorie des réactions intermédiaires (voir [1]). Les nouvelles théories qui prennent naissance au début du XX<sup>e</sup> siècle vont permettre d'expliquer pour quelles raisons certaines molécules prennent la forme active et d'autres pas (théories des collisions et de l'état de transition), de trouver une (ou des) théorie(s) explicative(s) des phénomènes catalytiques, et d'interpréter le déroulement des processus de la transformation chimique à l'échelle moléculaire.

### La théorie des collisions [2]

Au début du XX<sup>e</sup> siècle, à la suite des hypothèses de van't Hoff et Arrhenius, la première explication de la cause de l'activation qui est venue naturellement à l'esprit est celle des collisions entre molécules. Le premier à suggérer l'application de la théorie cinétique des gaz et des méthodes statistiques



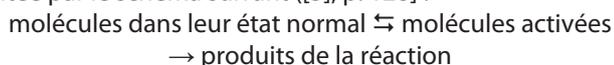
F. Lindemann

C.N. Hinshelwood

Figure 1 - Les précurseurs de la théorie de l'activation, Frederick Lindemann et Cyril Norman Hinshelwood.

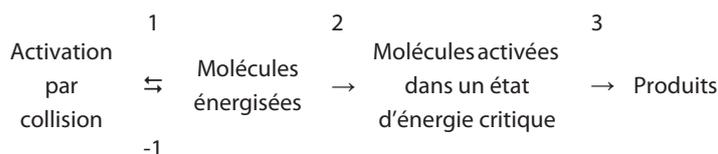
à l'activation est le physicien français Paul Langevin (1876-1946), professeur à l'ESPC de Paris, en 1905. En 1916, Max Trautz (1880-1960), chimiste de l'Université d'Heidelberg, et en 1918, William Cudmore McCullagh Lewis (1885-1956), chimiste de l'Université de Liverpool, vont considérer, dans le cadre d'une hypothèse où l'activation serait due à l'action de la lumière, que la vitesse d'une réaction est déterminée par la fréquence des collisions moléculaires et correspondrait à la fraction des collisions ayant une énergie suffisante  $E$ . On s'aperçoit cependant que la vitesse de réaction réelle est très inférieure à celle calculée à partir du nombre de chocs moléculaires. Cela signifie que tous les chocs entre molécules possédant une énergie suffisante ne sont pas efficaces. Pour interpréter ce faible rendement des chocs, un physicien britannique de l'Université d'Oxford, Frederick Alexander Lindemann (1886-1957) (figure 1), plus tard vicomte Cherwell, formule, au cours d'une communication orale en septembre

1921, une hypothèse dans le cas des réactions unimoléculaires (Lindemann, 1922). Quelques jours plus tard, de façon totalement indépendante, un chimiste danois, Jens Anton Christiansen (1888-1969), publie sa thèse, s'appuyant sur les travaux de René Marcelin (1885-1914), à l'Université de Copenhague contenant le même type d'hypothèse. L'hypothèse dite de Lindemann-Christiansen fait intervenir un délai entre l'activation et la réaction. Durant ce délai, de l'ordre du dix-millionième de seconde, dans la majorité des cas, un deuxième choc entraîne la désactivation de la molécule avant qu'elle ait eu l'occasion de réagir. Une telle réaction se produirait donc en trois temps : l'activation, la désactivation et la réaction. Cyril Norman Hinshelwood (1897-1967) (figure 1), collègue de Lindemann à Oxford, va adopter ce point de vue et développer, pour ce type de réactions qu'il dénomme quasi unimoléculaire, une théorie pour chacun des trois temps. Selon Hinshelwood, l'évolution du système peut être représentée par le schéma suivant ([3], p. 128) :



Les processus représentés par les deux flèches horizontales se produisent très rapidement comparativement à celui indiqué par la simple flèche ; la vitesse d'activation est donc très différente de la vitesse de réaction. Un état stationnaire s'établit alors, dans lequel une fraction des molécules, approximativement proportionnelle à  $e^{-E/RT}$ , possède l'énergie d'activation leur permettant de subir une transformation si elles passent dans une phase de stabilité avant de subir la prochaine collision. Une petite fraction seulement des molécules est ainsi transformée, la majorité d'entre elles étant désactivées.

En 1927, deux chimistes américains de l'Université de Berkeley, Oscar Knefler Rice (1903-1978) et Herman Carl Ramsperger (1896-1932), reprennent l'hypothèse d'Hinshelwood pour interpréter les réactions unimoléculaires en phase gazeuse et considèrent un processus d'activation pouvant être représenté par le schéma suivant (schéma donné par Hinshelwood dans son discours Nobel) :



Dans ce schéma, c'est l'étape 2 qui est déterminante, étape durant laquelle la molécule accumule une quantité d'énergie suffisante pour entraîner la rupture d'une liaison. L'analyse de cette idée, en utilisant la mécanique quantique, les conduit à la conclusion que le facteur pré-exponentiel est fonction de la fréquence de vibration moléculaire, et donc de la complexité de la molécule. En 1928, Rice migre vers le Californian Institute of Technology où il rencontre Louis S. Kassel (né en 1905) de l'Université de Chicago qui travaille sur le même problème de façon à peu près similaire (Kassel, 1927). L'idée qui guide le travail de ces différents auteurs est qu'il ne suffit pas qu'une molécule soit énergisée pour qu'elle réagisse ; il faut encore que l'excès d'énergie ne soit pas dispersé au hasard sur toutes les liaisons, mais spécifiquement sur la ou les liaisons à rompre. Ces différents travaux conduiront à ce qui est connu comme étant la théorie RRK (Rice-Ramsperger-Kassel) des réactions unimoléculaires, théorie qui sera affinée en 1952 par un étudiant d'Hinshelwood, le chimiste américain (University of North Carolina) d'origine canadienne Rudolph Arthur Marcus

(né en 1923), et deviendra RRKM (Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus). À la suite de ces différentes études et de celles basées sur la mécanique statistique du mathématicien anglais de l'Université de Cambridge Ralph Howard Fowler (1889-1944), ami d'Ernest Rutherford (1871-1937) (Fowler, 1929), les conditions pour que les chocs soient efficaces seront les suivantes : l'état énergétique des deux molécules qui se heurtent, les conditions quantiques qui règlent le transfert d'énergie et l'orientation des deux molécules. Dans les années 1935, Hinshelwood introduira alors un facteur de probabilité dans le coefficient de vitesse : le « facteur stérique ».

## La théorie de l'état de transition [4]

### Les préludes

La théorie de l'état de transition (dite également du complexe activé), développée dans les années 1930, se place au départ dans le même cadre conceptuel que la théorie des collisions mais entre dans le détail des interactions entre les espèces réagissant pour décrire la formation d'un composé intermédiaire d'énergie élevée ou « complexe activé », lequel se décomposerait pour donner les produits de réaction. Les différentes étapes réactionnelles mises en jeu dans la théorie des collisions, en particulier la formation de molécules activées dans un état d'énergie critique, constituent l'un des préludes à la théorie de l'état de transition.

Cette hypothèse d'un « état intermédiaire » avait déjà été formulée en 1911 par des chimistes néerlandais de l'Université d'Amsterdam, Philip Kohnstamm (1875-1951) et Frans Eppo Cornelius Scheffer (1882-1958), lors de leur approche thermodynamique de la vitesse de réaction. Ils arrivent à une expression de la constante de vitesse où apparaissent pour la première fois une entropie et une enthalpie liées à la formation de l'état activé intermédiaire.

Une autre contribution importante est celle apportée entre 1910 et 1915 par un étudiant de Jean Perrin à la Sorbonne, René Marcelin (1885-1914), « génie de la cinétique chimique mort prématurément » [5]. Dans une note présentée en 1913 à l'Académie des sciences, Marcelin établit, à partir de considérations de mécanique statistique reposant sur la loi de distribution de Boltzmann-Gibbs, une « *expression des vitesses de transformation des systèmes chimiques en fonction des affinités.* » Pour lui, « *la variation d'énergie utilisable divisée par la quantité de substance retranchée mesure au signe près l'affinité de la substance pour la phase donnée.* » Dans une deuxième note de la même année, il précise que pour se transformer, les « *molécules actives* » doivent se trouver dans un état exceptionnel (« *état critique* ») différent de l'état moyen. Marcelin développe alors une théorie de l'activation dans laquelle l'état d'un système moléculaire en réaction constitué de N particules est décrit par le déplacement d'un point dans un espace des phases à 2N dimensions où les coordonnées sont les distances intermoléculaires et les quantités de mouvement (Marcelin, 1914, 1915), ce qui peut être considéré comme un prélude à la « *surface d'énergie potentielle* ».

En 1915, un physicien anglais de l'Université de Liverpool, James Rice (1874-1936), le premier à reconnaître l'importance de la théorie quantique en chimie, donnera une formulation plus précise que celle de Marcelin des conditions de l'état critique (ou activé) d'une réaction chimique à partir d'un traitement reposant sur la mécanique statistique. La vitesse de la réaction est alors proportionnelle à la concentration en complexe activé.

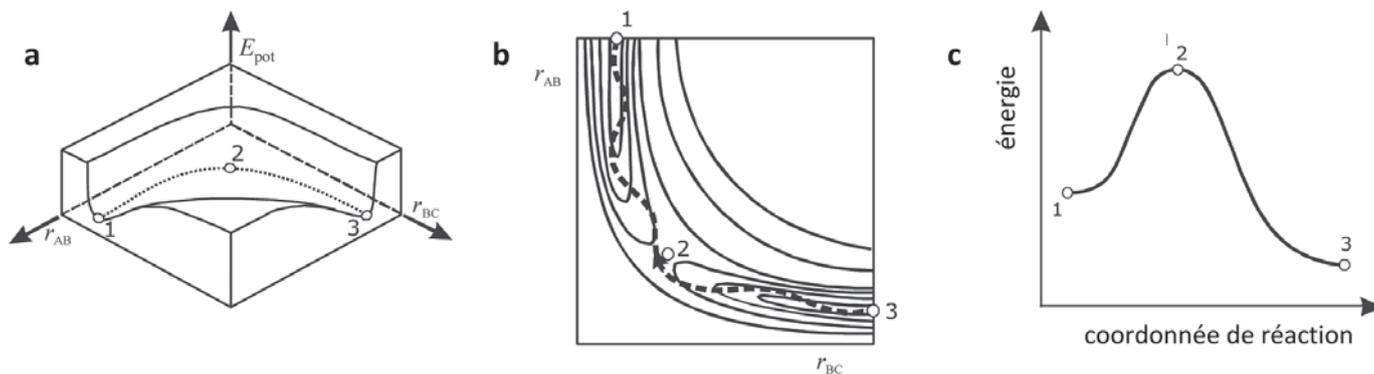
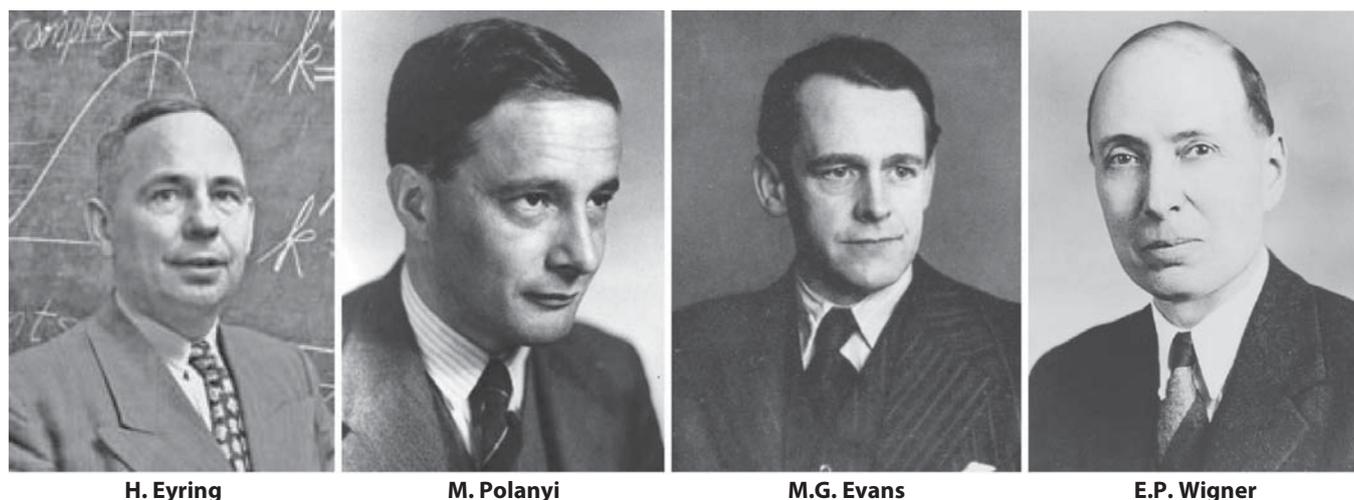


Figure 2 - a) Énergie potentielle pour une réaction colinéaire  $A + BC \rightarrow AB + C$  (où les trois atomes sont arrangés dans une configuration linéaire) en fonction des distances  $r_{AB}$  entre les atomes A et B et  $r_{BC}$  entre B et C. b) La même surface d'énergie potentielle projetée sur le plan  $r_{AB} - r_{BC}$ . Le chemin de réaction est visualisé par la ligne en pointillés gras. La flèche signale le passage du système des réactifs aux produits. c) La variation d'énergie potentielle le long du chemin de réaction (d'après [6]).



H. Eyring

M. Polanyi

M.G. Evans

E.P. Wigner

Figure 3 - Les acteurs du développement de la TST : Henry Eyring, Michael Polanyi, Meredith Gwynne Evans et Eugene Paul Wigner.

### La théorie de l'état de transition

Le développement de cette théorie résulte d'une rencontre entre Michael Polanyi (1891-1976) et Henry Eyring (1901-1981). Le premier, professeur de chimie à l'Institut Wilhelm Kaiser de Berlin, travaille sur les interactions moléculaires en appliquant un nouvel outil reposant sur la mécanique quantique offert par la théorie de Fritz Wolfgang London (1900-1954) (Polanyi et London, 1930). Le second est un physico-chimiste américain né au Mexique, originaire de l'Université de Berkeley où il côtoie un autre étudiant préparant sa thèse, O.K. Rice. Ses recherches portent sur le domaine de la cinétique des processus physiques. Eyring effectue un séjour d'un an (1929-1930) dans le laboratoire de Polanyi. Ils commencent à travailler sur l'application de la mécanique quantique au calcul de l'énergie d'activation, en particulier à la détermination des surfaces d'énergie potentielle pour des réactions simples en phase gazeuse. Dans leur travail commun publié en 1931, ils utilisent une méthode semi-empirique reposant sur des principes de mécanique quantique mais utilisant des données expérimentales (fréquences de vibration et énergies de dissociation) pour construire un diagramme tridimensionnel d'énergie potentielle relatif à la réaction  $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$ . Ils établissent ainsi une surface d'énergie potentielle en fonction des distances H-H les plus courtes dans le complexe linéaire  $H...H...H$  (figure 2). À la même époque, H. Pelzer et Eugene Paul Wigner (1902-1995), physicien-mathématicien hongrois, travaillent également sur le sujet dans le laboratoire de Polanyi à Berlin. Ils publient en 1932 une étude sur l'équilibre

de la réaction entre l'ortho- et le para-hydrogène basée sur la nouvelle méthode des surfaces d'énergie potentielle. L'originalité de ce travail est qu'ils focalisent l'attention sur le passage par un col de cette surface. Ils réalisent que le déplacement du système vers le col contrôle la vitesse de réaction et obtiennent alors une expression de la vitesse. En 1931, sur l'invitation de Hugh Stott Taylor (1890-1972), Eyring devient professeur de chimie à Princeton, où il sera rejoint par Wigner, et à la même époque, Polanyi se déplace de Berlin à Manchester. Un autre acteur ayant pris part au développement de la théorie de l'état de transition (TST), Meredith Gwynne Evans (1904-1952), chimiste de l'Université de Manchester, va effectuer un séjour d'une année (1933-1934) dans le laboratoire de Taylor à Princeton, où il rencontrera Eyring, puis rejoindra Manchester pour démarrer une collaboration avec Polanyi. C'est en 1935 que seront publiés en Angleterre (Evans et Polanyi, 1935) et aux États Unis (Eyring, 1935) les deux articles fondateurs de la TST (figure 3). On peut résumer les hypothèses et approximations sur lesquelles repose cette théorie de la façon suivante :

- la réaction est décrite comme un déplacement unidimensionnel caractérisé par une grandeur appelée coordonnée de réaction, sur la section de la surface d'énergie potentielle minimum ;
- la vitesse de la réaction est étudiée à travers la formation du complexe activé qui se situe sur le col d'une surface d'énergie potentielle. En ce point, les interactions entre orbitales font que des liaisons se rompent et d'autres se forment pour

conduire à la formation d'un groupe d'atomes : le complexe activé ;

- le complexe activé donnant naissance aux produits de réaction est considéré en quasi-équilibre avec les réactifs de façon à pouvoir calculer leurs concentrations en appliquant les lois de l'équilibre ;

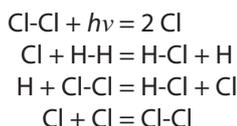
- le complexe activé peut se convertir en produits en suivant les théories de la cinétique pour calculer la vitesse de cette transformation.

## Les réactions en chaînes droites

L'idée des réactions en chaînes va émerger de l'étude des réactions en phase gazeuse entre le dihydrogène et le dichlore ou le dibrome. Le chimiste allemand Robert Bunsen (1811-1899) et son étudiant anglais Henry Roscoe (1833-1915) ont les premiers constaté en 1855 qu'une exposition à la lumière favorise la synthèse du chlorure d'hydrogène à partir de ces constituants gazeux. En 1905, Albert Einstein émet l'hypothèse qu'une radiation lumineuse se comporte dans certaines conditions comme un ensemble de particules, dénommées plus tard les photons ; photons auxquels sera attribué une énergie  $h\nu$ , où  $h$  est la constante de Planck et  $\nu$  la fréquence de la radiation lumineuse. Les études photochimiques vont alors pouvoir se développer.

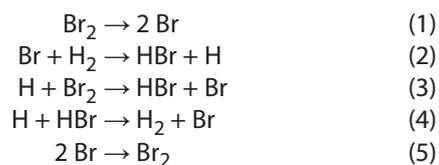
En 1913, le chimiste allemand Max Bodenstein (1871-1942), professeur de chimie physique à l'Université d'Hanovre, constate après avoir fréquenté les laboratoires d'Ostwald à Leipzig puis de Nernst à Berlin, que lors de la réaction entre le chlore et l'hydrogène, un seul photon peut participer à la transformation de millions de molécules d'hydrogène et de chlore en chlorure d'hydrogène. Il interprète ce résultat en faisant une distinction claire entre les processus photochimiques primaire et secondaire. Lors du processus primaire, un photon interagit avec une molécule pour former une espèce active ; par contre, au cours du processus secondaire, c'est l'espèce active qui va participer à la propagation de la transformation. Apparaît donc pour la première fois, même si l'expression n'est pas encore utilisée<sup>(1)</sup>, l'idée de réactions en chaînes. Bodenstein considère dans sa publication que le processus primaire est un processus d'ionisation de la molécule de chlore conduisant à l'espèce active  $\text{Cl}_2^+$ . Mais réalisant que l'énergie est insuffisante pour former un ion, il proposera en 1916 la formation d'une molécule excitée  $\text{Cl}_2^*$ .

En 1918, Walter Nernst (1864-1941) de l'Institut de Chimie Physique de Berlin, qui étudie alors la photochimie, propose un mécanisme de réaction faisant intervenir des atomes libres pour interpréter la réaction photo-induite entre le chlore et l'hydrogène :



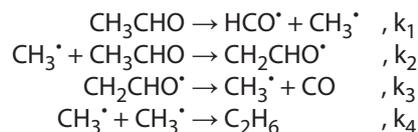
Mais tel qu'il est formulé, ce mécanisme ne permet pas d'expliquer de façon satisfaisante le comportement cinétique du système ; il devra être complété. Une étude méticuleuse de l'effet de l'intensité de la lumière sur cette réaction sera menée en 1924 par un chimiste d'Oxford qui s'intéresse à la réaction depuis 1905, David Leonard Chapman (1869-1958), le premier à avoir formulé en 1913 l'hypothèse de l'état stationnaire. Les résultats obtenus le conduiront à développer en 1926 une technique de mesure de la durée de vie moyenne des intermédiaires de réaction.

Une autre réaction, celle entre l'hydrogène et le brome, sera d'abord étudiée par voie thermique. En 1919, Christiansen et Karl F. Herzfeld (1892-1878) à Copenhague, et en 1920 Polanyi à Berlin, vont proposer une loi de vitesse et le mécanisme de réaction suivant :



La réaction (1), au cours de laquelle les intermédiaires de réaction sont formés, est l'étape d'initiation. Les réactions (2) et (3), où les espèces intermédiaires se comportent comme des réactifs et sont régénérées, correspondent à l'étape de propagation. La réaction (4), qui est l'inverse de la réaction (2), est responsable du ralentissement (ou inhibition) de la réaction par le bromure d'hydrogène. Enfin la réaction (5), durant laquelle les intermédiaires réactionnels se recombinent pour donner des espèces stables, correspond à l'étape de terminaison. Cette réaction sera également étudiée par voie photochimique (Bodenstein et Lutkemeyer, 1924 ; Briers et Chapman, 1928) et les auteurs proposeront un mécanisme de réaction similaire, mécanisme qui sera également adopté pour la synthèse du chlorure d'hydrogène.

En 1926, Taylor, qui a passé les années 1913-1914 dans le laboratoire de Bodenstein à Hanovre, suggère lors de ses études sur les réactions photo-induites à Princeton que les réactions en chaînes font intervenir aussi bien des atomes que des radicaux libres. L'existence de tels radicaux libres organiques sera mise en évidence à partir de 1929 par la technique des miroirs métalliques mise au point par Friedrich Adolf Paneth (1887-1958) à Berlin (Paneth et Hofeditz, 1929) et développée et étendue à l'Université John Hopkins de Baltimore par Francis Owen Rice (1890-1989). Par exemple, le radical méthyle réagit sur le plomb métallique pour former du plomb tétraméthyle :  $\text{Pb} + \text{CH}_3^* \rightarrow \text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ . En 1934, Rice et Herzfeld, qui est alors également à l'Université John Hopkins, proposent des mécanismes faisant intervenir des radicaux libres pour interpréter des réactions de pyrolyse de molécules organiques. Le mécanisme de décomposition de l'acétaldéhyde serait alors le suivant :



Remarquons que le devenir du radical  $\text{HCO}^*$  n'est pas mentionné.

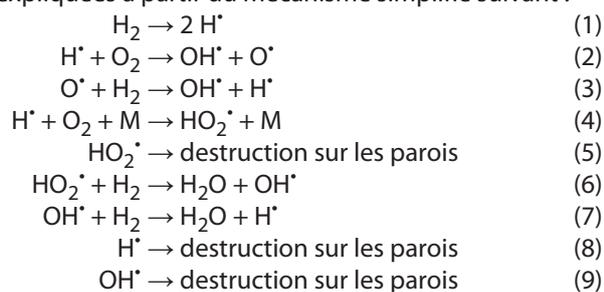
À ces réactions dites en chaînes droites vont s'ajouter des réactions en chaînes branchées. La réaction prototype de cette catégorie est celle entre l'hydrogène et l'oxygène. C'est dans un article publié en 1923 par Christiansen et Hendrick Arthur Kramers (1894-1952), physicien hollandais effectuant des recherches dans le laboratoire de Niels Bohr à Copenhague, qu'apparaît pour la première fois l'idée de cette catégorie de réactions en chaînes. Le mécanisme de réaction peut conduire à une étape de propagation où un intermédiaire de réaction peut en produire plusieurs autres. Par exemple, un atome libre H peut former un atome libre d'oxygène et un radical  $\text{OH}^*$  :  $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{OH}^*$ . Il en résulte une augmentation rapide du nombre d'intermédiaires réactionnels et une explosion peut se produire. Notons qu'en 1924, Christiansen introduira l'idée de l'action inhibitrice d'une faible quantité d'espèces peu actives présentes dans le système réactionnel sur les réactions

d'oxydation en phase liquide, espèces qui favorisent la terminaison des réactions en chaîne (Christiansen, 1924). Hans L.J. Bäckström (1896-1977), chimiste suédois ayant été l'élève de Taylor à Princeton puis d'Arrhenius à Stockholm, prouva en 1927 la validité de cette hypothèse et utilisera cette méthode pour établir le mécanisme de réactions en chaînes de diverses réactions.

En étudiant la réaction entre le phosphore et l'oxygène, le physicien et chimiste russe Nikolai Nikolaevich Semenov (1896-1967) du laboratoire de l'Institut physico-technique de Léninegrad, est le premier à mettre en évidence l'existence de réactions en chaînes branchées (Semenov, 1927). Il montre qu'il existe une pression critique au-dessus de laquelle se produit une explosion et en dessous de laquelle il existe une réaction stable. À faible pression, la vitesse de disparition des intermédiaires réactionnels, à la suite de leur contact avec les parois du récipient, est suffisamment grande pour contrebalancer l'apparition des branchements de chaînes ; à pression élevée, il devient difficile aux réactifs intermédiaires d'atteindre les parois et une explosion se produit.

Le mécanisme complexe de la synthèse de l'eau sera étudié à partir de 1928 par Hinshelwood. Il convient de noter que Hinshelwood et Bodenstein ont respectivement effectué un court séjour dans le laboratoire de l'autre. En se référant aux travaux de Semenov, Hinshelwood et ses collaborateurs (H.W. Thompson, C.H. Gibson et G.H. Grant) étudient l'influence de la nature des parois du récipient, de la présence d'entités gazeuses étrangères au système réactionnel, de la température et de la pression sur la vitesse de réaction. Ils montrent que l'explosion peut se produire entre deux limites de pression, une pression limite inférieure  $P_1$  (figure 4) comme Semenov et une limite supérieure  $P_2$  au-dessus de laquelle la vitesse de réaction est également lente. Une troisième limite de pression  $P_3$  au-delà de laquelle la réaction redevient explosive sera mise en évidence en 1946 par A.H. Wilbourn, D. Phil et C.N. Hinshelwood (figure 4).

Le mécanisme détaillé de la réaction entre  $H_2$  et  $O_2$  étant très complexe, car faisant intervenir un très grand nombre de réactions élémentaires, les grandes caractéristiques de la réaction seront expliquées à partir du mécanisme simplifié suivant :



L'initiation de la chaîne se fait par la réaction (1) et la réaction se ramifie ensuite par les étapes (2) et (3). On a une ramification linéaire (un atome d'hydrogène produit deux radicaux  $OH^\bullet$  et un autre atome d'hydrogène). Ce processus donne ainsi lieu à une telle multiplication des actes élémentaires que ceux-ci sont responsables de l'allure explosive prise par la réaction entre les pressions  $P_1$  et  $P_2$  (figure 4). Au voisinage de la seconde limite d'explosion, il y a rupture de la chaîne par les réactions (4) et (5). L'existence de la première et de la seconde limite d'explosion s'explique donc par le fait que la rupture de chaîne peut se faire, soit sur les parois du réacteur, soit dans la phase gazeuse. Le processus de rupture de chaîne sur les parois est alors dominant : les réactions (8) et (9) sont donc importantes à ce moment tandis que les réactions (4) à (6) sont

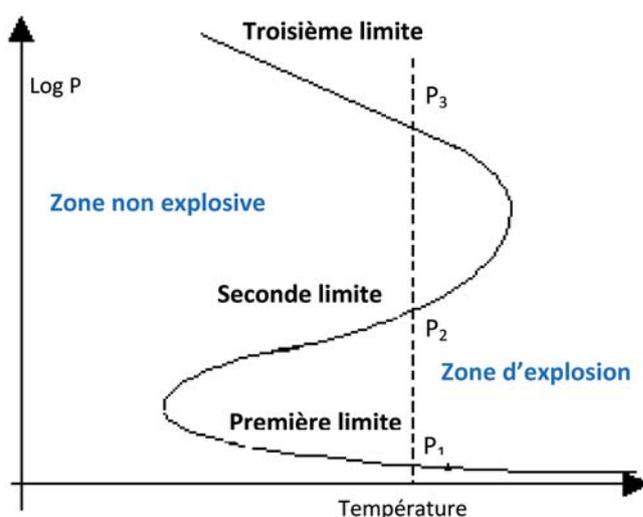


Figure 4 - Mise en évidence des différentes zones de vitesse lors de la synthèse de l'eau.

négligeables ; les réactions de rupture sont plus nombreuses que les réactions de propagation et la réaction ne peut être explosive.

Semenov, comme Hinshelwood et d'autres, a aussi étudié la cinétique de la synthèse de l'eau. On sait que ce sont ces travaux qui le lièrent avec l'équipe d'Hinshelwood. Semenov a abondamment exploité cette idée de ramification des chaînes réactionnelles. Il consacre plusieurs années (1931-1934) à l'étude extrêmement importante de l'oxydation et de la combustion des hydrocarbures et propose une nouvelle théorie complexe de « ramification dégénérée » selon laquelle chaque chaîne droite donne naissance à un hydroperoxyde, isolable mais instable, qui se décompose en donnant deux radicaux libres initiateurs de deux nouvelles chaînes. Tous ces travaux ont été rassemblés dans son célèbre ouvrage *Chemical Kinetics and Chain Reactions*, publié en 1935 (Oxford Clarendon Press). De son côté, Hinshelwood effectua une série de travaux en rapport avec la cinétique des réactions en solution. Ces recherches ont montré l'existence de relations entre les caractéristiques cinétiques et la structure moléculaire des réactifs. Il est en quelque sorte un précurseur dans l'étude des effets de substituants sur les sites réactionnels de composés aromatiques. Enfin, Hinshelwood et Semenov ont tenté tous les deux d'appliquer leur savoir chimique à la résolution de problèmes fondamentaux de la biologie : Hinshelwood à l'étude de la multiplication des bactéries et du développement cellulaire (Hinshelwood, 1946), Semenov à la recherche des relations qui pourraient exister entre la chimie des radicaux libres et le développement des cancers. Ils recevront conjointement le prix Nobel de chimie en 1956.

### L'évolution des idées sur la catalyse

Les travaux d'Ostwald sur la catalyse seront suivis de plusieurs autres qui seront également distingués par un prix Nobel de chimie. Paul Sabatier (1854-1941), ancien élève de Moureu, professeur de chimie à l'Université de Toulouse, partagera celui de 1912 avec Victor Grignard (1871-1935), alors professeur à l'Institut Chimique de Nancy, pour leurs travaux ayant fait progresser la chimie organique. La contribution de Sabatier concerne « La méthode d'hydrogénation de composés organiques en présence de métaux finement divisés » [7]. S'inspirant des travaux de deux chimistes de l'École Supérieure de Pharmacie de Paris, Henri Moissan (1852-1907, prix Nobel

de chimie en 1906) et Charles Moureu (1863-1929) (1896, action de l'acétylène sur le nickel, le cobalt et le fer réduits), Sabatier, en collaboration étroite avec son collègue de l'Université catholique de Toulouse, Jean-Baptiste Senderens (1856-1937), continue l'étude de ce type de réactions en utilisant l'éthylène comme hydrocarbure insaturé. En 1897, ils publient les premiers résultats de leurs travaux relatifs à l'« action de l'éthylène sur du nickel obtenu en réduisant l'oxyde par l'hydrogène. » Ils constatent que l'éthylène est totalement décomposé en méthane et carbone, et que cela s'accompagne de l'existence d'une réaction secondaire conduisant à la formation d'hydrogène libre, alors qu'aucun « phénomène semblable n'intervient avec le cuivre, le cobalt, le fer récemment réduits par l'hydrogène, non plus qu'avec la mousse de platine et le palladium. » Cela les conduit à remettre en cause l'interprétation de l'action catalytique reposant sur l'absorption donnée par Moissan et Moureu : « L'année dernière, MM. Moissan et Moureu ont observé une réaction analogue fournie par l'acétylène sur les divers métaux réduits : fer, nickel, cobalt, et aussi sur la mousse de platine, et ils ont attribué la cause à une action purement physique, due à l'absorption du gaz par le métal poreux : la chaleur qui en résulte suffit pour déterminer l'incandescence de la masse et décomposer le gaz endothermique. Cette explication ne peut être admise pour le cas actuel, puisque le nickel est seul actif, qu'il l'est encore quand il a été chauffé au rouge... »

L'hypothèse émise par Sabatier et Senderens est que : « l'on doit rechercher la cause dans la formation entre le nickel et l'éthylène d'une combinaison instable, se dédoublant en carbone, métal et nickel, capable de réitérer une formation identique. » Comme Ostwald, c'est donc à une théorie de la catalyse par des réactions intermédiaires conduisant à la formation de composés temporaires qu'il est fait référence. C'est ce que Sabatier confirmera en 1912 dans son discours Nobel et en 1913 dans son ouvrage consacré à la catalyse en chimie organique ([7], cité par [8-9]) : « La catalyse nous semble donc résulter de phénomènes purement chimiques accomplis grâce à l'action du catalyseur, qui donne avec l'un des éléments du système primitif une combinaison temporaire instable dont la destruction ou la réaction rapide sur les autres éléments déterminent la transformation du système, le catalyseur étant régénéré semblable à lui-même. » Dans son discours Nobel, la capacité à hydrogéner le benzène est attribuée à la formation d'un perhydrure  $NiH_2$  :



Sabatier s'interroge également, comme Ostwald, sur la longévité de cette théorie : « En ce qui me concerne, cette explication par des combinaisons temporaires instables a été le phare directeur de tous mes travaux sur la catalyse : sa lueur s'éteindra peut-être dans l'avenir, parce que des clartés encore insoupçonnées se lèveront plus puissantes dans le champ mieux défriché de nos connaissances chimiques. Actuellement telle qu'elle est, malgré ses imperfections et ses lacunes, la théorie nous paraît bonne parce qu'elle est féconde et permet de prévoir utilement des réactions. »

Les clartés espérées par Sabatier pour interpréter le mécanisme de la catalyse, plus particulièrement dans le cas des systèmes hétérogènes, vont venir des travaux relatifs aux phénomènes se produisant à la surface des catalyseurs. Irving Langmuir (1881-1957), chimiste et physicien américain dont la thèse, passée à Göttingen sous la direction de W. Nernst, concernait la dissociation de la vapeur d'eau et du dioxyde

de carbone au contact de fils de platine, introduit en 1918 la notion d'adsorption chimique ou chimisorption. Ces travaux sur la chimie des surfaces lui vaudront le prix Nobel en 1932. Taylor distingue de son côté l'adsorption chimique sur des centres actifs dus à la présence d'atomes superficiels coordinalement insaturés, et dont l'énergie mise en jeu est voisine de celle d'une liaison chimique, de l'adsorption physique due à la surface totale et d'énergie beaucoup plus faible (Taylor et Burns, 1921). Il se forme ainsi une vraie liaison chimique entre la surface du catalyseur et le réactif ; la molécule chimisorbée devient plus réactive et peut alors subir la transformation chimique (Langmuir, 1922), en donnant parfois des composés intermédiaires. Ces travaux et les nombreuses recherches effectuées entre 1922 et 1928 par Hinshelwood (prix Nobel de chimie 1957 pour ses travaux sur la catalyse) et ses collaborateurs sur la catalyse hétérogène, conduiront au mécanisme interprétatif de la catalyse hétérogène dit de type Langmuir-Hinshelwood. Dans ce type de mécanisme, la réaction se fait entre espèces adsorbées à la surface du catalyseur. Cela signifie donc que les espèces nécessaires à une réaction sont présentes à la surface du catalyseur. Cela ne veut pas dire que toutes les espèces mises en jeu dans la réaction doivent être présentes. Dans le cas de réactions mettant en jeu plusieurs espèces et plusieurs étapes, le substrat peut bouger à la surface du catalyseur et les réactifs aussi. Un autre mécanisme sera proposé en 1938 par Eric Keighley Rideal (1890-1974), professeur de chimie à Cambridge ayant eu l'occasion de travailler avec Taylor, et son étudiant de thèse Daniel Douglas Eley (1911-2015), qui avait déjà obtenu une première thèse en 1937 sous la direction de Polanyi, dans lequel la réaction se fait entre une espèce adsorbée à la surface du catalyseur et une espèce non adsorbée.

## Des évolutions et leurs contextes

Alors que l'évolution de la cinétique au XIX<sup>e</sup> siècle a reposé sur l'expérimentation, au XX<sup>e</sup> siècle, les moteurs de cette évolution sont les nouvelles théories : mécaniques statistique et quantique. Ces nouvelles théories vont être adoptées par certains chimistes de l'Europe du nord (anglais, allemands, néerlandais) et américains qui, par contraste avec la tradition phénoménologique française, n'hésitent pas à utiliser des hypothèses et modèles abstraits en coopérant avec des physiciens et/ou des mathématiciens.

La théorie des collisions a évolué de la simple considération des collisions entre sphères élastiques ne pouvant réagir que si elles possèdent une énergie dépassant une certaine énergie, dite d'activation, à des modèles basés sur les mécaniques statistique et quantique établissant les conditions pour que les chocs soient efficaces. Cette évolution est le résultat du travail des équipes de recherche d'Oxford (Lindemann-Hinshelwood) et de Berkeley (Rice-Ramsperger-Kassel). Mais malgré son évolution, la théorie des collisions possède un pouvoir explicatif limité aux réactions quasi unimoléculaires ou bimoléculaires en phase gazeuse uniquement.

La théorie de l'état de transition, en s'intéressant au chemin réactionnel suivi par les molécules susceptibles de réagir, va venir compléter la théorie des collisions. Ce sont tout d'abord diverses contributions individuelles reposant sur une approche thermodynamique/mécanique statistique de la vitesse de réaction qui, dans les années 1911-1919, vont conduire à l'idée de l'existence d'un état critique ou activé d'une réaction chimique. Le développement de la théorie

de l'état de transition a été l'œuvre de ce que l'on peut nommer une « école de recherche coopérative délocalisée » entre Berlin (Polanyi, Wigner, Eyring), Princeton (Eyring, Wigner, Taylor) et Manchester (Polanyi, Evans), école utilisant dans les années 1931-1934 une méthode semi-empirique de la mécanique quantique pour l'étude des surfaces d'énergie potentielle, étude débouchant sur le concept de « complexe activé ». À sa naissance, la théorie de l'état de transition a été l'objet de réticences ou de critiques. Elle a été soumise à discussion lors de plusieurs colloques, en septembre 1937 à Manchester<sup>(2)</sup>, puis en 1962 à Londres<sup>(3)</sup> et a mis du temps à devenir populaire chez les chimistes, vraisemblablement car elle reposait sur des techniques de la mécanique quantique et de principes statistiques peu connus des chimistes, mais aussi parce qu'il a fallu attendre les années 1970 pour que la première preuve indirecte de l'existence de l'état de transition soit apportée par John Charles Polanyi (né en 1929), le fils de M. Polanyi, qui obtiendra le prix Nobel de chimie en 1986. Elle fera l'objet d'améliorations théoriques et de techniques de calculs plus sophistiquées qu'à l'époque de ses inventeurs, mais les principes de base resteront essentiellement inchangés.

C'est l'école allemande ayant pris naissance à Berlin (Nernst) et Leipzig (Oswald) qui s'est en premier intéressée aux réactions en chaîne. Ici aussi on peut parler d'école délocalisée entre le laboratoire de Bodenstein à Hanovre, celui de Polanyi à Berlin et celui de Taylor à Princeton. Une deuxième école émerge à Copenhague avec Christiansen et sa collaboration avec Herzfeld de Munich, qui rejoindra F.O. Rice à Baltimore. Ces deux écoles, travaillant de façon indépendante, ont précisé les différentes étapes du mécanisme d'une réaction en chaîne faisant intervenir des atomes ou radicaux libres. Si Christiansen émet en premier l'idée de réactions en chaînes branchées pour la synthèse de l'eau, c'est à la suite de la relation Leningrad (Semenov)-Oxford (Hinshelwood) que les mécanismes de cette réaction en fonction de différents facteurs seront éclaircis.

Durant la première moitié du XX<sup>e</sup> siècle, peu de travaux ont concerné l'interprétation des phénomènes catalytiques, même si ces travaux menés par des équipes individuelles ont conduit à l'attribution de trois prix Nobel (Sabatier, 1912 ; Langmuir, 1932 ; Hinshelwood, 1957). Par contre, la catalyse s'impose dans le domaine industriel, avec par exemple : l'hydrogénation de l'acide oléique en acide stéarique solide ; la synthèse de l'ammoniac à partir de l'azote et de l'hydrogène ; la conversion d'un « gaz de synthèse » (mélange d'oxydes de carbone – monoxyde et dioxyde – et d'hydrogène) en méthanol ; le procédé Fischer-Tropsch permettant d'obtenir des alcanes, alcènes et alcools à partir de monoxyde de carbone et d'hydrogène ; le procédé d'oxydation catalytique du dioxyde de soufre en trioxyde de soufre pour la synthèse à grande échelle de l'acide sulfurique ; le cracking catalytique à froid du gazole en vue de la production des

essences ; la méthode de synthèse de l'oxyde d'éthylène directement à partir d'éthylène et de dioxygène ; le procédé Ziegler-Natta pour la synthèse du polyéthylène, du polypropylène et du polybutadiène. Si elle a du mal à s'imposer comme domaine propre de l'activité scientifique, c'est qu'elle repose essentiellement sur le paradoxe qui lui est constitutif : elle met en œuvre de nombreux phénomènes qui touchent à la physique et à la chimie dans de multiples secteurs. Elle ne constituera un véritable sujet de recherche que dans les années 1950-1960, le développement des techniques d'investigation (calorimétrie, spectroscopie, chromatographie, cristallographie par rayons X, etc.) permettant alors de suivre et d'analyser finement les étapes intermédiaires des réactions. Elle sera récompensée par divers prix Nobel : 2001 (William S. Knowles, Ryoji Nöbori et K. Barry Sharpless) ; 2005 (Yves Chauvin, Robert H. Grubbs et Richard R. Schrock) et 2007 (Gerhard Ertl pour, comme Langmuir, ses travaux sur la chimie des surfaces).

## Notes et références

La liste complète des références relatives aux auteurs cités est disponible auprès de l'auteur. Seules sont données ici les références d'ouvrages et de publications à caractère historique ayant été consultés pour la rédaction de l'article et les adresses électroniques des sites où les publications ou biographies sont accessibles en ligne (par ex. : Gallica pour <http://gallica.bnf.fr/default.htm>).

[1] Laidler [2] signale que le terme est apparu pour la première fois en 1921, sous la forme « Koederreaktion » (en danois) dans la thèse de J.A. Christiansen (1888-1969), *Reaktionkinetiske studier*, Copenhague.

[2] Reaction kinetics, *Transactions of the Faraday Society*, **1938**, 34.

[3] The transition state, The Chemical Society, London, *Special Publication – Chemical Society*, **1962**, 16.

[1] Dumon A., La naissance des concepts de la cinétique chimique au XIX<sup>e</sup> siècle, *L'Act. Chim.*, **2019**, 436, p. 41.

[2] Laidler K.J., *The World of Physical Chemistry*, Oxford University Press, **1993**.

[3] Hinshelwood C.N., *The Kinetics of Chemical Change in Gaseous Systems*, 2<sup>nd</sup> ed., Clarendon Press, **1929** (Internet Archive).

[4] Laidler K.J., King M.C., The development of transition state theory, *J. Phys. Chem.*, **1983**, 87, p. 2657.

[5] Laidler K.J., René Marcelin (1885-1914), a short-lived genius of chemical kinetics, *J. Chem. Educ.*, **1985**, 62, p. 1012.

[6] Keszei E., Michael Polanyi's pioneering contribution to the most successful theory in chemical kinetics, *Polanyiana*, **2003**, 1-2, p. 63.

[7] Sabatier P., The method of direct hydrogenation by catalysis, *Nobel Lecture*, déc. **1912**.

[8] Sabatier P., *La catalyse en chimie organique*, Librairie Polytechnique, Paris, **1913** (édition de 1920 sur Gallica).

[9] Batis H., Chastrette M., La catalyse : de Berzelius au *Traité* de Grignard, *L'Act. Chim.*, **2004**, 276, p. 52.

**Alain DUMON**,  
professeur émérite, ESPE d'Aquitaine.

\*[alain.dumon@neuf.fr](mailto:alain.dumon@neuf.fr)



## 2019, Année internationale du tableau périodique

L'Année internationale du tableau périodique des éléments chimiques a été officiellement lancée au siège de l'UNESCO à Paris le 29 janvier dernier, en présence notamment de Ben Feringa, prix Nobel de chimie 2016, Youri Organessian, dont le nom a été donné en son honneur à l'élément 118 récemment découvert, et Sir Martin Poliakoff, chimiste britannique qui anime la série Web à succès de vulgarisation *The Periodic Table of Videos*\*.

**Rendez-vous sur [www.iypt2019.org](http://www.iypt2019.org) pour en savoir plus et suivre les actions programmées partout dans le monde.**

\* [www.periodicvideos.com/about.htm](http://www.periodicvideos.com/about.htm)

### La forêt de symboles : un projet d'étudiants très grand format en honneur au tableau périodique



Il y a 150 ans, Mendeleïev publiait son célèbre tableau. En hommage à ce monument de la chimie, une œuvre originale pourrait voir le jour cet été en plein cœur de Paris : le plus grand tableau périodique des éléments jamais réalisé au monde ! Conçue pour orner le campus de Jussieu, l'idée est née à **Univers-Cité**, une association de la Sorbonne spécialisée dans les projets pluridisciplinaires qui regroupe des étudiants de doubles cursus, notamment sciences-histoire ou philosophie, mais aussi les talents de futurs architectes et artistes.

Baptisée *La forêt de symboles*, l'œuvre couvrirait environ 150 m<sup>2</sup> de la façade du bâtiment le plus ancien du site, la « barre Cassan », et serait influencée par l'atmosphère odorante du poème « Correspondances » de Charles Baudelaire dans son esthétique. Mais surtout, ce serait une œuvre lumineuse et colorée : ainsi, le symbole du fluor serait fluorescent, le phosphore, phosphorescent, et l'iridium... iridescent ; et la nuit, les cases correspondant aux gaz rares s'illumineraient de lampes « néon », tout comme la famille des halogènes.

Le financement de ce projet reste à définir ; des subventions ont été sollicitées et tout sponsor sera bienvenu. Les 118 membres de l'association vous remercient d'avance pour votre soutien !

• Pour en savoir plus : <https://benjrigaud.wixsite.com/lunivers-cite/projet-archimie>

Contact : [universcite.assos@gmail.com](mailto:universcite.assos@gmail.com)

### Concours de créations autour du tableau périodique

Dans le cadre de l'Année internationale du tableau périodique, **Chemistry - A European Journal** organise un concours

d'œuvres d'art – collages, photos ou dessins – ouvert à tous les chercheurs. Les trois gagnants, désignés par les professeurs Valentine Ananikov (Académie des sciences russe), Jean-François Nierengarten (CNRS, France) et Angela Casini (Université de Cardiff, R.-U.) et l'équipe de Rédaction du journal, seront annoncés lors de la conférence IUPAC à Paris en juillet prochain. Les œuvres seront publiées dans le journal, sur le portail ChemistryViews et sur les réseaux sociaux.

• **Date limite pour participer : 1<sup>er</sup> juin 2019.**

Envoi des œuvres par courriel à [chemistry@wiley-vch.de](mailto:chemistry@wiley-vch.de) sous forme de fichier jpeg, tiff, pdf ou ppt.

### Les éléments et UTINAM

L'Institut UTINAM (« Univers, Temps-fréquence, Interfaces, Nanostructures, Atmosphère et environnement, Molécules », CNRS/Université de Franche-Comté) célèbre l'Année internationale du tableau périodique en présentant sur son site Internet deux à trois éléments par quinzaine sous forme de fiche mettant en avant pour chaque élément un résumé, son étymologie, son historique, son utilisation dans la vie courante et enfin son utilisation au sein de UTINAM (pour le lithium par exemple, LiClO<sub>4</sub> est utilisé à UTINAM en électrochimie).

• [www.utinam.cnrs.fr/?-2019-Annee-internationale-du-tableau-periodique-des-elements-392](http://www.utinam.cnrs.fr/?-2019-Annee-internationale-du-tableau-periodique-des-elements-392)

### Un jeu vidéo sur les éléments



Froid et venteux dehors ? L'EuCheMS a collaboré au développement d'un petit jeu de plateforme gratuit, **Elemental Escapades! A Periodic Table Adventure**, dans lequel vous incarnerez Jan, un concierge transporté par inadvertance à travers le temps et l'espace. Heidi, la molécule d'hydrogène, va vous aider à naviguer dans le monde étrange du tableau périodique dans lequel vous avez atterri...

• <https://gamejolt.com/games/Elemental-Escapades/391150>

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



### Prix Potier des lycéens : découvrez les six projets nominés

Après avoir étudié les innovations des 14 candidats au prix Pierre Potier des lycéens organisé par France Chimie, près de 5 000 élèves ont désigné parmi eux les six projets finalistes. En



## 51<sup>e</sup> Olympiades internationales de chimie

Dans près de cinq mois, du 21 au 30 juillet prochain, la France accueillera la finale internationale des 51<sup>e</sup> Olympiades internationales de chimie (IChO 2019) – dont Jean-Pierre Sauvage est président d'honneur du Comité scientifique. L'événement marquera en beauté la fin de 2018-2019, Année de la chimie de l'école à l'université.

Cette compétition, qui a vu le jour en Tchécoslovaquie en 1968, a déjà été reçue à Paris : vingt délégations étaient venues au lycée Pierre-Gilles de Gennes en 1990. Cette année, c'est de nouveau ce lycée qui recevra les participants... mais l'ampleur de l'événement a bien changé puisque c'est maintenant 80 délégations de quatre étudiants qui sont attendues (dont les Émirats arabes unis et le Luxembourg qui participent pour la première fois) – soit quelque 320 jeunes compétiteurs de moins de vingt ans et donc le même nombre de paillasses occupées en même temps lors de l'épreuve pratique (la quasi-totalité des salles accessibles de l'établissement). Et avec les accompagnants, les guides, les encadrants..., ce sont plus de 700 personnes qui seront réunies à cette occasion !

Le comité de pilotage, mené par Anne Szymczak, Inspectrice générale de l'Éducation nationale – groupe physique-chimie, épaulée par Mathilde Routier, chargée de mission pour la coordination des IChO, a travaillé bien en amont pour que ces Olympiades soient une réussite et de nombreux partenaires ont été mobilisés derrière le Ministère de l'Éducation nationale qui porte l'événement, notamment la Fondation de la Maison de la Chimie qui, en plus d'un fort support financier, accueillera la cérémonie d'ouverture dans ses murs. Au rang des autres gros contributeurs financiers, on trouve la société américaine VWR, qui s'est engagée à fournir tout le matériel et les produits nécessaires pour les manipulations, Bayer, Dow, France Chimie et Sanofi. De nombreux autres contributeurs plus modestes, dont la Société Chimique de France, sont également associés à l'événement. Le comité reste à la recherche de nouveaux partenaires et une campagne de mécénat participatif sera lancée sur la plateforme Commeon.

Le succès des IChO repose bien sûr aussi en très grande partie sur tous les bénévoles impliqués dans cette belle aventure, notamment toute la communauté qui s'est mobilisée pour mettre au point les sujets préparatoires et les épreuves, dont on peut s'attendre qu'ils mettent à l'honneur le tableau périodique des éléments pour célébrer ses 150 ans d'existence.

Les candidats plancheront sur une épreuve théorique de 5 h et une épreuve pratique de même durée. Entre temps, ils vivront des moments de partage et de convivialité – placés sous le signe de l'environnement et de la jeunesse – et des moments de découverte de lieux prestigieux : musée du Louvre, château de Versailles, Cité des sciences et de l'industrie, cérémonie de clôture à l'UNESCO... Pour que la réussite soit totale, **les organisateurs recrutent des bénévoles** pour guider les différentes délégations, superviser les épreuves, gérer les résultats... alors rejoignez vite l'aventure !

S. Bléneau-Serdel

• <https://icho2019.paris>

\* Voir détails en 2<sup>e</sup> page de couverture ou auprès de Mathilde Routier ([mathilde.routier@education.gouv.fr](mailto:mathilde.routier@education.gouv.fr)).

attendant de connaître lequel sortira vainqueur de cette première édition en mai prochain, découvrez les projets portés par les six nominés à travers des vidéos courtes et ludiques.

• [www.annedelachimie.fr/le-prix-pierre-potier-des-lyceens](http://www.annedelachimie.fr/le-prix-pierre-potier-des-lyceens)

### À suivre sur la chaîne YouTube Blablareau au labo



Le chimiste YouTubeur Blablareau\* s'est associé à Médiachimie pour réaliser de nouvelles vidéos ludiques et pédagogiques. Les premières à paraître sur sa chaîne vous feront changer de couleur et découvrir le point commun entre les bracelets lumineux utilisés en boîte de nuit et la détection des traces de sang... : le photochromisme et la fluorescence.

• À retrouver sur [www.youtube.com/channel/UCZeGNmKXVe6X\\_L32Dz1pxjQ](https://www.youtube.com/channel/UCZeGNmKXVe6X_L32Dz1pxjQ)

\* Voir son article : Un outil ludique pour la pédagogie inversée en séance de travaux pratiques, *L'Act. Chim.*, 2018, 433, p. 45, [www.lactualitechimique.org/Un-outil-ludique-pour-la-pedagogie-inversee-en-seance-de-travaux-pratiques](http://www.lactualitechimique.org/Un-outil-ludique-pour-la-pedagogie-inversee-en-seance-de-travaux-pratiques)

### Le paradoxe des jumeaux La vie passionnée de Marie Curie



© Pascal Gély

Reprise au théâtre de la Reine Blanche (Paris 18<sup>e</sup>) **jusqu'au 3 mars 2019** de la pièce créée en 2017 à l'occasion du 150<sup>e</sup> anniversaire de la naissance de Marie Curie,

qui met en scène la relation qu'elle entretint après la mort de Pierre Curie avec Paul Langevin, découvreur de la relativité restreinte et inventeur du célèbre paradoxe des jumeaux. Cette relation entraîna dans la presse d'extrême droite une campagne politique d'une violence inouïe contre l'«étrangère». Les auteurs de la pièce, Jean-Louis Bauer et Élisabeth Bouchaud (comédienne et physicienne!), racontent l'épopée d'une grande pionnière en soulignant la dimension humaine de cette illustre figure scientifique.

• [www.reineblanche.com/calendrier/theatre/le-paradoxe-des-jumeaux](http://www.reineblanche.com/calendrier/theatre/le-paradoxe-des-jumeaux)

**Rendez-vous sur [www.annedelachimie.fr](http://www.annedelachimie.fr)  
pour suivre toutes les actions programmées**

## Nomination

### La chimiste Christiane Garbay présidente de l'Académie nationale de pharmacie

Christiane Garbay a été élue présidente de l'Académie de pharmacie le 9 janvier dernier. Elle est la seconde femme à accéder à ce titre, après Monique Adolphe (élue en 2009).

Professeure émérite à l'Université Paris Descartes, maître ès sciences et docteur d'État ès sciences physique-chimie, elle est membre de l'Académie nationale de pharmacie depuis 2006.

Directrice d'unités CNRS et Inserm, ses recherches ont conduit à plus de 200 publications et revues internationales, 12 brevets et 90 conférences et ont porté essentiellement sur deux thématiques :

- les études structurales de peptides et de protéines avec la première analyse conformationnelle des enképhalines et les premières études structurales des domaines SH3 des protéines Grb2 et GAP ;

- la chimie médicinale avec une recherche d'inhibition de cibles protéiques impliquées dans des pathologies au niveau du système nerveux central et dans le domaine du cancer.

Reconnue pour ses travaux précurseurs dans l'inhibition des protéines tyrosine kinases et des interactions inter-protéines, elle est experte auprès de nombreuses instances, universités, CNU, Inserm, CNRS, ANRS, ANR, Ligue contre le cancer, INCa.

**Vice-président 2019, Patrick Couvreur**, professeur de pharmacotechnie à l'Université Paris-Sud, membre de l'Institut Universitaire de France (IUF), reconnu au niveau international pour ses travaux pionniers dans le domaine de la vectorisation des médicaments (nanomédicaments), **lui succédera en 2020.**

• Source : Académie nationale de pharmacie, 08/01/2019.

• **Date limite pour candidater : 14 avril 2019.**

[www.forwomeninscience.com/fr/fellowships/217394880](http://www.forwomeninscience.com/fr/fellowships/217394880)

### Matériaux et chimie biosourcés, biocarburants avancés

#### Appel à projets de l'Ademe

Cet appel à projets s'adresse aux acteurs du domaine de la chimie, des biotechnologies, des matériaux et des biocarburants, avec pour objectif le développement de produits biosourcés non alimentaires et de biocarburants avancés, tout en réduisant les impacts sur l'environnement. Il s'inscrit dans la ligne des priorités de la stratégie nationale Bioéconomie, du Plan Agriculture-Innovation 2025, du Plan Recherche et Innovation 2025 de la filière forêt bois et des conclusions des ateliers des États généraux de l'alimentation.

• **Date limite pour candidater : 18 mars 2019 à 17 h.**

<https://appelsaprojets.ademe.fr/aap/BIOSOURCES2018-87#resultats>

### Pierre Fabre Award for Therapeutic Innovation

#### Appel à candidatures

Ce prix (3 000 €) récompense un chercheur talentueux pour une découverte ou une technologie contribuant à une innovation thérapeutique innovante. Il sera remis lors de la 55<sup>e</sup> édition de la conférence internationale de chimie médicinale RICT 2019 (3-5 juillet à Nantes) où le lauréat présentera ses travaux.

• **Date limite pour candidater : 19 avril 2019.**

[www.sct-asso.fr/prix\\_pierre\\_fabre.html](http://www.sct-asso.fr/prix_pierre_fabre.html)

### Identification d'agrégats de protéines cibles potentielles pour soigner la maladie d'Alzheimer

L'agrégation des protéines  $\alpha$ -synucléine, pour la maladie de Parkinson, et Tau, pour la maladie d'Alzheimer, est intimement liée à la progression de ces pathologies neurodégénératives. Ces agrégats se propagent d'une cellule neuronale à l'autre en se liant aux cellules, et se multiplient pendant cette propagation. Il a été montré que la propagation et l'amplification de ces agrégats protéiques sont délétères et contribuent à l'évolution de ces maladies. Ainsi, la compréhension de la formation des agrégats, de leur propagation et de leur multiplication dans les cellules du système nerveux central permettrait de cibler ces processus et d'agir sur leurs conséquences.

L'étape clé dans la propagation d'agrégats pathogéniques est la fixation d'agrégats provenant de cellules neuronales affectées aux membranes de cellules indemnes. Après avoir identifié les cibles des agrégats pathogéniques de la protéine  $\alpha$ -synucléine [1], l'équipe du Laboratoire des maladies neurodégénératives (CNRS/CEA/Université Paris-Sud, MIRCen, Fontenay-aux-Roses), en collaboration avec l'École normale supérieure, Sorbonne Université et l'Inserm, vient d'identifier les cibles des agrégats de la protéine Tau. Il s'agit de la pompe sodium/potassium et des récepteurs du glutamate, deux protéines essentielles à la survie des neurones. L'expérience a été menée sur des neurones de souris en culture.

Les chercheurs ont également mis en évidence que les agrégats pathogéniques modifient la membrane des neurones en redistribuant les protéines membranaires. L'intégrité membranaire – plus particulièrement celle des synapses, nœud de communication essentiel entre neurones – est affectée. Ces modifications sont délétères pour les neurones car elles entraînent une communication anormale entre eux ainsi que leur dégénérescence.

## Recherche et développement

### Bourses France L'Oréal-UNESCO Pour les Femmes et la Science

#### Appel à candidatures



Créé en 2007, ce programme de la Fondation L'Oréal, en partenariat avec l'UNESCO et l'Académie des sciences, a pour objet de révéler et soutenir de jeunes scientifiques talentueuses. Au total, ce sont déjà 230 jeunes femmes qui ont bénéficié d'une bourse.

Pour l'édition 2019, la Fondation L'Oréal remettra 35 bourses de 15 000 € à des doctorantes et 20 000 € à des postdoctorantes de toutes nationalités travaillant dans un laboratoire de recherche ou étant inscrites dans une école doctorale en France, dont au moins cinq seront exclusivement dédiées à des travaux de recherche effectués dans les DROM-COM.

Ces travaux expliquent ainsi le dysfonctionnement précoce des synapses et la dégradation de communication normale observés dans les réseaux neuronaux au cours de l'évolution de la maladie. Ils ouvrent aussi la voie à la conception de nouvelles stratégies thérapeutiques fondées sur la protection de l'intégrité synaptique, la restauration de l'activité des récepteurs membranaires de la protéine Tau et l'utilisation de leurres pour empêcher l'interaction délétère entre agrégats pathogènes de la protéine Tau et leurs cibles membranaires. Ces approches thérapeutiques pourront être menées à l'aide de neurones humains puisque les chercheurs du laboratoire viennent de développer ce type de cultures en collaboration avec le laboratoire I-Stem (Institut des cellules souches pour le traitement et l'étude des maladies oncogéniques, AFMTéléthon/Inserm/Université Évry-Val d'Essonne) et Sorbonne Université [2].

• Source : CEA, 10/01/19.

[1] Shrivastava A.N., Redeker V., Pieri L., Bousset L., Renner M., Madiona K., Mailhes-Hamon C., Coens A., Buée L., Hantraye P., Triller A., Melki R., Clustering of Tau fibrils impairs the synaptic composition of  $\alpha 3\text{-Na}^+/\text{K}^+\text{-ATPase}$  and AMPA receptors, *EMBO Journal*, 10 janv. 2019, DOI 10.15252/embj.201899871.

[2] Gribaudo S., Tixador P., Bousset L., Fenyi A., Lino P., Melki R., Peyrin J.-M., Perrier A.L., Propagation of  $\alpha$ -Synuclein strains within human reconstructed neuronal network, *Stem Cell Reports*, 10 janv. 2019, DOI 10.1016/j.stemcr.2018.12.007.

## Des éponges photoniques 3D pour valoriser du CO<sub>2</sub>

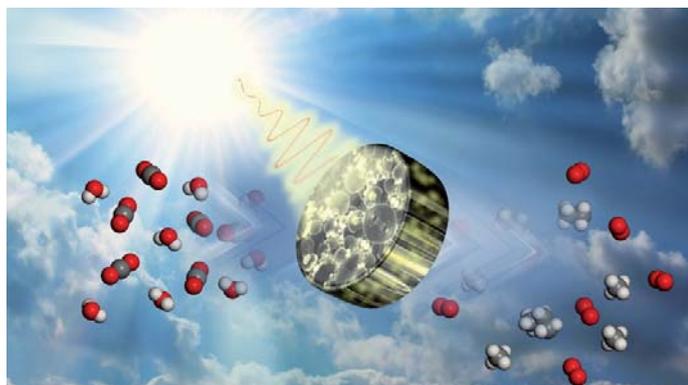


Photo-réduction en volume du CO<sub>2</sub> par des catalyseurs macrocellulaires monolithiques de type « TiO<sub>2</sub>@Si(HIPE) ». © Antoine Fécant/IPFEN.

Parmi les défis liés à la mise au point de dispositifs capables de capter efficacement les radiations solaires pour produire de l'énergie figure le problème de l'empreinte au sol. En effet, les photocatalyseurs actuels sont systématiquement configurés sous forme de cellules/réacteurs bidimensionnels (en couche mince), ce qui engendre *de facto* une utilisation de surfaces considérables. Or si l'énergie solaire est abondante et gratuite, les étendues de terres non cultivables sont limitées.

Les équipes du Centre de recherche Paul Pascal (CNRS/Université de Bordeaux) et d'IFP Energies nouvelles ont travaillé sur la réalisation de matériaux photo-actifs en volume. Cela permet la transformation du CO<sub>2</sub> dans le volume du catalyseur, produisant ainsi de manière sélective des combustibles comme du méthane et de l'éthane. Les matériaux monocellulaires réalisés ont la propriété d'agir comme de véritables éponges photoniques car ils augmentent considérablement la pénétration des photons au sein de leur structure, et permettent ainsi des performances améliorées d'au moins un ordre de grandeur.

À travers ces résultats originaux et prometteurs\*, les chercheurs espèrent contribuer à susciter au sein de la communauté scientifique un intérêt quant à la préparation de nouvelles générations de systèmes photo-actifs tridimensionnels dans des domaines d'applications allant du photovoltaïque à la photoprotéolyse, en passant par la photo-purification de l'air.

• Source : IFPEN, 14/01/19.

\* Réf. : Bernadet S., Tavernier E., Ta D.-M., Vallée R.A.L., Ravaine S., Fécant A., Backov R., Bulk photo-driven CO<sub>2</sub> conversion through TiO<sub>2</sub>@Si(HIPE) monolithic macrocellular foams. advanced functional materials, *Adv. Funct. Mater.*, doi.org/10.1002/adfm.201807767. Brevets français 2017 : FR3065651, FR3065650, FR3065649.

## Les coraux menacés par un composant de nos crèmes solaires

L'octocrylène est un composé très fréquemment utilisé dans l'élaboration des filtres solaires et des cosmétiques à travers le monde. En effectuant un test sur le *Pocillopora damicornis*, corail tropical largement répandu, une équipe de chercheurs du Laboratoire de biodiversité et biotechnologie microbienne et de l'Observatoire océanologique de Banyuls-sur-Mer (Sorbonne Université, CNRS) a fait deux importantes découvertes. L'octocrylène se « dissimule » et s'accumule dans le corail en étant transformé en dérivés d'acides gras, composés qui n'avaient pas été détectés jusqu'alors par les scientifiques. L'analyse a démontré la toxicité de l'octocrylène, affectant les fonctions vitales des cellules des coraux ainsi exposés. D'une durée d'une semaine, le test a mis en évidence un degré de toxicité à une concentration à peine supérieure à celle mesurée dans des lieux continuellement exposés, tels que les plages.

S'il demeure indispensable de se protéger du rayonnement ultraviolet, les résultats de cette étude alertent sur la nécessité de découvrir de nouveaux filtres absorbant les UV non nocifs pour les récifs coralliens.

• Source : Sorbonne Université, 14/12/18.

\* Stien D., Clergeaud F., Rodrigues M.S.A., Lebaron K., Pillot R., Romans P., Fagervold S., Lebaron P., Metabolomics reveal that octocrylene accumulates in *Pocillopora damicornis* tissues as fatty acid conjugates and triggers coral cells mitochondrial dysfunction, *Anal. Chem.*, 2019, 91, p. 990.

## Inauguration de l'Institut Photovoltaïque d'Ile-de-France

Inauguré en décembre dernier, l'Institut Photovoltaïque d'Ile-de-France (IPVF) a pour ambition de réunir les meilleurs acteurs de la recherche nationale dans le domaine du photovoltaïque afin de constituer un institut de recherche de dimension internationale et développer des modules photovoltaïques à haut rendement et bas coût. EDF, Total, Air Liquide, Riber, Horiba, le CNRS et l'École polytechnique en sont les partenaires fondateurs. Labellisé « Institut pour la transition énergétique », il est soutenu par l'État *via* le Secrétariat général pour l'investissement (SGPI) et l'Agence nationale de la recherche (ANR).

Situé sur la commune de Palaiseau, au cœur du campus Paris-Saclay, l'Institut est doté d'une surface de 8 000 m<sup>2</sup> dont 3 500 m<sup>2</sup> de laboratoires et d'une centaine d'équipements de recherche de pointe. Près de 70 % de cette plateforme technologique sont dédiés à la réalisation d'un programme de recherche collaboratif avec les partenaires de l'IPVF ; elle accueille d'ores et déjà près de 150 chercheurs académiques et industriels et propose une gamme complète et flexible de services scientifiques et techniques adaptés aux besoins des entrepreneurs, startups, PME, grands groupes et instituts de recherche. Le programme de recherche de l'IPVF vise à développer des technologies photovoltaïques de rupture pour permettre à cette filière de contribuer plus encore et aux côtés des autres sources d'énergie décarbonées à la transition énergétique.

• Source : CNRS, 18/12/18.



## La guerre des métaux rares La face cachée de la transition énergétique et numérique

G. Pitron

Préface : H. Védrine

296 p., 20 €

Les Liens qui Libèrent, 2018

Résultat de six années d'enquête menée dans une douzaine de pays par Guillaume Pitron, journaliste spécialisé dans la géopolitique des matières premières, *La guerre des métaux rares* est un livre grand public qui vise à nous éclairer sur la face cachée de la transition énergétique et numérique, nouvelle grande aventure de l'humanité. On nous répète en effet tous les jours que l'avenir de notre planète et de l'humanité repose sur les énergies vertes qui nous permettront de nous affranchir des énergies fossiles, mais ce qu'on nous dit beaucoup moins, c'est le prix qu'il nous en coûte réellement. Les technologies vertes ne le sont peut-être pas tant que ça : leur impact écologique s'avère même très noir. En effet, elles nécessitent le recours à des minerais rares – parmi lesquels les terres rares aux exceptionnelles propriétés électromagnétiques, optiques, catalytiques et chimiques – dont l'exploitation est tout sauf propre, générant de véritables désastres écologiques, notamment en Chine ou en République démocratique du Congo.

D'autre part, le marché de ces métaux rares est devenu très stratégique. La Chine, moins regardante sur la qualité de son air et de ses sols, en a progressivement pris le contrôle à partir des années 1980 (elle produit par exemple actuellement 95 % des terres rares – dont on consomme de l'ordre de seulement 17 g/an/ha, mais sans lesquelles notre monde tournerait au ralenti), et ce grâce aux Occidentaux qui le lui ont

offert sur un plateau... d'argent, comme nous l'explique l'auteur, s'appuyant sur de nombreux témoignages et références<sup>(1)</sup>. Ce marché n'est ni stable ni prévisible et laisse présager des conflits géopolitiques majeurs. Depuis dix ans, la Chine a également fait grâce à cela de stupéfiants progrès technologiques – comme en témoigne par exemple l'alunissage de Chang'e-4 sur la face cachée de la Lune début janvier –, et la ville de Baotou en Mongolie intérieure est devenue la « Silicon Valley des terres rares ». Derrière elle, on assiste aussi à la montée en puissance d'autres pays en développement.

Ce regard porté sur les dessous des avancées technologiques nous place face à de nouveaux défis, comme de trouver des solutions plus propres, de relancer l'exploitation des ressources minières<sup>(2)</sup> de façon écologique, de trouver des moyens viables de recycler les matériaux composites... Pour cela, il est plus que nécessaire d'investir dans la recherche ! L'ouvrage se conclut par une mise en garde sur notre mode de fonctionnement, nous incitant à accepter de réduire notre consommation, à bannir l'obsolescence programmée – « La meilleure énergie est celle que nous ne consommons pas » –, à payer plus cher pour acheter « propre »... sous peine de vivre un jour dans un monde façon Mad Max. À lire et à faire lire !

**S. Bléneau-Serdel**

Ce livre a reçu le « coup de cœur des médias » du 31<sup>e</sup> Prix Roberval<sup>(3)</sup>.

(1) Parmi ces références, on notera l'article publié par Régis Poisson en décembre 2012 dans nos colonnes (*La guerre des terres rares*, *L'Act. Chim.*, 2012, 369, p. 47), qui est aussi cité pour son témoignage concernant Rhône-Poulenc dont l'usine de La Rochelle produisait une grande part des terres rares mondiales dans les années 1980 avant que cette production, coûteuse et polluante, ne soit confiée à la Chine.

(2) Dans la course aux nouveaux gisements, les États sont en train de se partager le domaine maritime et la France est bien placée car elle se classe 2<sup>e</sup> derrière les États-Unis avec 11 millions de km<sup>2</sup>. Notons qu'en plus du partage de la surface des océans, on pourrait bientôt voir apparaître des « orpailleurs spatiaux », les États-Unis ayant voté un texte en 2015 sur le droit d'appropriation des richesses se trouvant dans l'espace...

(3) Voir encadré p. 53.



## Les antibiotiques, c'est la panique !

Les solutions pour lutter contre  
la résistance des bactéries...

E. Ruppé

160 p., 18 €

Éditions Quæ, 2018

Encore un livre, me direz-vous, sur la problématique de l'antibiorésistance ! C'est vrai mais bien que de taille modeste, ce livre facile à lire, non dénué d'humour, est une vraie mine de renseignements qui nous aide à comprendre comment on en est arrivé là. Remarquablement didactique, vous saurez tout sur cette évolution inquiétante de la résistance des bactéries aux antibiotiques qui, aujourd'hui, menace l'humanité (dixit l'OMS).

Après l'âge d'or (1940-1980) que fut celui de la découverte des antibiotiques qui ont contribué à sauver tant de vies lors de la Seconde Guerre mondiale, on en vient aux années 1980, avec l'apparition des premiers signes de résistance des bactéries. Toutefois, la découverte incessante de nouveaux antibiotiques dotés de mécanismes d'action différents conduira la communauté scientifique et médicale à ignorer le danger.

Au sein d'un second chapitre, séparant le bon grain de l'ivraie, s'il existe des bactéries pathogènes et pathogènes opportunistes, l'auteur nous rappelle que la plupart des bactéries vivent en parfaite symbiose avec l'homme, faisant de nous des holobiontes ou supra-organismes. Le microbiote intestinal est l'exemple flagrant de cette symbiose réussie.

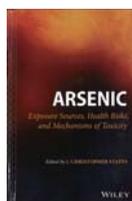
Certes, nous l'avons dit, la résistance des bactéries à certains antibiotiques n'est pas nouvelle, mais dans un troisième chapitre, l'auteur décrit par le détail l'émergence et la diffusion de ces nouvelles bactéries multirésistantes, hors du champ de l'hôpital. Pour illustrer ce

propos, deux exemples typiques sont développés : celui de la résistance des staphylocoques dorés à la méthicilline connue sous le nom de SARM, et celui de la résistance aux carbapénèmes chez les bactéries à Gram négatif, due à la céfotaximase Munich. Cette  $\beta$ -lactamase CTX-M est tombée «amoureuse» de notre colibacille *E. coli*, l'une des bactéries amies qui peuplent notre intestin, la prévalence de ces *E. coli* CTX-M étant particulièrement élevée dans les régions de moindre hygiène. Susceptible de voyager, on peut retrouver cette *E. coli* BLSE porteuse de cette  $\beta$ -lactamase à spectre étendu chez des sujets n'ayant pas fréquenté l'hôpital et ses risques d'infections nosocomiales, ou ayant pris des antibiotiques.

Quant à la parade qui consiste à mettre au point des antibiotiques non naturels comme l'acide nalidixique, et de là les fluoroquinolones, elle s'avérera un échec : il y a bien là encore apparition de résistances. Les bactéries ne manquent en effet pas d'imagination pour résister, soit en partageant de l'ADN sous forme de plasmides, considérée comme l'option à moindre coût, soit par l'existence de gènes de résistance acquise lors de l'évolution (exemple de la colistine), soit par l'acquisition d'enzymes de dégradation comme les  $\beta$ -lactamases ou modifiantes. Ceci doit nous inciter à raison garder, et à ne pas crier victoire trop tôt comme c'est souvent le cas après la découverte de tout nouvel antibiotique. Toutefois, l'auteur se garde bien d'être anxigène, même s'il n'apporte pas de solutions miracles pour lutter contre la résistance des bactéries. C'est ainsi qu'en fin de livre sont évoquées quelques alternatives à l'antibiothérapie comme la phagothérapie, les éligobiotiques, les anticorps monoclonaux et les peptides antimicrobiens, autant de pistes qui restent encore à valider.

Ce n'est donc qu'en utilisant les antibiotiques à bon escient, tant chez l'homme que chez l'animal, et en améliorant la couverture vaccinale de façon à limiter la survenue de maladies infectieuses, que l'on limitera cette antibiorésistance. Néanmoins, il y a urgence à trouver de nouvelles molécules ou pistes thérapeutiques et pour cela, il faudra prendre en ce domaine des mesures incitatives en faveur de la recherche, tant universitaire qu'industrielle. Ne pas baisser les bras : telle est la ligne de conduite à tenir sachant que la lutte contre l'antibiorésistance est l'affaire de chacun de nous.

**Claude Monneret**



**Arsenic**  
**Exposure sources, health risks,**  
**and mechanisms of toxicity**

J.C. States (ed.)  
560 p., 175,50 €  
Wiley, 2016

L'arsenic (As) est un élément omniprésent dans notre environnement connu depuis la nuit des temps. Sous le nom d'arsenic, il se retrouve sous forme de plusieurs espèces chimiques, dont la valence va de moins trois ( $As^{-3}$ ) à plus cinq ( $As^{+5}$ ), en passant par le cation trivalent ( $As^{+3}$ ), de loin le plus étudié. Cette spéciation est particulièrement importante pour certains éléments minéraux (As, Cr...) dont au moins une espèce chimique est indispensable à la vie (oligoélément), alors que d'autres composés sont des toxiques redoutables pour les organismes vivants.

Ainsi dans le cas de l'arsenic, certains organismes aquatiques (crustacés, mollusques, poissons, algues) sont riches en composés biologiques arséniés, de nature organométalloïdique, qui sont peu toxiques (arsénobétaïne, arsénolipides, arsénoglucides...), alors que d'autres composés, en particulier des molécules minérales sous forme trivalente ( $As^{-3}$ ,  $As^{+3}$ ) sont extrêmement toxiques. Fait paradoxal, alors qu'en Chine ou aux Indes, l'arsenic est utilisé en médecine traditionnelle depuis des millénaires, ce n'est qu'assez récemment que l'anhydride arsénieux ( $As_2O_3$ ) est rentré dans des thérapies anticancéreuses spécifiques (dont certaines sous formes nanométriques).

Et pourtant dans l'opinion publique, l'arsenic est considéré comme un modèle de poison, son usage criminel ayant apporté la célébrité à certains (Rodrigo Borgia devenu le pape Alexandre VI...). Dans ce contexte plein de contradictions, cet ouvrage est le bienvenu. Chaque chapitre est rédigé par des spécialistes internationaux qui s'appuient sur les données scientifiques les plus récentes agrémentées d'une abondante littérature.

Il est étonnant de remarquer qu'au niveau du public, il y a une grande méconnaissance du réel impact de l'arsenic sur l'environnement... sujet qui par ailleurs

est peu développé dans cet ouvrage. Si la présence de l'arsenic dans l'écorce terrestre est assez faible (en moyenne 2 mg/kg), on peut trouver par contre de fortes concentrations sur les lieux d'extraction de métaux (Zn, Pb, Ag, Cu, Au...), entraînant une contamination importante des nappes phréatiques environnantes. Ceci s'observe actuellement dans plusieurs pays miniers (Chine, Mongolie, Chili...), mais aussi en France autour d'anciens sites miniers (Salsigne, Cévennes...). Pour l'arsenic, un autre rapport environnemental est lié à la déforestation (Bangladesh, Amazonie...). Il s'agit d'une très grave menace pour notre planète. Ainsi, près de 140 millions de personnes dans 70 pays seraient victimes d'une telle pollution, dont 70 millions pour le seul Bangladesh, victime de la déforestation des pentes de l'Himalaya.

Mais revenons à cet excellent ouvrage, scindé en quatre parties. La première partie, très documentée, est consacrée à l'exposition et au métabolisme des composés de l'arsenic. Dans ce dernier domaine, des recherches récentes en Chine et au Japon ont permis de détecter parmi les métabolites urinaires secondaires des composés arséno-soufrés qui seraient impliqués dans les cancers vésicaux fréquents avec l'arsenic. Dans la seconde partie sont développées les pathologies et l'épidémiologie liées à toutes ces maladies.

Contrairement à d'autres éléments chimiques, l'arsenic a de multiples cibles : la peau (dans laquelle il se lie à la kératine puis est lentement excrété), les muqueuses, le système cardiovasculaire (très souvent impacté), respiratoire (surtout en milieu professionnel), nerveux, sans oublier le foie, les reins et la vessie. À forte dose, ces atteintes peuvent entraîner de graves brûlures cutanées, des inflammations gastro-intestinales, mais aussi des atteintes hépatiques, rénales, et en final un arrêt cardiaque. À plus long terme, ces atteintes multiples peuvent aboutir à divers cancers (poumon, foie, vessie, prostate...), ce qui a conduit le Centre international de recherche sur le cancer (CIRC) à ranger l'arsenic et ses composés, dont l'arséniure de gallium ( $AsGa$ ) très utilisé en microélectronique, parmi les cancérogènes avérés chez l'homme (groupe 1).

Pour un chimiste, la troisième partie consacrée aux mécanismes moléculaires est particulièrement attrayante, tant ils sont complexes et plein d'imprévus ! En fait, fondamentalement, les mécanismes impliqués dans les

processus toxiques ont été décrits il y a plus de 70 ans (Challenger, 1945) et confirmés depuis (entre autres) par l'équipe d'Aposhian (E.-U.) et celle de Lauwerys (Belgique). Pour résumer, les composés minéraux les plus oxydés, les espèces cationiques pentavalentes ( $\text{As}^{\text{V}}$ ) comme les arsénates ( $\text{AsO}_4^{-3}$ ), sont en général moins toxiques, tandis que les entités cationiques trivalentes ( $\text{As}^{\text{III}}$ ), parmi lesquelles on retrouve les arsénites ( $\text{AsO}_3^{-3}$ ) et l'anhydride arsénieux ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ), le poison tant apprécié, sont des toxiques puissants. Dans le cas des composés pentavalents de l'arsenic ( $\text{As}^{\text{V}}$ ), il est admis que suite à la similitude proche entre l'atome d'arsenic et celui du phosphore, l'anion arséniate ( $\text{AsO}_4^{-3}$ ) pourrait se substituer à l'anion phosphate ( $\text{PO}_4^{-3}$ ) dans certains processus biologiques, par exemple dans la chaîne respiratoire mitochondriale par laquelle il y a la production de l'ATP. La substitution d'un phosphate par un arséniate limite donc la production d'ATP, entraînant une perturbation de la respiration cellulaire, d'où une souffrance cellulaire. Par contre, les composés trivalents de l'arsenic (arsine, arsénites, anhydride arsénieux...), les plus toxiques, vont être impliqués dans des processus irréversibles, rapidement létaux.

C'est la très grande affinité des composés trivalents de l'arsenic ( $\text{As}^{-3}$ ,  $\text{As}^{+3}$ ) pour les fonctions soufrées réductrices, comme les thiols (R-S-H), qui en formant des complexes insolubles, à liaisons covalentes solides, va entraîner le blocage irréversible de nombreuses molécules biologiques vitales à fonction thiol (cystéine, glutathion, protéine soufrées...).

Ce type de complexation, que l'on retrouve aussi avec le cation mercurique ( $\text{Hg}^{+2}$ ) et qui entraîne au niveau cellulaire des perturbations irréversibles, permet de comprendre qu'il s'agit d'éléments minéraux redoutables, tant pour la santé que pour l'environnement.

La dernière partie de l'ouvrage répertorie les modèles permettant de faire l'évaluation des risques liés à l'arsenic, ce qui doit particulièrement interpeler les médecins du travail confrontés à la surveillance des travailleurs dans l'industrie (microélectronique...).

En conclusion, cette remarquable bible sur l'arsenic ne peut que nous convaincre que même actuellement, on devrait se méfier de cet élément au passé si empoisonné. Ainsi en France, au niveau de notre alimentation, on ne devrait pas négliger l'apport caché de l'arsenic (entre autres le riz d'origine

chinoise, en provenance de zones minières, les algues japonaises et quelques eaux minérales...). Par ailleurs, en ce qui concerne l'environnement, l'éventuelle réouverture de mines, dont les terrils abandonnés pouvant être riches en métaux stratégiques (Ge, In, Co, terres rares...), devra prendre en compte la dépollution..., ce qui ne sera pas un mince problème à gérer !

**André Picot et Nicole Proust**



### Materials

#### Introduction and applications

W. Brostow, H.E. Hagg Lobland

458 p., 120 €

Wiley, 2017

L'ouvrage est ambitieux : en 21 chapitres couvrant les bases de la science des matériaux (définition, thermodynamique et diagrammes de phase, structure), les différentes familles (métaux, céramiques, composés carbonés naturels, polymères, composites, biomatériaux, cristaux liquides et composés spéciaux) et les principales caractéristiques (rhéologiques, mécaniques, thermiques, optiques, électroniques, magnétiques, de réactivité et tribologiques), ainsi que les techniques de contrôle et les problématiques de recyclage et de durabilité, les auteurs (Université de North Texas) dressent un panorama très complet de la culture générale que doit avoir un ingénieur en science des matériaux.

Les illustrations sont nombreuses, certaines en couleur, toutes de belle qualité, tant esthétique que pédagogique : œuvres d'Escher pour illustrer certaines structures, belles micrographies et

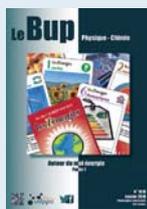
leur traitement d'image, photos de dispositifs (turbine, hublot d'avion électrochromique, valve d'aorte, train à lévitation magnétique...), diagrammes et coupes de dispositifs, etc.

Les auteurs utilisent des exemples récents et donnent une bibliographie succincte pour chaque chapitre après la formalisation de quelques questions de cours. Deux index, un des noms cités, l'autre des mots-clés, concluent l'ouvrage.

La principale critique, du point de vue du chimiste du solide, concerne l'absence de discussion sur la classification utilisée, qui en fait n'est pas établie sur la base des liaisons chimiques mais en rapport avec les filières professionnelles. Si le chapitre sur les céramiques est cohérent, incluant bien toutes les formes – céramiques cristallines, amorphes (c'est-à-dire les verres), vitrocéramiques, carbones, ciments, bétons et plâtres –, si celui sur les composites n'oublie pas le bois, le chapitre sur les métaux ignore les céramiques métalliques. Cela se comprend : les différentes liaisons chimiques (covalente, ionique et métallique) sont traitées en quinze lignes, deux pages discutent des interactions dipolaires, de van der Waals ou de la liaison hydrogène. Pourtant, depuis la découverte des supraconducteurs YBaCuO (traitée en cinq lignes), l'existence dans un même cristal de liaisons covalentes, ioniques et métalliques qui confèrent des propriétés exceptionnelles, devraient inciter à ne pas négliger dans les ouvrages de science des matériaux une présentation claire des différents types d'interactions chimiques et de leurs implications sur les propriétés chimiques et physiques. En conséquence, le chapitre sur les semi-conducteurs est plus que succinct ; rien sur le silicium, l'AsGa, le SiC, le diamant, les III-V, les sources laser... De même, le chapitre sur les polymères ne présente pas

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

La rédaction de *L'Actualité Chimique* a sélectionné pour vous les articles suivants :



#### N° 1010 (janvier 2019)

- Nouveaux lycées, nouveaux défis, par V. Parbelle.
- Une introduction au nouveau Système international d'unités, par C. Daussy et F. Wiotte.
- Le principe de conservation de l'énergie : pilier de l'enseignement de l'énergie dans le secondaire ?, par F. Ducasse et O. Pujol.
- Autour du mot énergie (partie 1), par D. Ducourant.

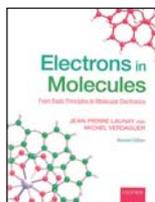
• Sommaires complets, résumés des articles et modalités d'achat sur [www.udppc.asso.fr](http://www.udppc.asso.fr)

les concepts de C.A. Angell sur les classifications forte/fragile des polymères et liquides visqueux. L'ouvrage n'a même pas été contaminé par le nano (absent de l'index, pas de discussion sur les effets de taille sur de nombreuses propriétés), ni par le réchauffement climatique.

Néanmoins, la problématique d'un développement durable, les questions relatives à la purification de l'eau, à l'énergie nucléaire, à l'utilisation du Soleil – systèmes passifs, thermiques ou photovoltaïques –, la thermoélectricité et le recyclage sont discutés, problématiques rarement abordées dans les ouvrages similaires. On trouve un chapitre sur le gaz naturel, le pétrole, le charbon et les bitumes, mais nulle part de CO<sub>2</sub> et de réchauffement climatique. L'Atlantique sépare bien la France du Texas.

En conclusion, un ouvrage attrayant, qui sera utile à ses lecteurs.

**Philippe Colombar**



**Electrons in molecules  
(revised ed.)**

**From basic principles  
to molecular electronics**

J.-P. Launay, M. Verdaguer

608 p., 32,50 £

Oxford University Press, 2018

Le thème central de cet ouvrage est la compréhension des phénomènes électroniques qui sous-tendent les propriétés des matériaux et dispositifs moléculaires. Son originalité réside dans l'approche unifiée choisie par les auteurs pour décrire des systèmes complexes et des fonctions aussi différentes que le magnétisme, la conductivité, le transfert d'électrons ou d'énergie, l'émission de lumière, l'électronique, la spintronique ou les machines moléculaires, en s'appuyant sur les concepts de base de la mécanique quantique et les propriétés de symétrie.

Pour chaque thématique abordée, l'état des connaissances est présenté de manière interdisciplinaire à l'interface



**Les lauréats du Prix Roberval 2018**  
**Des œuvres pour comprendre la technologie  
en langue française**

Ce concours international francophone récompense chaque année des œuvres littéraires, audiovisuelles ou multimédias consacrées à l'explication de la technologie.

- Catégorie «Enseignement supérieur» : *Les 7 fonctions de l'emballage*, de P. Dole (Lavoisier, Tec & Doc).

- Catégorie « Grand Public » : *Du merveilleux caché dans le quotidien – La physique de l'élégance*, de E. Guyon, J. Bico, E. Reyssat et B. Roman (Flammarion).

- Catégorie «Télévision» : *Le nouveau sarcophage de Tchernobyl*, de M. Gorst (Nova, Windfall Films, avec la participation de France Télévisions, BBC, WGBH Boston, PBS, NHK, N24).

- Catégorie «Jeunesse» : *Copain des geeks*, de N. Lafargue et J.-N. Lafargue (Éditions Milan).

- Catégorie «Journalisme scientifique» : *L'hépatite C bientôt vaincue ?*, de P. Marcellin et P. Kaldy (Pour la Science).

À retenir parmi les « coups de cœur » décernés à cette occasion :

- «Coup de cœur des médias» : *La guerre des métaux rares. La face cachée de la transition énergétique et numérique*, de G. Pitron (Éditions LLL) (voir recension p. 50).

- «Coup de cœur des étudiants de l'Université de technologie de Compiègne» : *Tout ce qu'on peut faire avec la soie d'araignée*, de L. Morin (Ça m'intéresse/Prisma Media).

- «Mention spéciale du jury» : *Le biodigesteur ou la science au service de l'Homme*, émission de radio burkinabé avec O. Bakouan (Somda Gervais MDA).

L'appel à candidatures pour le concours 2019 est ouvert.

• Pour en savoir plus et retrouver tous les lauréats 2018 : <http://prixroberval.utc.fr>

chimie/physique/matériaux avec quelques incursions en biologie tout en décrivant aussi bien les avancées expérimentales que théoriques sans verser dans le travers du jargon scientifique indigeste. Des exemples de systèmes et dispositifs moléculaires largement étudiés ces dernières décennies viennent illustrer le propos. Une bibliographie riche en références aux ouvrages de base et articles de revue, accompagnée de nombreux clin d'œil historiques, vient compléter les développements présentés au cours des différents chapitres.

La culture scientifique des deux auteurs fait que les chapitres consacrés respectivement au magnétisme, basé sur l'électron localisé, et à l'électronique moléculaire, qui manipule les électrons, sont largement développés en comparaison des chapitres dédiés aux électrons en mouvement sondés par les spectroscopies femto- et attosecondes très peu discutées ici.

Les concepts et modèles quantiques décrivant les interactions entre particules, ici plus particulièrement les électrons, sont abordés dans le premier chapitre selon une démarche progressive afin d'introduire la complexité (de l'atome à l'état solide ou aux machines moléculaires en passant par la molécule isolée) tout en pointant les approximations et limites de ceux-ci et la nécessité de la validation expérimentale. La compréhension du comportement des électrons dans différents environnements moléculaires, sous l'influence ou non de perturbations externes, est la condition *sine qua non* pour la conception d'objets à propriétés et fonctions contrôlées.

Cet ouvrage qui couvre de nombreux domaines aux interfaces devrait, dans sa version révisée, contribuer à la créativité en piquant la curiosité du chimiste aussi bien que celle du physicien pour de nouveaux dispositifs moléculaires.

**Chantal Daniel**

# Agenda

13-15 mars 2019

## Or-Nano 2019

Rennes

<http://or-nano.insp.upmc.fr/rennes-2019.html>

16-20 mars 2019

## MCB2

2<sup>nd</sup> Mediterranean congress  
on biotechnology

Hammamet (Tunisie)

[www.mcb2019.com](http://www.mcb2019.com)

18-22 mars 2019

## 8<sup>th</sup> ICSPS

International conference  
on swimming pool & spa

Marseille

<https://8thswimspoolspa.sciencesconf.org>

24-28 mars 2019

## GHI 2019

1<sup>st</sup> Global Harmonization Initiative  
world congress on food safety and  
security

Leiden (Pays-Bas)

<https://ghiworlworldcongress.org>

25-28 mars 2019

## Congrès annuel du Groupe français d'étude des composés d'insertion (GFECI)

Obernai

<https://gfeci2019.sciencesconf.org>

25-28 mars 2019

## SEP 2019

13<sup>e</sup> congrès francophone  
sur les sciences séparatives  
et les couplages

Paris

Voir p. 56.

[www.sep2019.com](http://www.sep2019.com)

26 mars 2019

## Journée de printemps de la division Chimie organique

Paris

Voir p. 56.

[damien.bonne@univ-amu.fr](mailto:damien.bonne@univ-amu.fr)

27 mars 2019

## Journée d'étude de la division Enseignement-Formation

Paris

« Des micro-contrôleurs dans l'enseigne-  
ment de la chimie pour expérimen-  
ter, motiver et apprendre »

[franck.launay@sorbonne-universite.fr](mailto:franck.launay@sorbonne-universite.fr)

27 mars 2019

## Journée du Groupe d'histoire de la chimie

Paris

Voir p. 56.

[danielle.fauque@u-psud.fr](mailto:danielle.fauque@u-psud.fr)

1-3 avril 2019

## JS-SCF-BPL 2019

Journées scientifiques  
Bretagne et Pays de la Loire

Trégastel

<https://scf-bpl-2019.sciencesconf.org>

4 avril 2019

## La chimie durable

Un effet de mode ou une véritable  
révolution ?

Villeurbanne

[www.weezevent.com/la-chimie-durable-un-effet-de-mode-ou-une-veritable-revolution](http://www.weezevent.com/la-chimie-durable-un-effet-de-mode-ou-une-veritable-revolution)

25-26 avril 2019

## JPFSA 2019

3<sup>e</sup> Journées pratiques francophones  
des sciences analytiques

Marrakech (Maroc)

[www.jpfsa.org](http://www.jpfsa.org)

26 avril 2019

## 26<sup>e</sup> Journée de la chimie

Nice

<http://journées-chimie-paca.fr>

12-17 mai 2019

## SECO 56

Semaine d'études en chimie organique

La Clusaz

[www.congres-seco.fr](http://www.congres-seco.fr)

13-15 mai 2019

## GFSV Lyon

25<sup>e</sup> Journées du Groupe français  
de spectroscopie vibrationnelle

Écully

[www.gfsv.net/gfsv-2019-lyon](http://www.gfsv.net/gfsv-2019-lyon)

13-17 mai 2019

## ISGC 2019

International symposium  
on green chemistry

La Rochelle

[www.isgc-symposium.com](http://www.isgc-symposium.com)

15-16 mai 2019

## ECC 2019

2<sup>nd</sup> European chemistry conference  
Amsterdam (Pays-Bas)

<http://europeanchemistry.madridge.com>

19-24 mai 2019

## GECOM-CONCOORD

Groupe d'étude de chimie  
organométallique et concertation  
en chimie de coordination

Erquy

<https://gecomconcoord19.sciencesconf.org>

20-23 mai 2019

## 13<sup>th</sup> ECHEMS meeting

Electrochemistry for symmetry breaking  
in molecules, materials & processes

Saint-Pierre d'Oléron

<https://echems2019.sciencesconf.org>

20-23 mai 2019

## 3<sup>rd</sup> International conference CBRNE

Research & innovation

Nantes

[www.cbrneconference.fr](http://www.cbrneconference.fr)

23-25 mai 2019

## Chimie et terroir

Carhaix

[www.chimieetsociete.org/actualites/regionales/626-bretagne-chimie-terroir-a-carhaix-du-23-au-25-mai-2019.html](http://www.chimieetsociete.org/actualites/regionales/626-bretagne-chimie-terroir-a-carhaix-du-23-au-25-mai-2019.html)

2-6 juin 2019

## ISMSC 2019

14<sup>th</sup> International symposium  
on macrocyclic and  
supramolecular chemistry

Lecce (Italie)

<https://ismsc2019.eu>

3-7 juin 2019

## FCCat 2019

French conference on catalysis

Fréjus

Voir p. 56.

<https://fccat2019.sciencesconf.org>

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

## En direct du Bureau

### Chargés de mission

Pour mener à bien ses missions et objectifs, le Bureau s'est entouré de chargés de mission : François Garin (secrétaire général adjoint), Nicole Jaffrezic et Angélique Simon-Masseron seront en charge des entités opérationnelles (divisions scientifiques, sections régionales, groupes thématiques, réseaux de jeunes). Christian Amatore continuera à s'occuper des journaux européens, Claude Pouchan des prix de la SCF, Olivier Homolle d'EDP Sciences, et Philippe Garrigues d'EuChemS.

### Chimistes sans frontières

#### Les chimistes au service des actions de solidarité



L'association de solidarité internationale «Chimistes sans frontières» (ChSF), fondée en février 2018 (association régie par la loi du 1<sup>er</sup> juillet 1901), a pour objet la promotion de l'implication des chimistes dans les actions humanitaires. Cette association se propose de conduire ou de participer à des interventions de solidarité internationales où le recours à des compétences de chimie est nécessaire. ChSF s'appuie sur un large réseau de scientifiques, experts et techniciens, du public et du privé (industrie), au service des grandes associations de solidarité internationales, des scientifiques et techniciens proches des populations défavorisées. Quelques exemples de missions : formation au bon usage et dosage des produits chimiques, aide à l'enseignement et à la formation des chimistes, analyse des problématiques locales, dépollution des eaux, nutrition, hygiène, lutte contre les vecteurs de maladies, études des solutions et moyens à mettre en œuvre pour la valorisation des ressources locales, moyens et programmes de R & D visant à l'émergence de solutions locales, etc.

La chimie étant un domaine sensible et les actions visant des populations défavorisées, ChSF veille à l'application stricte d'une charte pour, entre autres, le respect de la personne, la mise en œuvre d'une chimie sûre, responsable et durable, l'interdiction de toute implication dans des domaines illicites ou militaires.

ChSF a le soutien du Comité Pays en Développement (COPEP) de la Fondation de la Maison de la Chimie, des grandes écoles de chimie regroupées au sein de la Fédération Gay-Lussac, du cabinet Inovafi, et de la SCF qui a rejoint l'association début 2019.

• [www.chimistessansfrontieres.fr](http://www.chimistessansfrontieres.fr)

## Prix des divisions 2019

### Catalyse

#### Appel à candidatures

La division lance cette année un appel à candidatures pour l'attribution de deux prix :

- le prix «Jeune chercheur» (le récipiendaire sera invité à rédiger un article sur son domaine d'activité qui paraîtra dans *L'Actualité Chimique*) ;
- et pour la première fois un «prix de thèse» destiné à récompenser un doctorant pour l'excellence de ses travaux scientifiques dans le domaine de la catalyse sous tous ses aspects.

Les prix seront remis durant le congrès FCCAT (voir p. 56) où les lauréats pourront présenter leurs travaux lors d'une communication orale.

Le lauréat du prix de thèse sera également présenté par la division au prix EFCATS 2019 du « Best PhD Thesis Award ».

**Date limite pour candidater : 15 mars 2019.**

• Pour en savoir plus et adresser les candidatures : [helene.olivier-bourbigou@ifpenergiesnouvelles.fr](mailto:helene.olivier-bourbigou@ifpenergiesnouvelles.fr)

### Marc Taillefer, nouveau président de la SCF



Élu en décembre dernier, Marc Taillefer a pris ses fonctions pour une durée de trois ans. Avec l'aval du Conseil d'administration, l'une de ses premières actions a été d'afficher trois postes de vice-président (Alexandre Hervé, Jean-François Rousseau, Yves Génisson) avec des missions respectives tournées vers les jeunes chimistes, l'industrie et les entités (divisions scientifiques, groupes thématiques et sections régionales) (voir janvier 2019, p. 56). Très impliqué pour la SCF, il fut auparavant président de la section régionale Languedoc-Roussillon (aujourd'hui Occitanie Méditerranée) et président de la division Chimie organique.

Après sa thèse soutenue en 1989 à l'Université Paul Sabatier de Toulouse, sous la direction de Jean-Jacques Brunet et Igor Tkatchenko, et un postdoctorat en Allemagne à la Technische Universität München avec Wolfgang A. Herrmann (1990-1992), il a intégré le CNRS (CR2) en 1992 à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier (ENSCM). Directeur de recherche depuis 2004, Marc Taillefer est actuellement à la tête de l'équipe « Architectures Moléculaires et Matériaux Nanostructurés » (AM<sub>2</sub>N) à l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier (ICGM/ENSCM).

Ses travaux se situent dans le domaine de la chimie organique et de la catalyse homogène\* (formation de liaisons C-N, C-O, C-C... par catalyse au cuivre ou au fer), ainsi que dans celui de la chimie du phosphore (synthèse et application d'ylures du phosphore). Ses recherches, à fort impact académique, ont conduit à de nombreuses applications industrielles – la fabrication des principes actifs du Synthol, permettant ainsi sa remise sur le marché après plusieurs années de retrait, en est le dernier exemple.

Il a reçu de nombreux prix et marques de distinction, parmi lesquels l'European Sustainable Chemistry Award 2012 de l'EuChemS et le Grand Prix Emile Jungfleisch de l'Académie des sciences en 2017.

\*Voir son article coécrit avec O. Baudoin, Deux évolutions récentes dans les réactions de couplage catalytiques, *L'Act. Chim.*, 2015, 393-394, p. 65.

## Chimie organique

### Appel à candidatures

La division attribuera en 2019 :

- deux prix de thèse Dina Surdin et Henri Kagan (candidature par nomination) ;
- le prix Emergence Marc Julia (candidature directe) ;
- deux prix jeune chercheur et enseignant-chercheur Jean-Pierre Sauvage et Jean Normant (candidature directe) ;
- un prix chercheur enseignant-chercheur avancé Jean-Marie Lehn (candidature directe) ;
- le prix de la division (candidature par nomination).

### Date limite de candidature : mardi 5 mars 2019 à midi.

L'examen des dossiers se fera dans le courant du mois de mars. Les lauréats seront invités à présenter leurs travaux lors des manifestations organisées par la division.

• Pour en savoir plus sur les modalités et l'envoi des candidatures :

[www.societechimiquedefrance.fr/IMG/pdf/appe\\_l\\_prixdcoscf-2019.pdf](http://www.societechimiquedefrance.fr/IMG/pdf/appe_l_prixdcoscf-2019.pdf)

## Manifestations

### 25-28 mars 2019

#### SEP 2019

#### 13<sup>e</sup> Congrès francophone

#### sur les sciences séparatives et les couplages

Paris

Les grands thèmes du congrès portent sur l'analyse toxicologique, la chimiométrie, les analyses de données, omics et analyse clinique, les aspects fondamentaux des sciences séparatives, les approches multidimensionnelles en chromatographie, l'analyse environnementale, les innovations technologiques dans les techniques séparatives, l'électrophorèse capillaire couplée à la spectrométrie de masse, les couplages à la spectrométrie de masse, l'analyse de biomolécules, de produits naturels, l'analyse pharmaceutique et la sécurité alimentaire.

Au programme : plus de 60 communications orales, 120 posters, et pour la première fois quatre « short courses » donnés par des scientifiques de premier plan du monde académique ou industriel, trois tutoriels didactiques sur des sujets plus approfondis que dans une conférence classique et trois « lunch seminars » présentés par des industriels de renom.

• [www.sep2019.com](http://www.sep2019.com)

### 26 mars 2019

#### Journée de printemps

#### de la division Chimie organique

Paris

Au programme :

- quatre conférenciers invités : Antoine Baceiredo, prix Le Bel 2018 de la SCF (LHFA, Univ. Toulouse), Steve Goldup (Univ. de Southampton, R.-U.), Syuzanna Harutyunyan (Univ. de Groningen, Pays-Bas), Bill Morandi (ETH Zürich, Suisse) ;
- quatre lauréats 2018 de la division : Pierre Quinodoz (ILV,

Versailles), Michael Smetana (IBMM, Montpellier), Guillaume Vincent (ICMMO, Orsay), Joanna Wencel-Delord (LIMA, Strasbourg) ;

- trois communications orales jeunes chercheurs : Ludovic Favereau (ISC Rennes), Julie Oble (IPCM, Sorbonne Université), Grégory Pieters (CEA, Univ. Paris-Saclay).

• [damien.bonne@univ-amu.fr](mailto:damien.bonne@univ-amu.fr)

### 27 mars 2019

#### Journée du Groupe d'histoire de la chimie

Paris

Au programme :

- Henry de Rochas, médecin spagyrique et les eaux minérales au XVII<sup>e</sup> siècle, par Christine Legueut.

- Les laboratoires H. Faure, laboratoires ardéchois spécialisés en ophtalmologie, de l'officine à l'industrie, par Yves Menillet.

- Réaliser sa carrière en France : correspondance de Toshiko Yuase (1909-1980) avec Frédéric Joliot-Curie, par Keiko Kawashima (Nagoya, Japon).

De 14 h à 18 h, au siège de la SCF (250 rue Saint-Jacques, Paris 5<sup>e</sup>).

• [danielle.fauque@u-psud.fr](mailto:danielle.fauque@u-psud.fr)

### 3-7 juin 2019

#### FCCat 2019

#### French conference on catalysis

Fréjus



Organisé par le GECAT (Groupe d'étude en catalyse), le Groupe français des zéolithes (GFZ) et plusieurs divisions de la SCF – Catalyse (DivCat), Chimie industrielle (DCI), Chimie organique (DCO), Chimie de coordination (DCC) –, cet événement sera l'occasion de partager avec la communauté française et internationale les avancées et les développements de la catalyse, un domaine qui joue un rôle central dans la résolution des grands défis futurs en matière d'énergie, d'environnement et de chimie.

Universitaires et représentants de l'industrie seront présents avec des contributions traitant de la catalyse homogène et hétérogène, allant de la recherche en amont sur la compréhension du mécanisme catalyseur à la conception du processus catalytique.

Conférenciers au programme : Valérie Keller, Carine Michel, Éric Monflier, Stephan Andreas Schunk, Bert Sels, Jeroen A. van Bokhoven, Thomas Weber, Charlotte Williams.

Une partie du programme sera consacrée à des présentations de l'industrie et à des discussions avec de jeunes chimistes.

• <https://fccat2019.sciencesconf.org>



### Nouvelle vidéo dans les Témoignages de chimistes

**Katell Tresonne**, professeure de physique-chimie au lycée Emilie Brontë à Lognes (77), nous fait partager sa passion de l'enseignement et raconte comment elle utilise la science-fiction pour illustrer ses cours de chimie.

• À découvrir sur <https://youtu.be/M4PbDfHvpSk>

Et pour retrouver l'ensemble des vidéos : [www.societechimiquedefrance.fr/Temoignages-de-chimistes.html](http://www.societechimiquedefrance.fr/Temoignages-de-chimistes.html)

## Le graphène : une couche parfaite de carbone pas si nouvelle que cela !

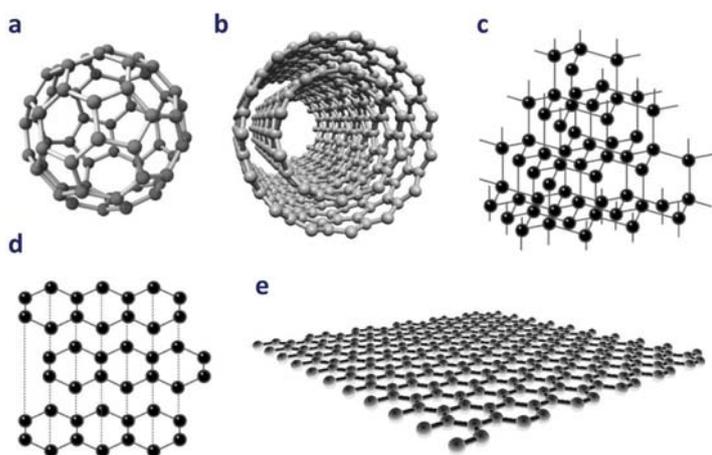


Figure 1 - Représentation simplifiée des différents allotropes du carbone : (a) fullerène  $C_{60}$ , (b) nanotube de carbone (biparois), (c) diamant, (d) graphite et (e) graphène [2].

Jusqu'aux années 1990, avant la découverte des fullerènes, seules trois formes de carbone étaient présentées dans les livres d'enseignement : deux formes cristallines, le diamant où les atomes de carbone s'organisent selon un arrangement tétraédrique de liaisons C-C (dites hybridées «  $sp^3$  ») et le graphite où l'arrangement est plan («  $sp^2$  »), et une forme amorphe, le noir de carbone. En fait, d'autres formes comme le graphite intercalé par des acides (pouvant ainsi être exfolié à une échelle quasi atomique), des phases nanométriques (monocouches, tubes, oignons) visibles uniquement en microscopie électronique, des formes voisines hydrogénées, souvent impures, polymères comme les goudrons, les brais et aussi le polyacétylène, étaient connues, certaines depuis l'époque préhistorique, par des communautés réduites [1]. La découverte des fullerènes, des édifices formés à partir d'hexagones et de cycles à cinq carbones, formant des ballons de football ou de rugby (aussi appelés « Buckminster fullerènes » du nom de l'architecte qui popularisa les dômes géodésiques), attira l'attention des physiciens et des médias sur la variabilité du carbone.

### Structure

Le graphène *stricto sensu* consiste en une monocouche atomique de carbone [1-4]. L'appellation est étendue aux feuillets comportant quelques couches, dans la mesure où certaines des propriétés électro(n)iques caractéristiques de la monocouche ne sont pas entièrement perdues. L'unité structurale est un doublet de carbone. Les électrons  $\pi$  sont donc de part et d'autre du plan formé par le réseau hexagonal d'atomes de carbone (figure 1). Le calcul de la structure de bande (par P.R. Wallace en 1947) [3] fut l'un des premiers calculs réalisés. La bande de valence est formée par les états  $\pi$  liant et celle de conduction par les états  $\pi^*$  anti-liant. Les deux bandes se touchent en six points dans la cellule de Brillouin (équivalent de la maille cristalline dans le réseau réciproque), ces points étant appelés « points de Dirac » (figure 2). En ces points, la courbe de dispersion des électrons est linéaire, contrairement à ce qui est observé pour les autres systèmes en couche (2D). En outre, alors que pour la plupart des systèmes 2D les propriétés électroniques les plus « intéressantes » n'existent qu'aux interfaces et sont donc difficilement « modifiables », l'objet « graphène » peut être facilement manipulé et soumis à des perturbations pour « jouer » avec ses propriétés. De plus,

les méthodes de microscopies développées ces dernières décades (AFM, TEM, Raman) offrent des images aux échelles submicroniques, voire atomiques, de la matière et de ses défauts. Le grand intérêt escompté pour ce composé vient de la mesure d'une exceptionnelle mobilité électronique (appelée mobilité de Hall), de plusieurs  $10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  à 300 K, voire même de  $10^6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  pour certaines régions de certains échantillons, associée à une exceptionnelle capacité de transport de courant ( $10^9 \text{ A cm}^{-2}$ ) et une grande conductivité thermique (5 000 W/MK), soit cent à mille fois la valeur obtenue avec le silicium selon les grandeurs considérées [3, 5]. Ces exceptionnelles caractéristiques n'étant obtenues que sur de petits fragments, le challenge est donc de savoir fabriquer et manipuler cette monocouche de carbone sur de grandes surfaces, sans défauts.

### Synthèse

Les premières observations et l'appellation « graphène » donnée aux feuillets de carbone remontent aux études par microscopie électronique de couches de carbone se formant à la surface de cristaux de platine au milieu des années 1960. Leur état de monocouche est identifié dès 1969 par J.W. May [3]. Le graphène est donc, comme beaucoup d'« objets » que l'on pense nouveaux, un vieux matériau ! On peut dire que tout le monde s'est servi de graphène puisqu'un crayon à papier utilise l'exfoliation mécanique du graphite sous la contrainte. Cette exfoliation mécanique, simple et peu couteuse, expliquée dans un article de Novoselov *et coll.* en 2009, est à l'origine du développement des travaux sur ce composé (figure 3). Malheureusement, les écailles sont microniques et irrégulières. Les principales méthodes de synthèse sont l'exfoliation en phase liquide et les dépôts chimiques en phase vapeur (« chemical vapor deposition », CVD) [3, 6]. Des monocouches de carbone sont préparées par CVD à partir par exemple de méthane en présence de métaux catalytiques tels que le platine, le palladium, le nickel, le fer, le cobalt ou le cuivre. Des essais de synthèse « facile » utilisent le plasma se formant dans un « simple » four microonde en présence de silicium et de méthane [7]. Les feuillets de graphène ont aussi très tôt été observés par microscopie électronique en transmission dans le carbure de silicium, en particulier celui constituant les fibres développées pour les applications

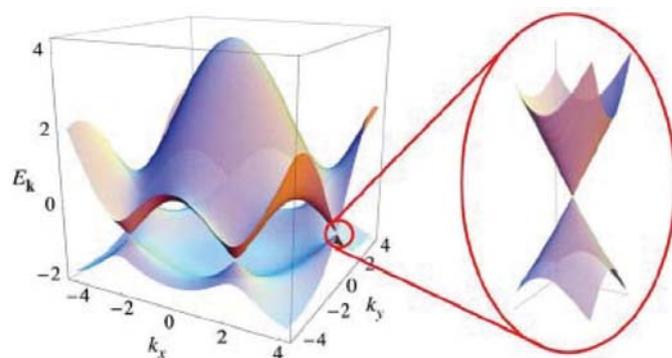


Figure 2 - Représentation de la structure de bande électronique d'une maille de graphène dans la zone de Brillouin (espace dual :  $k = 1/d$ ) ; noter le zoom sur les « cônes de Dirac » au regard du réseau en nid d'abeille de la figure 1. La structure de bande visualise les énergies qu'un électron peut prendre. Pour un composé métallique, les bandes de valence (bas) et de conduction (haut) sont en contact ; pour un isolant, elles sont séparées par un large gap ; quand il devient faible, c'est un semi-conducteur. Le graphène possède un caractère « mixte, intermédiaire » : on peut le qualifier de semi-métal ou de semi-conducteur à gap nul [5].

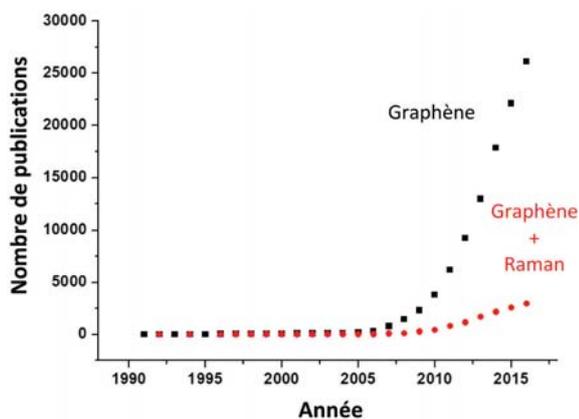


Figure 3 - Évolution quasi exponentielle du nombre de publications concernant le graphène (données Web of Science - Clarivate Analytics) depuis la popularisation d'une synthèse facile par le groupe de Novoselov et Geim (réfs dans [3-4]). La spectroscopie Raman, en particulier l'imagerie, est largement utilisée pour la caractérisation.

aérospatiales (fusées, moteurs du Rafale, navettes spatiales...). Le silicium étant l'élément fusible, la synthèse était conduite pour éviter toute trace de silicium et donc les fibres préparées avec un très léger excès de carbone, chaque génération de fibres approchant mieux de la stœchiométrie idéale.

La première difficulté est donc d'obtenir la couche de graphène cohérente sur toute la surface d'un wafer (pouvant atteindre 450 mm de diamètre aujourd'hui), ou au moins un pavage ayant une même orientation azimutale. La seconde est le transfert de la couche formée sur le substrat métallique *ad hoc* sur le wafer, sans dégradation. La présence de « joints de grain » limite les propriétés. La possibilité de faire croître le graphène sur un substrat de carbure de silicium (SiC) peut éviter cette difficile opération de transfert. Une troisième difficulté vient de l'inertie chimique et du caractère hydrophobe de la couche : il est difficile de déposer un oxyde isolant comme la silice (pour le silicium) sur une couche de graphène (les dispositifs électroniques nécessitant la superposition de différents composés semi-conducteurs, métalliques et diélectriques) et on utilise plutôt un nitrure (BN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) du fait de la possibilité d'accrochage covalent.

## Caractérisation

Outre les méthodes spécifiques à l'étude des surfaces (MEB, AFM, diffraction d'électrons lents/LEED, XPS, etc.), la méthode la plus utilisée est la microspectroscopie Raman, qui est particulièrement efficace pour tous les matériaux carbonés du fait du couplage résonnant avec la structure électronique. La comparaison des intensités des spectres du premier ordre (modes fondamentaux) et du second ordre (harmoniques et combinaisons) informe déjà sur le nombre de couches : les mono- et bicouches sont l'un des très rares cas où l'intensité du spectre du second ordre est très supérieure à celle des modes fondamentaux (figure 4). Des considérations plus sophistiquées sont utilisées [4]. Cela a conduit à un grand développement de l'imagerie Raman sous différentes longueurs d'onde d'excitation (imagerie hyperspectrale).

## Applications

Les applications sont d'abord recherchées en microélectronique, en particulier pour la réalisation de transistors susceptibles de fonctionner à très grande vitesse, soit plusieurs dizaines de GHz pour les

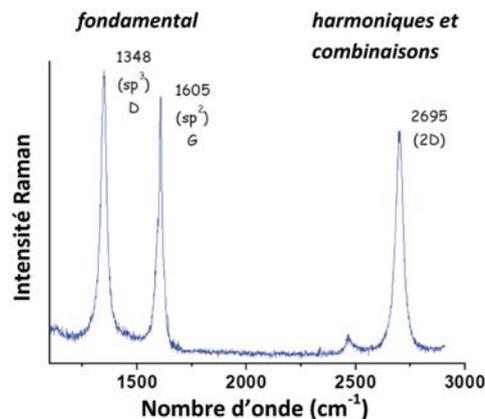


Figure 4 - Exemple de spectre Raman de couches de graphène sur silicium (avec défauts) : pour une monocouche, le mode harmonique peut être près de deux fois plus intense que le mode fondamental D, tandis que pour un graphite hautement cristallin (HOPG : « high ordered pyrolytic graphite »), l'intensité du mode harmonique est ~ 1/10 de celle du mode fondamental.

radiocommunications [2-3]. Le graphène est aussi intéressant pour la photonique du fait de son absorption dans une très grande gamme d'énergie. En présence d'un gradient de champ, la photoexcitation du graphène produit un photocourant, ce qui laisse envisager la réalisation de photodétecteurs, en particulier capables de fonctionner à très haute fréquence (dizaines de GHz) [3, 7]. Le graphène est également utilisé pour encapsuler des échantillons biologiques afin de limiter leur dégradation lors de leur étude sous rayonnement synchrotron. Il semble que sa variante, l'oxyde de graphène, puisse être utilisée comme membrane électrochimique dans des piles à combustible [8-9].

Il est donc possible que dans quelques années des dispositifs électroniques, des écrans plats, des cellules photovoltaïques, de la circuiterie électrique, des modulateurs de lumière soient produits en utilisant ces couches de carbone, à moins que ce soit en mettant à profit les autres matériaux pouvant former aussi des monocouches (phosphore, dichalcogénures...) plus stables et/ou ayant une chimie plus adaptée. Le graphène a aussi un avantage non formulé : sa composition pure et simple (C) est un gage de fiabilité par rapport aux compositions complexes des matériaux utilisés en photonique. Néanmoins, les recherches sur le graphène ont conduit à un regain d'attention sur d'autres composés lamellaires aux formules plus complexes.

- [1] Penicaud A., Delhaes P., Les phases moléculaires du carbone : des fullerènes au ruban de graphène, *L'Act. Chim.*, **2009**, 336, p. 36.
- [2] Flahaut E., Les multiples facettes des nanomatériaux carbonés : de la chimie aux applications biomédicales, *L'Act. Chim.*, **2017**, 417, p. 28.
- [3] Avouris P., Dimitrakopoulos C., Graphene: synthesis and applications, *Mat. Today*, **2012**, 15, p. 86.
- [4] Paillet M., Parret R., Sauvajol J.L., Colomban P., Raman study of graphene and related 2D materials: a special issue dedicated to Mildred Dresselhaus, *J. Raman Spectrosc.*, **2018**, 49, p. 1 ([https://onlinelibrary.wiley.com/toc/10.1002/\(ISSN\)1097-4555/free-sample](https://onlinelibrary.wiley.com/toc/10.1002/(ISSN)1097-4555/free-sample)).
- [5] Castro Neto A.H., Guinea F., Peres N.M.R., Novoselov K.S., Geim A.K., The electronic properties of graphene, *Rev. Mod. Phys.*, **2009**, 81, p. 109, [www.condmat.physics.manchester.ac.uk/pdf/mesoscopic/publications/graphene/RMP\\_2009.pdf](http://www.condmat.physics.manchester.ac.uk/pdf/mesoscopic/publications/graphene/RMP_2009.pdf)
- [6] Berger C., Taleb-Ibrahimi A., Le graphène épitaxié : un cas d'école de graphène isolé, *L'Act. Chim.*, **2011**, 356-357, p. 116.
- [7] Huguin S., Du graphène comme s'il en neigeait, **2018**, [www.techniques-ingenieur.fr/actualite/articles/du-graphene-comme-sil-en-neigeait-59794](http://www.techniques-ingenieur.fr/actualite/articles/du-graphene-comme-sil-en-neigeait-59794).
- [8] Ravikumar S., Scott K., Freestanding sulfonated graphene oxide paper: a new polymer electrolyte for polymer electrolyte fuel cells, *Chem. Comm.*, **2012**, 48, p. 5584.
- [9] Karim M.R. et al., Graphene oxide nanosheet with high proton conductivity, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, p. 8097.

Cette fiche a été réalisée par **Philippe COLOMBAN**, directeur de recherche émérite au CNRS, Laboratoire MONARIS (UMR 8233), Sorbonne Université, Paris ([philippe.colomban@sorbonne-universite.fr](mailto:philippe.colomban@sorbonne-universite.fr)).

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

## Les synthons biosourcés porteurs d'innovations dans le domaine des polymères

Par définition, les polymères biosourcés sont des polymères partiellement ou totalement obtenus à partir de dérivés issus de la biomasse. Le secteur connaît actuellement un fort développement avec des croissances s'écrivant à deux chiffres et une production mondiale estimée à deux millions de tonnes par an. C'est un domaine dans lequel la recherche et développement se rejoignent pour un futur plus respectueux de l'environnement, dans une approche de développement durable et de chimie verte. Les notions de base, structures chimiques, avantages et applications de ces polymères dits « verts » ou « renouvelables » ont été en partie décrits précédemment dans *L'Actualité Chimique* [1-2].

Comme pour les polymères d'origine fossile, la notion de synthon (brique moléculaire de base, « building block » en anglais) est fondamentale dans les schémas d'élaboration des polymères biosourcés. Il est cependant à noter que dans le biosourcé, il existe une multitude de ressources différentes, qui se cachent sous le terme générique de biomasse, issues des différents types de végétaux, animaux, champignons...

À l'analogie des raffineries conventionnelles qui traitent de ressources fossiles (pétrole, gaz...) et produisent des synthons ou molécules de base, comme des briques de Lego®, tels que les BTX (benzène, toluène, xylène), il existe des bioraffineries où l'on retrouve en entrée diverses biomasses qui sont transformées par voies physiques, chimiques et/ou biochimiques. Ces biomasses sont souvent spécifiques et issues, par exemple, de la culture de plantes annuelles (blé, maïs, colza...) ou de l'exploitation du bois, associée ou non à des unités de papeterie. Afin d'avoir des entités industrielles économiquement équilibrées, l'ensemble des coproduits récupérés est valorisé vers des secteurs tels que l'énergie, la chimie, les matériaux et l'alimentation humaine et animale. On produit donc à la fois des composés en larges volumes, souvent à faible valeur ajoutée, et d'autres plus rares à plus haute valeur ajoutée.

### Les synthons porteurs d'enjeux stratégiques

Au niveau des États, le développement de la production de synthons biosourcés s'inscrit dans une approche stratégique et économique en relation avec les agricultures et les agro-industries nationales. Ceci explique, par exemple, que le département de l'énergie des États-Unis (DoE) a sélectionné dès 2004 une douzaine de synthons biosourcés stratégiques et plateformes pour l'économie du pays (*figure 1*) [3]. Ces molécules portent pour la plupart des groupements réactifs tels qu'une double liaison, des fonctions hydroxyle ou acide carboxylique, ce qui va permettre, par transformation chimique ou biochimique (biotechnologie blanche), d'ouvrir de grands domaines applicatifs vers les solvants, les additifs, les matériaux... L'idée de ce rapport était de stimuler la production de ces molécules biosourcées sur le sol américain, dans des bioraffineries locales, pour fournir l'industrie en substitution ou complément aux molécules issues de ressources fossiles. Certains auteurs de ce rapport ont plus récemment fait évoluer la liste en la complétant et en intégrant d'autres molécules stratégiques telles que l'éthanol [4]. Comme le montre l'exemple brésilien, cette molécule relativement commune est hautement stratégique pour la chimie. En effet, on peut par exemple, par déshydratation de l'éthanol, obtenir de l'éthylène, qui permet ensuite de produire communément du polyéthylène biosourcé dans des unités de production conventionnelles, à l'exemple du procédé développé par Braskem. Au-delà de leur utilisation en tant que monomères, les synthons sont aussi souvent des molécules plateformes,

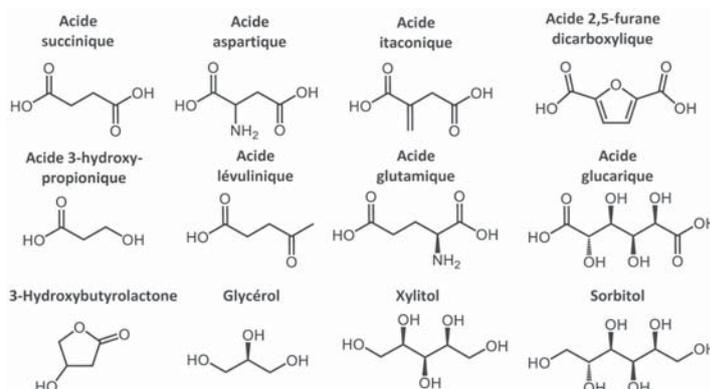
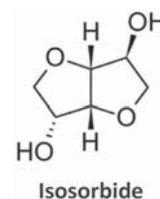


Figure 1 - Structures chimiques des principaux synthons biosourcés (top 12) sélectionnés par le DoE américain en 2004.

à partir desquelles on va pouvoir synthétiser d'autres nouvelles molécules par voie chimique ou biochimique [4].

On a ainsi vu assez récemment apparaître sur le marché de « nouveaux » synthons largement disponibles tels que l'isosorbide, produit industriellement par Roquette Frères (France) à partir de sorbitol, lui-même obtenu industriellement à partir d'amidon, ou des dérivés furaniques qui permettent d'envisager la production d'un substitut au PET totalement biosourcé, avec la production de poly(éthylène uranoate) (PEF) à partir d'acide 2,5-furane dicarboxylique obtenu à partir de cellulose ou d'hémicellulose. Ces nouveaux synthons biosourcés permettent notamment de synthétiser de nouvelles architectures macromoléculaires et d'offrir, comme le montre le cas du PEF, de nouveaux polymères avec des propriétés spécifiques, en ouvrant de nouveaux marchés.



### Association Biotech-Chem

Au-delà des demandes du marché et des attentes sociétales en faveur de l'environnement, le développement et l'innovation dans le domaine des synthons et des polymères biosourcés est catalysé par l'association entre les domaines de la chimie (Chem) et des biotechnologies (Biotech). En contraste, et pour faire simple, la synthèse de polymères fossiles est grandement figée sur une base de chimie organique, même si celle-ci s'ouvre de plus en plus aux principes d'une chimie verte et à de nouvelles catalyses. Dans le cas des polymères biosourcés, l'association naturelle et initiale entre chimie et biotechnologie ouvre de très larges horizons. Cette association est actuellement favorisée par la forte croissance et le développement des biotechs, avec également l'essor de disciplines connexes relativement jeunes telles que la biologie synthétique qui permet, par exemple, de modifier des microorganismes afin de leur faire produire des molécules « à façon » en fonction de la source de carbone [5].

Les enzymes sont impliquées dans de nombreuses voies et aspects de synthèse. Par exemple, dans le cas de la polymérisation par voie enzymatique, des enzymes telles que des lipases sont utilisées en remplacement de catalyseurs conventionnels [5]. Au-delà de la catalyse, les microorganismes (bactéries, champignons...) ou les enzymes seules sont impliqués soit directement dans la bioproduction de polymères tels que les polymères bactériens (ex. : les polyhydroxycanoates),

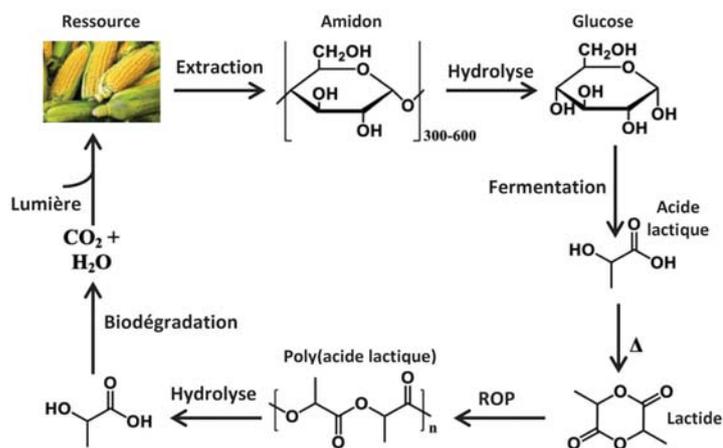


Figure 2 - Schéma du cycle de vie et de la synthèse du PLA [6].

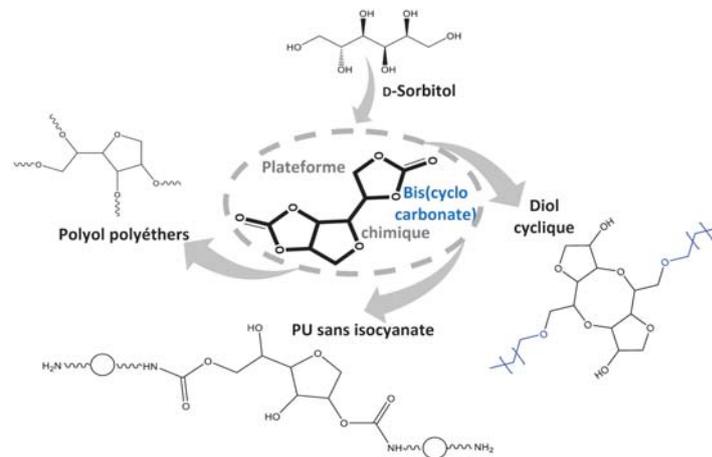


Figure 3 - Caractère plateforme et polyvalent du bis(cyclocarbonate) synthétisé à partir de sorbitol.

soit dans la biosynthèse de synthons (ex. : fermentation lactique de sucres pour la production d'acide lactique). Le cas de la synthèse de l'acide polylactique (PLA), un polyester produit industriellement à des dizaines de milliers de tonnes par an, est un bel exemple d'association Biotech-Chem. En effet, comme on l'a vu, la synthèse d'acide lactique est réalisée par fermentation, généralement en plusieurs étapes en partant, par exemple, d'amidon (figure 2). Les étapes suivantes de synthèse relèvent d'une chimie relativement conventionnelle. Industriellement, à partir de l'acide lactique biosynthétisé, on passe au lactide qui est ensuite polymérisé chimiquement par ouverture du cycle (ROP), ce qui permet d'obtenir des PLA de structures relativement contrôlées et aux masses molaires importantes (figure 2). Le PLA peut ensuite s'hydrolyser, par exemple dans un compost, pour être biodégradé par des microorganismes. Cet ensemble s'inscrit dans un cycle de développement durable avec une « réincarnation » du carbone. On parle aussi d'une approche allant « du berceau au berceau » (« cradle to cradle »).

De manière globale, à partir des différents synthons produits par fermentation, on peut actuellement développer de très nombreux polymères avec de nouvelles architectures. Les principaux synthons largement disponibles sont des diols (ex. éthanediol, propanediol, butanediol, isosorbide), des acides dicarboxyliques (ex. acides oxalique, malonique, succinique, glutarique, fumarique, itaconique, adipique, furane-dicarboxylique ou sébacique), des hydroxyacides (ex. acide lactique, hydroxypropionique ou malique) et des diamines (ex. éthylènediamine, putrescine ou cadavérine) [5]. Les polymères biosourcés correspondants (polyesters, polyamides, polyéthers, polycarbonates, polyuréthanes...) sont synthétisés principalement par polycondensation, ROP ou polyaddition en utilisant les groupes réactifs portés par ces briques élémentaires. Dans une approche encore plus orientée vers la chimie verte, on peut aussi combiner polymérisation par catalyse enzymatique et utilisation de ces synthons produits par Biotech [6].

## Les synthons biosourcés porteurs d'innovations

Comme le montre l'exemple récent de l'isosorbide, les synthons biosourcés sont sources de nombreuses innovations. En effet, à partir d'isosorbide et hors du domaine de la synthèse de polymères, on peut aussi synthétiser de « nouveaux » solvants verts et des additifs, par exemple pour la plastification du PVC, en remplacement des traditionnels et décriés phtalates.

Récemment, une étude réalisée entre l'Université de Strasbourg (ICPEES, UMR CNRS 7515), Soprema et Tereos (deux groupes internationaux) a permis l'élaboration d'une nouvelle molécule plateforme

biosourcée : un bis(cyclocarbonate) (figure 3) [7]. Celui-ci a été synthétisé avec succès à partir de D-sorbitol dans un procédé respectueux de l'environnement, utilisant comme réactif le carbonate de diméthyle, et ceci sans catalyseur, sans solvant et à température modérée (150 °C), en accord avec les principes de la chimie verte [7]. Cette remarquable molécule pourrait concurrencer d'autres molécules plateforme polycycliques, comme l'isosorbide. Le caractère polyvalent de ce synthon a été largement démontré (figure 3) en synthétisant différents composés chimiques tels que des polyols courts et longs, ou de nouveaux polyuréthanes (PU) sans utilisation d'isocyanate, un composé toxique classé comme carcinogène [7]. Ces polyuréthanes, ou plus exactement ces polyhydroxyuréthanes (PHU), ont été synthétisés par réaction du bis(cyclocarbonate) avec des polyamines obtenues par modification chimique de dimères d'acide gras (dimérisation réalisée par une réaction du type Diels-Alder entre deux acides gras insaturés obtenus par hydrolyse de triglycérides). Par ailleurs, deux bis(cyclocarbonate)s ont été couplés pour obtenir de nouveaux diols cycliques à chaînes latérales pendantes. Des polyéther-polyols ont également été obtenus par ROP (figure 3). Ces différentes modifications et synthèses mettent en évidence la polyvalence de ce synthon et ont démontré son fort potentiel. Ce synthon biosourcé peut être considéré comme une molécule plateforme innovante et ouvre la voie à différentes architectures chimiques originales et biosourcées.

Cet exemple récent illustre parfaitement le caractère porteur d'innovation de ces « nouvelles » molécules issues de la biomasse.

[1] Avérous L., *Polymères biodégradables et biosourcés : des matériaux pour un futur durable*, *L'Act. Chim.*, **2013**, 375-376, p. 83.

[2] Avérous L., Caillol S., Cramail H., *Polymères biosourcés : principaux enjeux et perspectives*, *L'Act. Chim.*, **2017**, 422-423, p. 68.

[3] Werpy T.A., White J.F., *Top value added chemicals from biomass: I. Results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas*, Pacific Northwest National Laboratory (PNNL), Richland, WA (E.-U.), **2004**.

[4] Bozell J.J., Petersen G.R., *Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates: the US Department of Energy's "Top 10" revisited*, *Green Chem.*, **2010**, 12, p. 539.

[5] Wierckx N. *et al.*, *Plastic waste as a novel substrate for industrial biotechnology*, *Microb. Biotechnol.*, **2015**, 8, p. 900.

[6] Debuissy T., Pollet E., Avérous L., *Biotic and abiotic synthesis of renewable aliphatic polyesters from short building blocks obtained from biotechnology*, *ChemSusChem*, **2018**, 11, p. 3836.

[7] Furtwengler P., Avérous L., *From D-sorbitol to five-membered bis(cyclo-carbonate) as a platform molecule for the synthesis of different original biobased chemicals and polymers*, *Sci. Rep.*, **2018**, 8, ID N°9134.

Cette fiche a été réalisée par **Luc AVÉROUS**, professeur à l'ECPM - Université de Strasbourg, BioTeam/ICPEES (UMR CNRS 7515) (luc.averous@unistra.fr).

Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par un comité éditorial mené par Jean-Pierre Foulon (jpfoulon@wanadoo.fr). Elles sont regroupées et en téléchargement libre sur [www.lactualitechimique.org/spip.php?rubrique11](http://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*	
	France	DROM-COM / Zone 1**	Zone 2**	France / Étranger	
Particuliers	<input type="checkbox"/> 105 €	<input type="checkbox"/> 145 €	<input type="checkbox"/> 160 €	<input type="checkbox"/> 55 €	
Lycées	<input type="checkbox"/> 120 €	<input type="checkbox"/> 160 €	<input type="checkbox"/> 175 €	<input type="checkbox"/> 70 €	
Institutions	<input type="checkbox"/> 205 €	<input type="checkbox"/> 245 €	<input type="checkbox"/> 260 €	<input type="checkbox"/> 155 €	

\* Courriel obligatoire \*\* Zone 1 : Union européenne et Suisse ; Zone 2 : reste du monde.

## Complétez votre collection

Les sommaires de tous les numéros peuvent être consultés sur notre site [www.lactualitechimique.org](http://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<sub>2</sub>, 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 €



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

Dernières parutions :

- Chimie et biologie de synthèse - Les applications (janv. 2019) : 25 €
- 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 €



À commander  
chez votre libraire  
ou directement sur  
[laboutique.edpsciences.fr](http://laboutique.edpsciences.fr)

## Bon de commande

Nom ..... Prénom .....

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

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

Tél ..... Courriel .....

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

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

**Mode de règlement**

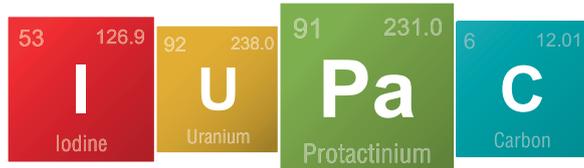
- sur facturation (joindre obligatoirement le bon de commande)
- par chèque bancaire ou postal libellé à l'ordre de la SCF  souhaite recevoir une facture acquittée
- par virement bancaire ou postal  
France Société Générale Paris Seine Amont, 03081/00037265820/87 CCP Paris 30041 Compte 070786U020/90  
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](mailto:abonnement@lactualitechimique.org) - [www.lactualitechimique.org](http://www.lactualitechimique.org)

*Under the High Patronage of  
Mr Emmanuel MACRON  
President of the French Republic*



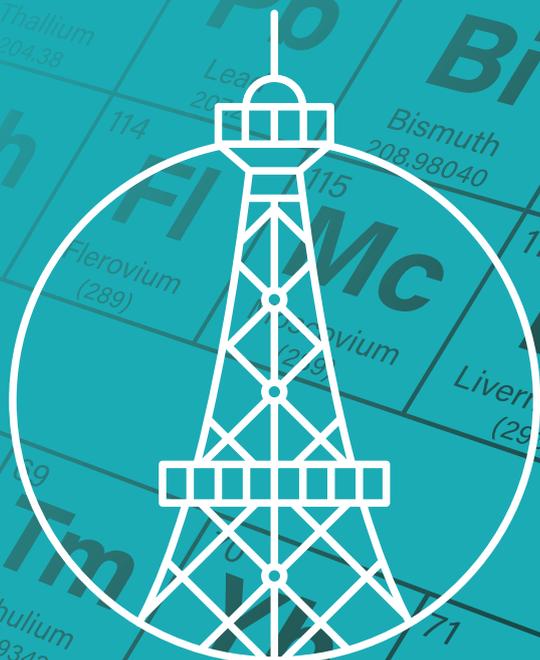
PARIS, FRANCE

50<sup>th</sup> General Assembly  
& 47<sup>th</sup> IUPAC World  
Chemistry Congress

« Frontiers in Chemistry:  
Let's create our Future!  
100 years with IUPAC »

**JULY  
5-12  
2019**

IUPAC will celebrate its Centenary  
holding its General Assembly  
and World Congress in Paris,  
France, along with dedicated  
sessions and events.



**I U P A C**

IUPAC CENTENARY CELEBRATION

**IUPAC PARIS 2019**

[www.iupac2019.org](http://www.iupac2019.org)